

180. Karl Gleu*) und Walter Katthän: Die Bildung von Perjodat durch induzierte Oxydation

[Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Frankfurt/Main]

(Eingegangen am 19. Mai 1953)

Im Gegensatz zu der bekannten quantitativen Oxydation $\text{Mn}^{\text{II}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{VII}}$ durch Perjodat zeigte R. Lang 1923, daß auch umgekehrt unter geeigneten Bedingungen Jodat durch Permanganat fast quantitativ zu Perjodat oxydierbar ist. Die Nachprüfung hat ergeben, daß eine induzierte Reaktion vorliegt mit Permanganat als Akteur, Nitrit als Induktor und Jodat als Acceptor. Unter Anwendung einer neuen Perjodat-Titration mit Jodat-Endpunkt oder mit Hilfe einer photometrischen Methode wurde der maximale Induktionsfaktor $F_{\text{max}} = \frac{2}{3}$ ermittelt. Daraus ergibt sich Mn^{IV} als Induktionsträger und $\text{MnO}_2^{\ominus} + \text{NO} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{NO}_3^{\ominus}$ als wahrscheinlichste Form der induzierenden Reaktion.

Im Jahre 1923 hat R. Lang¹⁾ folgende Beobachtung gemacht: Versetzt man bei Zimmertemperatur in saurer Lösung Jodat mit einem Überschuß an Permanganat, reduziert dann das noch vorhandene Permanganat mit Nitrit und zerstört das restliche Nitrit mit Harnstoff, so findet man durch jodometrische Titration, daß das Jodat fast quantitativ zu Perjodat oxydiert worden ist. R. Lang glaubte, daß die Oxydation des Jodats zu Perjodat durch die Einwirkung des Permanganats erfolgt. Das Nitrit dient seiner Auffassung nach nur dazu, das überschüssige Permanganat zu zerstören, damit die jodometrische Perjodat-Bestimmung möglich wird.

Nun ist seit langem die vielfach analytisch ausgenutzte Tatsache bekannt, daß umgekehrt Perjodat $\text{Mn}(\text{II})$ -Salze in saurer, heißer Lösung quantitativ zu Permanganat oxydiert als Zeichen dafür, daß wenigstens in der Hitze Perjodat das stärkere Oxydationsmittel im Vergleich zu Permanganat darstellt und demgemäß nicht durch direkte Oxydation aus Jodat mit Permanganat in saurer Lösung entstehen kann. Die Annahme von R. Lang, daß im Falle der Permanganat-Bildung intermediär aus Perjodat entstehendes Ozon wirksam ist, kann die thermodynamische Schwierigkeit hinsichtlich der Umkehrung der Reaktionsrichtung nicht beseitigen.

I. Die Titration von Perjodat neben Jodat

Bei unseren Versuchen handelte es sich darum, Perjodat neben gegebenenfalls großen Überschüssen an Jodat titrimetrisch zu bestimmen. Für diesen Zweck ist das gewöhnliche jodometrische Verfahren wenig geeignet, da das gesamte Jodat mittitriert wird, so daß der Perjodat-Gehalt als verhältnismäßig kleine Differenz zweier großer Zahlen erscheint. Deshalb wurde zunächst ein neues oxydimetrisches Verfahren zur Titration von Perjodat entwickelt, das auf dem Übergang von Perjodat zu Jodat beruht und das demgemäß neben beliebigen Mengen an schon vorhandenem Jodat brauchbar ist.

*) Herrn Prof. Weitz zum 70. Geburtstag gewidmet.

¹⁾ Z. anorg. allg. Chem. **130**, 141 [1923].

Bei diesem Verfahren wird Perjodat mit $n/10$ As_2O_3 in verdünnt schwefelsaurer Lösung titriert unter Anwendung von Ferroin als Indikator und einer Spur Ruthenium-Salz als Katalysator.

