

dreiwertige in Lösung bleibt. Unter diesen Bedingungen wird Plutonium(VI) weder aus neutraler noch aus saurer Lösung mitgenommen. Das neue Reagens ist somit gut geeignet, um bestimmte Wertigkeitsstufen des Plutoniums voneinander abzutrennen. Außerdem gelingt es, bei Fällung aus schwach sauren Lösungen eine Abtrennung des in vierwertiger Form vorliegenden Plutoniums vom Uran vorzunehmen. In bezug auf Geschwindigkeit und Vollständigkeit der Ausfällung erweist sich dabei die p-Brommandelsäure der D,L-Mandelsäure überlegen.

Herrn Prof. Dr. W. HERR danke ich für wertvolle Ratschläge und sein stetes Interesse an der Untersuchung. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Bundesministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft sei für die Überlassung von Geräten gedankt.

Literatur

¹ FEIGL, F.: Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions, Academic Press, Inc., New York, N. Y. 1949, S. 213–215. — ² HARVEY, B. G., H. G. HEAL, A. G. MADDOCK u. E. L. ROWLEY: J. chem. Soc. (London) 1947, 1020; vgl. diese Z. 129, 88 (1949). — ³ KAPOOR, R. N., u. R. C. MEHROTRA: J. Amer. chem. Soc. 80, 3569 (1958). — ⁴ KUMINS, CH. A.: Analyt. Chemistry 19, 376 (1947). — ⁵ LEADER, G. R.: U.S.-Report ANL-WMM-125 (1945). — ⁶ OESPER, R. E., u. J. J. KLINGENBERG: Analyt. Chemistry 21, 1509 (1949); vgl. diese Z. 131, 446 (1950). — ⁷ WEAVER, B.: Analyt. Chemistry 26, 476 (1954); vgl. diese Z. 146, 362 (1955).

Dr. E. MERZ, Mainz, Saarstr. 23

Aus dem Laboratorium für Analytische Chemie der Universität Amsterdam
(Holland)

Die Anwendung von Kaliummanganat in der quantitativen Analyse

II. Die Bestimmung von Arsen (III) und Tellur (IV)*

Von

G. DEN BOEF, J. DEN BOEF-NUGTEREN und B. VAN LAAR

(Eingegangen am 13. November 1958)

Zu den Stoffen, die *Permanganat* in alkalischer Lösung zu Mangan-dioxyd reduzieren, gehören Verbindungen von As^{III} und Te^{IV}. Unter gewissen Bedingungen ist es ISSA u. Mitarb.^{2,3,4,5} auf Grund dieser Reaktionen gelungen As^{III} und Te^{IV} quantitativ zu bestimmen. In dieser Arbeit wollen wir zeigen, daß die Anwendung von *Manganat* bei diesen Bestimmungen größere Möglichkeiten bietet.

* I. Mitteilung: diese Z. 166, 257 (1959).

Experimenteller Teil

I. Herstellung der Kaliummanganatlösungen

Für die Herstellung einer 0,01 m Manganatlösung wird als Lösungsmittel eine Lösung von 3 g Tellursäure (Analar H_2TeO_4) in 1 l 2 m Natronlauge benutzt. 2 g K_2MnO_4 (Darstellung vgl.¹), werden in 100 ml dieser Lauge gelöst. Zur Entfernung des im Präparat immer in sehr geringen Mengen vorhandenen MnO_2 wird die Lösung zentrifugiert und darauf in einem Kolben mit 2 m Lauge zu 1 l aufgefüllt.

Die Tellursäure hält das durch Zersetzung des Manganats gebildete vierwertige Mangan in Lösung; mit Tellursäure versetzte 0,01 m und 0,001 m Kaliummanganatlösungen in 0,5 m bis 4 m NaOH oder KOH bleiben viele Monate ganz klar, obschon sich während dieser Zeit die Lösungen in 0,5 m Lauge durch Zersetzung des größten Teiles des Manganats in sieben- und vierwertiges Mn violett färben. Für die Analysen ist diese Zersetzung bedeutungslos.

II. Gehaltsbestimmung von Manganatlösungen

Den Gehalt von Manganatlösungen kann man auf zwei grundsätzlich verschiedene Weisen bestimmen:

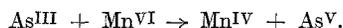
a) Mittels Reduktion des Manganats zu Mn^{II} mit KJ in saurer Lösung und Bestimmung des Jods mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung.

b) Mittels Reduktion des Manganats zu Mn^{IV} durch direkte volumetrische Bestimmung mit einer Lösung von As_2O_3 in Lauge.

Beide Methoden liefern sehr scharfe Endpunkte und sind leicht durchzuführen. Für die jodometrische Bestimmung verwenden wir die übliche Arbeitsweise.

Für die Analyse in alkalischer Lösung mit As^{III} haben wir folgende Arbeitsvorschrift ausgearbeitet.