An sich wird Ferroin durch Perjodat in saurer Lösung nur sehr langsam oxydiert, dagegen erfolgt in Gegenwart einer Spur Ru-Salz, das als Rutheniumtetroxyd wirkt, der augenblickliche Farbumschlag des roten Ferroins zum hellblauen Ferriin (Osmiumtetroxyd ist für diesen Zweck nicht brauchbar, da das Oxydationsvermögen von OsO_4 nicht ausreicht.) Bei der Titration mit $n/10$ As_2O_3 (oder auch $n/10$ $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$) erfolgt die Reduktion des Perjodats zunächst nur bis zur Stufe des Jodats. Solange noch Perjodat vorhanden ist, bleibt der Redox-Indicator in der oxydierten hellblauen Stufe des Ferriins. Nach völliger Reduktion des Perjodats zu Jodat bewirkt dann der nächste Tropfen $n/10$ As_2O_3 den Farbumschlag des Indicators in die rote Ferroin-Stufe. Eine Reihe von Kontrollanalysen zeigte die Brauchbarkeit dieses Verfahrens zur Perjodat-Bestimmung für sich oder neben größeren Mengen an Jodat. Diese Methode empfiehlt sich auch bei der bekannten Verwendung von Perjodat zur Glykol-Spaltung, d.h. zur Bestimmung von Zuckern und verwandten Stoffen, wobei gleichfalls die Reduktion nur zur Jodat-Stufe vor sich geht, so daß der Perjodatverbrauch und damit der Zucker-Gehalt direkt und nicht als Differenz ermittelt werden kann.

Mit Hilfe dieser neuen Perjodat-Titration neben Jodat ließ sich die Langsche Reaktion bequem quantitativ untersuchen. Dabei stellte sich, wie zu erwarten war, die Richtigkeit der Versuchs-Befunde von Lang heraus, d.h. unter den angegebenen Bedingungen geht tatsächlich Jodat durch Permanganat fast quantitativ in Perjodat über; nur die Deutung der Reaktion bedarf einer Korrektur.

II. Beweis, daß Jodat durch Permanganat allein nicht oxydiert wird

Zunächst einmal ist in Anbetracht der thermodynamischen Sachlage klar, daß Jodat in saurer Lösung überhaupt nicht zu Perjodat durch Permanganat allein oxydiert werden kann. Der experimentelle Beweis dieser Tatsache durch chemische Verfahren zur Bestimmung des Permanganatsverbrauchs ist grundsätzlich Einwendungen ausgesetzt, da man auf chemischem Wege nicht entscheiden kann, ob eine gegebenenfalls im Ende festgestellte Oxydationswirkung des Permanganats auf Jodat direkt erfolgt ist oder erst im Verlaufe des chemischen Eingriffs am Permanganat vor sich ging. Deshalb mußte die Permanganat-Bestimmung auf physikalischem Wege ohne chemische Änderung des Permanganat-Moleküls vorgenommen werden, was in diesem Falle leicht durch Photometrierung möglich ist.

Es wurden demgemäß verdünnt schwefelsaure bzw. salpetersaure Jodat-Lösungen mit gegebenen Mengen Permanganat versetzt, deren Extinktion bei einer bestimmten Verdünnung vorher durch Eichung ermittelt war. Die mit Jodat versetzten Permanganat-Lösungen zeigten selbst nach stundenlangem Stehen bei Zimmertemperatur keine meßbare Änderung der Extinktion. Da-

durch ist bewiesen, daß Permanganat für sich auf Jodat in saurer Lösung in Übereinstimmung mit den thermodynamischen Erwartungen ohne Einwirkung ist.

III. Deutung der Perjodat-Bildung als induzierte Reaktion

Durch die Langschen und unsere eigenen Ergebnisse steht fest, daß nach Wegnahme des vermeintlichen Permanganat-Überschusses (in Wirklichkeit der gesamten zugesetzten Permanganatmenge) durch Zusatz von Nitrit Perjodat fast quantitativ vorliegt. Daraus folgt, daß dieses Perjodat erst beim Versetzen des Jodat-Permanganat-Gemisches mit Nitrit, d.h. beim Zusatz des Reduktionsmittels, im Sinne der „verkehrten Welt“ bei induzierten Reaktionen entstanden ist. Die Langsche Reaktion ist somit als eine der interessantesten induzierten Reaktionen erkannt. Bemerkenswert ist sie vor allem, weil in diesem Falle eine thermodynamisch unmögliche Reaktion (die Oxydation vom Jodat in saurer Lösung durch Permanganat) spielend leicht und augenblicklich unter mildesten Bedingungen (verdünnte Lösung bei Zimmertemperatur) durch Induktion zum Ablauf zu bringen ist.

Die zahlreichen bisher bekannten und genauer untersuchten induzierten Reaktionen sind im allgemeinen so gelagert, daß die auftretende Reaktion gehemmt ist, so daß die effektive Wirkung der Induktion einer Katalyse entspricht. Theoretisch ist klar, daß ein grundsätzlicher Unterschied zwischen Induktion und Katalyse besteht in dem Sinne, daß durch Katalyse nur eine an sich thermodynamisch mögliche Reaktion erfolgt, während durch Induktion auch eine Reaktion mit negativer Affinität ablaufen kann.

Leider liegt, soweit uns bekannt ist, das Normalpotential für das Redoxsystem $\text{JO}_4^\ominus/\text{JO}_3^\ominus$ noch nicht genau fest, so daß sich der Affinitätshub bei dieser Induktion vorläufig nicht zahlenmäßig angeben läßt. Aus diesem Grunde und auch sonst wäre es sehr wünschenswert, die Bildungsaffinität des Perjodat-Ions in Lösung genau zu kennen.

IV. Der Induktionsfaktor

Diese Induktion ist weiter besonders übersichtlich dadurch, daß ein zahlenmäßig eindeutiger maximaler Induktionsfaktor F_{max} experimentell zugänglich ist, woraus sich mit großer Sicherheit der Mechanismus der Reaktion ableiten läßt. MnO_4^\ominus ist Aktor, NO_2^\ominus Induktor, JO_3^\ominus Acceptor bei dieser Induktion. Der Induktionsfaktor ist definiert als Verhältnis von umgesetzten Acceptor-Äquivalenten zu Induktor-Äquivalenten:

$$F = \frac{A_{\text{JO}_3^\ominus}}{A_{\text{NO}_2^\ominus}}$$

Dieses Verhältnis wurde auf 2 unabhängigen Wegen experimentell bestimmt, nämlich photometrisch und titrimetrisch.

Zur photometrischen Bestimmung des Induktionsfaktors gibt man zu einem Jodat-Permanganat-Gemisch (hier und im folgenden immer in saurer

Lösung) mit bekanntem Permanganat-Gehalt und überschüss. Jodat eine gemessene Menge Nitrit im Unterschluß, so daß nach Ablauf der Reaktion noch Permanganat vorhanden ist. Das noch vorhandene Permanganat wird photometrisch bestimmt. Der Permanganat-Verbrauch ist gleich der Summe aus umgesetztem Jodat und Nitrit:

$$A_{\text{MnO}_4^\ominus} = A_{\text{JO}_3^\ominus} + A_{\text{NO}_2^\ominus} \text{ und damit: } F = \frac{A_{\text{JO}_3^\ominus}}{A_{\text{NO}_2^\ominus}} - \frac{A_{\text{MnO}_4^\ominus} - A_{\text{NO}_2^\ominus}}{A_{\text{NO}_2^\ominus}} = \frac{A_{\text{MnO}_4^\ominus}}{A_{\text{NO}_2^\ominus}} - 1$$

Zur titrimetrischen Bestimmung des Induktionsfaktors wird ein Jodat-Permanganat-Gemisch von bekanntem Permanganat-Gehalt und überschüss. Jodat mit nicht gemessenem Nitrit in geringem Überschuß versetzt, bis die Lösung völlig farblos und damit frei von Permanganat ist. Nach Zusatz von Harnstoff zur Zerstörung der restlichen Mengen an Nitrit titriert man das gebildete Perjodat nach dem oben erwähnten Verfahren. Jetzt sind die Akto-Äquivalente $A_{\text{MnO}_4^\ominus} = A_{\text{JO}_3^\ominus} + A_{\text{NO}_2^\ominus}$ und die Acceptor-Äquivalente $A_{\text{JO}_3^\ominus} = A_{\text{JO}_4^\ominus}$ bekannt, und damit wird der Induktionsfaktor $F = A_{\text{JO}_4^\ominus} / A_{\text{MnO}_4^\ominus} - A_{\text{JO}_4^\ominus}$.