25 ml 0,01 m Manganatlösung werden in einem 250 ml-Becher mit 2 m Lauge bis zu einem Volumen von ungefähr 100 ml versetzt. Darauf werden 100 mg H_2TeO_4 zugesetzt, um das sich während der Bestimmung bildende Mn^{IV} in Lösung zu halten. Man taucht das Ende einer mit der 1 m Kalomelektrode verbundenen KCl-Agar-Salzbrücke sowie die Platinindicatorelektrode in die Lösung ein und titriert unter magnetischem Rühren mit einer Lösung von 0,005 m As_2O_3 in 2 m Natronlauge. Der Potentialsprung beim Endpunkt dieser Bestimmung beträgt 150 mV je 0,1 ml 0,005 m As_2O_3 -Lösung; die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



Die ganze Bestimmung ist in 15 min durchzuführen. Die Einstellung der Spannung an der Indicatorelektrode geht auch in der Nähe des Endpunktes sehr schnell vor sich. Die Lösung ist nach der Bestimmung noch immer ganz klar. Führt man die Bestimmung ohne Zusatz von H_2TeO_4 durch, dann treten in der Nähe des Äquivalenzpunktes Unregelmäßigkeiten bei der Potentialeinstellung auf, die genaue Bestimmungen unmöglich machen.

Weil alkalische As^{III} -Lösungen ziemlich leicht vom Luftsauerstoff oxydiert werden, ist es zu empfehlen, die Lauge, in der das As_2O_3 gelöst wird, vorher mit Stickstoff sauerstofffrei zu machen.

Die Reproduzierbarkeit dieser Gehaltsbestimmungen mit As^{III} -Lösungen ist sehr gut. Die Streuung bei mehreren Gehaltsbestimmungen beträgt beinahe niemals mehr als 0,1%.

In Tab. 1 sind die Resultate der beiden Bestimmungsweisen für drei Manganatlösungen wiedergegeben.

Aus Tab. 1 geht hervor, daß die jodometrische Bestimmung höhere Resultate gibt. Sie sind dadurch zu erklären, daß Manganatlösungen

Tabelle 1

Verwendete Lauge	Gehaltsbestimmung	
	mit As ^{III}	Jodometrisch
1 m KOH	0,00986	0,00993
2 m NaOH	0,01000	0,01008
2 m NaOH	0,00995	0,00997

Tabelle 2

Laugen- konzentration	Zeitraum seit Herstellung der Manganatlösung Tage	Mangangehalt m
0,5 m NaOH	0	0,00992
	5	0,00991
	11	0,00990
2,0 m NaOH	0	0,00996
	43	0,00976
1,0 m KOH	0	0,00988
	73	0,00985
2,0 m KOH	0	0,00994
	100	0,00982
4,0 m KOH	0	0,00991
	88	0,00970
2,0 m NaOH	0	0,001015
	53	0,000845
	143	0,000749

langsam aktiven Sauerstoff verlieren, entweder durch direkte Reduktion zu Mn^{IV} oder über die Zersetzung in Mn^{IV} und Permanganat. Das gelöste vierwertige Mangan wird bei der jodometrischen Bestimmung mit erfaßt, bei der anderen Bestimmung aber nicht.

Da schon bei der Herstellung von Manganatlösungen offenbar kleine Sauerstoffverluste auftreten, kann zur Gehaltsbestimmung der Manganatlösungen die für Bestimmungen in alkalischer Lösung dienen müssen, nur die Methode mit As^{III} anwendet werden.

Wie langsam der Sauerstoffverlust nach der Herstellung der Lösungen vor sich geht wird im folgenden gezeigt.

III. Haltbarkeit der Manganatlösungen

In Tab. 2 ist die Abnahme des Gehalts an Manganat (richtiger an Wirkungswert) für mehrere Lösungen wiedergegeben. Es handelt sich hier in einigen Fällen um einen scheinbaren Gehalt, nämlich die Molarität, die man bei der Gehaltsbestimmung findet. Die Lösungen in 0,5 m NaOH und in 1 m KOH färben sich nämlich nach einigen Tagen blaugrün und zuletzt sogar violett, ohne daß MnO₂ ausfällt oder nennenswerte Sauerstoffverluste auftreten.

Aus der Tab. 2 geht hervor, daß die Gehaltsverminderung nur im Falle der letzten Lösung, einer 0,001 m Manganatlösung, so bedeutend ist, daß bei Gebrauch für die Analyse eine tägliche Gehaltsbestimmung notwendig ist.

IV. Bestimmung von Arsen(III) mit Kaliummanganat

Obwohl die Streuung bei wiederholten Manganatgehaltsbestimmungen in KOH-Lösungen etwas größer ist als in NaOH-Lösungen, wird sie niemals größer als 0,3%.

Es ist nach der gegebenen Arbeitsvorschrift deshalb möglich, mit einer großen Genauigkeit (0,1—0,3% für eine Einzelbestimmung) den Gehalt von As^{III}-Lösungen von 0,01—0,001 m in 0,5—4,0 m Lauge durch einen direkten Vergleich mit einer As^{III}-Lösung von bekanntem Gehalt zu bestimmen. Man kann diese Konzentrationsgebiete noch erweitern, wenn man in KOH-Lösung arbeitet. Für Natronlauge ist etwa

0,02 m die obere Grenze infolge der beschränkten Löslichkeit von H₂TeO₄ in NaOH-Lösung.