Jodat liegt bei beiden Verfahren im Überschuß vor. Wenn man nun unter sonst gleichen Bedingungen die Jodatmenge immer mehr erhöht, so steigt zunächst der Induktionsfaktor und erreicht sehr bald einen Grenzwert F_{max} . Die zur praktischen Erreichung von F_{max} nötige Jodat-Menge beträgt dabei nur etwa das Doppelte bis Dreifache des in Reaktion getretenen Permanganats. Eine weitere Erhöhung der Jodat-Menge bewirkt praktisch keine Änderung des Induktionsfaktors.

Die so gefundenen Werte für F_{max} stellen noch keine genaue rationale Zahl dar, vielmehr bedürfen sie einer Korrektur. Es wurde schon erwähnt, daß die induzierte Jodat-Oxydation zu Perjodat nicht quantitativ, sondern nur „fast quantitativ“ verläuft, auch wenn die induzierende Reaktion Permanganat-Nitrit weit überwiegt. Diese Sachlage konnte leicht geklärt werden, als reines Perjodat denselben Bedingungen ausgesetzt wurde. Nitrit allein ist dabei völlig wirkungslos und reduziert das Perjodat nicht. Dagegen wird im Gemisch mit Permanganat durch Nitrit-Zusatz ein geringer Teil des Perjodats zu Jodat reduziert. Die induzierende Reaktion Permanganat-Nitrit wirkt also nicht nur oxydierend auf Jodat, sondern auch reduzierend auf Perjodat. Dabei ist aber die induzierte Reduktionswirkung dem Umfang nach nur ein geringer Bruchteil der induzierten Oxydationswirkung (etwa 10 %).

Zur genauen Ermittlung des Induktionsfaktors muß diese induzierte Reduktionswirkung berücksichtigt werden. Es wurde deshalb bei jeder F-Bestimmung ein zusätzlicher Versuch angestellt unter gleichen Bedingungen ohne Jodat, aber mit Perjodat an Stelle von Jodat, und zwar mit den gleichen Perjodat-Mengen, die bei der induzierten Oxydation entstehen.

Die so gefundenen reduzierten Perjodat-Äquivalente wurden den $A_{\text{JO}_4^\ominus}$ zugezählt. Aus diesen korrigierten $A_{\text{JO}_4^\ominus}$ folgt dann der zugehörige korrigierte Induktionsfaktor.

Als Ergebnis zahlreicher Bestimmungen dieser Art nach der photometrischen und titrimetrischen Methode ergab sich im Mittel für den korrigierten maximalen Induktionsfaktor:

$$F_{\max}^{\text{korr.}} = \frac{2}{3} \pm 5\%$$

V. Mn^{IV} als Induktionsträger

Dieser für eine induzierte Reaktion überraschend gut definierte rationale Zahlenwert des Induktionsfaktors zeigt, daß eine einheitliche Zwischenverbindung in bestimmter Oxydations-Stufe vorliegt. Die instabile Zwischenverbindung kann nach Lage der Dinge nur eine Zwischen-Oxydationsstufe des Mangans sein, die primär bei der Reduktion des Mn^{VII} durch NO_2^\ominus entsteht und die nun ihrerseits durch den Acceptor JO_3^\ominus zur stabilen Endstufe Mn^{II} reduziert wird.

Allgemein gilt für eine induzierte Reaktion dieses Typus mit den Bezeichnungen:

W_A = Anfangswertigkeit des Aktors,

W_Z = Wertigkeit der Zwischenstufe des Aktors,

W_E = Endwertigkeit des Aktors,

wegen $W_Z - W_E = \text{Acceptor-Äquivalente} = A_C$ } im Grenzfall maximaler
und $W_A - W_Z = \text{Induktor-Äquivalente} = A_B$ } Induktion

$$F_{\max} = \frac{A_C}{A_B} = \frac{W_Z - W_E}{W_A - W_Z}$$

oder aufgelöst nach der unbekanntem Wertigkeit der Zwischenstufe W_Z :

$$W_Z = \frac{F_{\max} \cdot W_A + W_E}{F_{\max} + 1}$$

Für unser System mit $W_A = 7$ (Oxydations-Stufe des Permanganats)

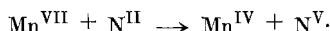
$W_E = 2$ (Oxydations-Stufe von Mn^{II})

und $F_{\max} = \frac{2}{3}$ wird $W_Z = 4$.