Die umgekehrte Bestimmung von As^{III} durch Zusatz von Manganatlösung aus der Bürette ist unmöglich, da man für die As^{III}-Lösungen bis 10% zu niedrige Werte findet. Diese großen Fehler werden verursacht durch teilweise weitere Reduktion des gebildeten vierwertigen Mangans zu Mn^{III}.

Auch wenn man einer As^{III}-Lösung einen Überschuß Manganat zusetzt und den Überschuß mit einer bekannten As^{III}-Lösung bestimmt, findet man einen zu niedrigen As^{III}-Gehalt. Die Fehler betragen dann aber nur etwa 1%.

V. Bestimmung von Tellur(IV) mit Kaliummanganat

Die Te^{IV}-Lösungen wurden durch Lösen von K₂TeO₃ (B.D.H. mindestens 97%) in Lauge oder Wasser hergestellt. Eine Bestimmung des Te^{IV}-Gehalts wurde nach LENHER u. WAKEFIELD⁶ durchgeführt (potentiometrische Titration in saurer Lösung mit K₂Cr₂O₇-Lösung; weitere Bestimmung des K₂Cr₂O₇-Überschusses mit Mohrschem Salz). Der Te^{IV}-Gehalt änderte sich im Verlauf von einigen Wochen nicht merkbar.

Die Gehaltsbestimmung einer 0,01 m Te^{IV}-Lösung gegen eine Manganatlösung kann auf dieselbe Weise durchgeführt werden wie die Gehaltsbestimmung der As^{III}-Lösung.

Die 0,01 m Te^{IV}-Lösung wird der Manganatlösung nach Zusatz von 100 mg H₂TeO₄ aus einer Bürette zugesetzt und der Endpunkt der Titration potentiometrisch festgestellt. Der Potentialsprung beim Endpunkt beträgt 60 mV je 0,1 ml Te^{IV}-Lösung.

Tabelle 3

Molarität der Manganatlösung	Volumen zugesetzte Manganatlösung ml	Berechnete Molarität Te ^{IV} -Lösung
0,01001	25,77	0,00971
	25,80	0,00970
	25,78	0,00971
0,00995	25,61	0,00971
	25,63	0,00970
	25,64	0,00970
0,00985	25,38	0,00970
	25,39	0,00970

In Tab. 3 sind Untersuchungen einer Te^{IV} -Lösung zusammengestellt, deren Gehalt sehr genau nach LENHER u. WAKEFIELD festgestellt worden war; er betrug 0,00970 m (Fehler maximal 0,1%). Die neuen Versuche wurden mit drei verschiedenen Manganatlösungen in 2 m Natronlauge durchgeführt. Die Molarität der Manganatlösungen wurde mit As^{III} bestimmt (Fehler maximal 0,1%).

Aus der Tab. 3 geht sehr gut die große Genauigkeit der Bestimmungen hervor.

Auch für andere Laugekonzentrationen zwischen 0,5 und 4,0 m und andere Manganat- und Te^{IV} -Konzentrationen können genaue Bestimmungen durchgeführt werden. Außerdem arbeitet die Manganatmethode mehrmals schneller als die Arbeitsweise nach LENHER u. WAKEFIELD.

Umgekehrte Titrationsen mit Manganatlösungen in der Bürette bringen hier Fehler von ungefähr 2% mit sich.

Zusammenfassung

Lösungen von As^{III} und Te^{IV} bis zu 0,001 m können in 0,5—4,0 m Natron- oder Kalilauge sehr genau (bis auf einige Zehntel Prozente) potentiometrisch bestimmt werden.

Manganat wird dabei zu Mn^{IV} reduziert. Durch Zusatz von Tellursäure vor Anfang der Bestimmung bleibt das Mn^{IV} in Lösung.

Literatur

¹ DEN BOEF, G., H. J. VAN DER BEEK u. T. BRAAF: *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **77**, 1064 (1958). — ² ISSA, I. M., u. S. A. AWAD: *Analyst* **78**, 487 (1953); vgl. diese Z. **145**, 221 (1955). — ³ ISSA, I. M., u. I. M. EL SHERIF: *Anal. chim. Acta* (Amsterdam) **14**, 300 (1956); vgl. diese Z. **154**, 364 (1957). — ⁴ ISSA, I. M., u. I. M. EL SHERIF: *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **75**, 447 (1956); vgl. diese Z. **154**, 364 (1957). — ⁵ ISSA, I. M., R. M. ISSA u. A. A. ABDUL AZIM: *Anal. chim. Acta* (Amsterdam) **11**, 512 (1954); vgl. diese Z. **147**, 133 (1955). — ⁶ LENHER, V., u. H. F. WAKEFIELD: *J. Amer. chem. Soc.* **45**, 1423 (1923); vgl. diese Z. **70**, 145 (1927).

Dr. G. DEN BOEF, Laboratorium voor Analytische Scheikunde,
Nieuwe Achtergracht 125, Amsterdam (Holland)