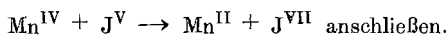
Es entsteht also primär 4wertiges Mangan bei der induzierenden Reaktion zwischen Permanganat und Nitrit. Dieses intermediäre 4wertige Mangan wirkt bei der gewöhnlichen Nitrit-Oxydation schnell weiter oxydierend auf Nitrit unter Übergang in Mn^{II} . Ist dagegen Jodat gleichzeitig zugegen, so wird schon bei verhältnismäßig kleinen Jodat-Konzentrationen praktisch das gesamte Mn^{IV} zur Oxydation des Jodats zu Perjodat verbraucht, und die Nitrit-Oxydation erfolgt allein durch den Übergang Mn^{VII} auf Mn^{IV} . Das 4wertige instabile Mangan besitzt also die Eigenschaft, Jodat viel schneller zu oxydieren als Nitrit, während das 7wertige Mangan des Permanganats umgekehrt Nitrit schnell oxydiert, dagegen Jodat schon aus thermodynamischen Gründen gar nicht oxydieren kann.

VI. NO als Induktor an Stelle von Nitrit

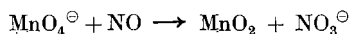
Die primäre Bildung von Mn^{IV} bei der Reduktion von Permanganat durch Nitrit legt die Vermutung nahe, daß die Permanganat-Reduktion direkt gar nicht durch Salpetrige Säure, sondern durch das im Gleichgewicht befindliche NO erfolgt. Dann würde der Primärakt in einer bimolekularen Reaktion mit einem Übergang von 3 Oxydations-Äquivalenten bestehen:



Daran würde sich die ebenfalls bimolekulare Reaktion



Ein derartiger Primärprozeß in der speziellen Form:



ist sehr gut vorstellbar. Das Mangandioxyd fällt nicht aus, sondern entsteht nur in Spuren, weil es im Augenblick nach seiner Entstehung durch Jodat (bzw. bei Abwesenheit von Jodat durch Nitrit) weiter reduziert wird. Dabei ist es durchaus möglich und sogar wahrscheinlich, daß die Spuren des MnO_2 nicht als gewöhnliches stabiles Mangandioxyd, sondern als Primärform mit höherem chemischen Potential vorliegen.

Diese Auffassung von der Primärreaktion zwischen Permanganat und Salpetrige Säure wird wesentlich gestützt durch das Ergebnis weiterer Versuche mit Stickstoffoxyd als Induktor für die Perjodat-Bildung aus Jodat und Permanganat. NO ist wie Salpetrige Säure indifferent gegenüber Perjodat, eine direkte rückläufige Reduktion des Perjodats durch NO erfolgt also nicht. In einem Gemisch aus Permanganat und Perjodat wird dagegen beim Einleiten von NO ein geringer Teil des Perjodats zu Jodat reduziert. Dieser Anteil bewegt sich in derselben Größenordnung wie bei den Nitritversuchen und wurde bei der Berechnung des Induktionsfaktors berücksichtigt, wie früher angegeben.

Bei den Versuchen mit NO als Induktor wurde die Bestimmung des Induktionsfaktors nur nach der titrimetrischen Methode durchgeführt, da es bequemer und genauer ist, gemessene Mengen Permanganat und Perjodat in Lösung zu verwenden als gemessene Volumina NO-Gas. In einem Gemisch aus überschüss. Jodat und gemessenem Permanganat in Lösung wurde unter Luftausschluß NO-Gas eingeleitet bis zum völligen Verschwinden der Permanganatfarbe. Nach Harnstoff-Zusatz wurde das entstandene Perjodat titriert und der Induktionsfaktor nach der früher abgeleiteten Formel:

$$F = \frac{A_{\text{JO}_4^{\ominus}}}{A_{\text{MnO}_4^{\ominus}} - A_{\text{JO}_4^{\ominus}}}$$

aus der angewandten Permanganat-Menge $A_{\text{MnO}_4^{\ominus}}$ und der entstandenen Perjodat-Menge $A_{\text{JO}_4^{\ominus}}$ berechnet. Unter Berücksichtigung der im Parallelversuch

ermittelten Korrektur ergab sich auch mit NO als Induktor in einer Reihe von Versuchen als Mittelwert für den korrigierten maximalen Induktionsfaktor:

$$F_{\max}^{\text{kor.}} = \frac{2}{3}$$

Die Streuung der Einzelwerte bewegte sich in derselben Größe von einigen Prozent wie bei den Versuchen mit Nitrit. Damit ist experimentell bewiesen, daß NO als Induktor genau so wirkt wie Nitrit.

VII. Chlorat und Bromat als Acceptoren

Wir haben weiter untersucht, wie sich Bromat und Chlorat an Stelle von Jodat als Acceptoren bei der induzierenden Reaktion von Permanganat mit Nitrit verhalten. Insbesondere ist die Reaktion mit Bromat von Interesse, da sie zur Entdeckung der bisher unbekanntem Perbromate hätte führen können. Die Reaktion mit Bromat an Stelle von Jodat verläuft aber ganz anders. Beim Zutropfen der Nitrit-Lösung zu einem angesäuerten Gemisch aus Permanganat und Bromat bildet sich sofort freies Brom, das am Geruch und an der Änderung der reinen Permanganatfarbe zu erkennen ist. Elementares Brom tritt auch auf, solange noch reichlich überschüss. Permanganat in der Lösung vorhanden ist. Man kann diese Tatsache so deuten, daß Salpetrige Säure Permanganat langsamer reduziert als Bromat. Wahrscheinlicher ist aber, daß die schon erörterte, immer gleichzeitig auftretende induzierte Reduktionswirkung diese auffallend schnelle Bromabscheidung bewirkt. Für die Entstehung von Perbromaten hat sich kein Anhaltspunkt ergeben.

Chlorate bleiben bei der Reaktion unverändert. Den Sachverhalt haben wir nach der photometrischen Methode geprüft, indem ein angesäuertes Gemisch aus Chlorat und gemessenem Permanganat mit einem Überschuß an gemessenem Nitrit versetzt wurde. Die photometrische Bestimmung des verbliebenen Permanganats zeigte, daß der Permanganat-Verbrauch genau der angewandten Nitrit-Menge äquivalent war. Im Gegensatz zu der überaus leichten Bildung von Perjodat aus Jodat entsteht also analog kein Perchlorat aus Chlorat.

VIII. Cer(IV)-sulfat als Aktor an Stelle von Permanganat

Wenn die Deutung der Langschen Reaktion durch das Auftreten einer Zwischenstufe des Aktors (d.h. des Permanganats) richtig ist, so muß die induzierte Perjodat-Bildung ausbleiben, wenn statt Permanganat das ähnlich stark oxydierende und mit Nitrit oder NO ebenso glatt reagierende Cer(IV)-sulfat verwendet wird, weil Ce^{IV} direkt in Ce^{III} als Endstufe übergeht, ohne daß die Möglichkeit zum Auftreten einer Zwischenstufe besteht. Wir haben deshalb zur Kontrolle die entsprechenden Versuche mit $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ durchgeführt unter Anwendung des titrimetrischen Verfahrens. Ein Gemisch aus Jodat und Cer(IV)-sulfat wurde mit Nitrit im geringen Überschuß versetzt. Nach Zusatz von Harnstoff, anschließend 1 Tropfen $m/100$ RuCl_3 , blieb die Lösung mit 1 Tropfen Ferroin rot als Zeichen dafür, daß keine Spur Perjodat entstanden war. Der entsprechende Versuch mit NO an Stelle von Nitrit als Induktor zeitigte dasselbe Ergebnis. Damit ist gezeigt, daß die Anwendung von Permanganat entscheidend ist für das Zustandekommen der Induktion. Eine Deutung der Langschen Reaktion durch das Auftreten stark oxydierender instabiler N-Verbindungen als Induktionsträger ist als ganz unwahrscheinlich anzusehen.

Beschreibung der Versuche

Beleganalysen

1. Perjodat-Titration mit Jodat-Endpunkt, Ferroin als Indikator, RuO_4 als Katalysator.

Zur Kontrolle dieser neuen Perjodat-Bestimmung wurde eine genau $n_{/10}$ ($m_{/20}$) NaJO_4 -Lösung hergestellt durch Einwaage von wasserfreien, glasklaren Kristallen von Natriumperjodat (trotz der Farblosigkeit sind die Perjodat-Lösungen lichtempfindlich; sie wurden deshalb im Dunklen aufbewahrt).

Ein Lösungsvolumen von 100–150 ccm etwa $1n$ H_2SO_4 oder $1n$ HNO_3 versetzt man zur Perjodat-Titration mit 2 Tropfen $m_{/100}$ RuCl_3 als Katalysator und 3 Tropfen $m_{/100}$ Ferroin als Indikator und titriert langsam mit $n_{/10}$ As_2O_3 bis zum Farbumschlag vom Blau nach Rosa.

Angewendet ccm $m_{/20}$ NaJO_4	Verbraucht ccm $n_{/10}$ As_2O_3
10.00	10.01
20.00	20.00
25.00	25.00

An Stelle von $n_{/10}$ As_2O_3 kann auch mit $n_{/10}$ NaHSO_3 oder $n_{/10}$ $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ titriert werden. Wenn geringe Mengen Perjodat mit $n_{/10}$ $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ bestimmt werden sollen, setzt man vor Beginn zweckmäßig etwas Jodat hinzu.

2. Titrimetrische Bestimmung des Induktionsfaktors.

50 ccm $2n$ HNO_3 oder $4n$ H_2SO_4 werden mit wechselnden Mengen $m_{/20}$ KJO_3 und $n_{/10}$ KMnO_4 versetzt (wobei keine Reaktion eintritt) und mit Wasser auf ein Gesamtvolumen von 100 ccm verdünnt. Dann läßt man unter Umschwenken des Titriergefäßes in rascher Tropfenfolge $m_{/20}$ NaNO_2 einlaufen, bzw. man leitet NO -Gas ein, bis zur Entfärbung des Kaliumpermanganats. Nach Zusatz von 3 g Harnstoff und 15 Min. Warten wird das gebildete Perjodat nach der vorangehend beschriebenen Methode mit $n_{/10}$ As_2O_3 titriert. In einem Parallelversuch wird diese Menge Perjodat ohne Jodat entsprechend behandelt und der so gefundene Perjodat-Verlust als positive Korrektur für die erste Perjodat-Titration eingesetzt. Eine genaue Messung ist nur für $n_{/10}$ KMnO_4 und $n_{/10}$ As_2O_3 erforderlich, während $n_{/10}$ KJO_3 und $n_{/10}$ NaNO_2 bzw. NO -Gas im Überschuß verwendet werden. Der Induktionsfaktor folgt aus der Formel:

$$F = \frac{A_{\text{JO}_4^\ominus}}{A_{\text{MnO}_4^\ominus} - A_{\text{JO}_4^\ominus}} \quad \text{mit: } A_{\text{JO}_4^\ominus} = A_{\text{As}_2\text{O}_3} + \text{Korrektur.}$$

Tafel. Zusammenstellung der Titrations-Ergebnisse

	$m_{/20}$ JO_3^\ominus in ccm	$n_{/10}$ KMnO_4 in ccm	$n_{/10}$ As_2O_3 (= $n_{/10}$ JO_4) in ccm	Korrektur in ccm $n_{/10}$ (= Per- jodat-Verlust)	F ber.
mit NaNO_2 als Indikator	5	3.04	1.02	0.15	0.62
	20	3.04	1.09	0.16	0.70
	20	5.07	1.84	0.23	0.69
mit NO als Indikator	30	20.16	6.50	0.86	0.58
	40	20.16	6.89	0.90	0.63
	60	20.16	7.12	0.94	0.67
	120	20.16	7.17	0.94	0.67

In der ersten Zeile der beiden Versuchsreihen ist der Jodatüberschuß noch nicht groß genug, um das intermediär entstehende Mn^{IV} quantitativ zu binden. Demgemäß wird $F < F_{\text{max}}$, während die übrigen Ansätze innerhalb der Fehlergrenzen den theoretischen Wert $F = F_{\text{max}} = \frac{2}{3}$ liefern.