

Zur Kenntnis der reduzierenden Wirkungen der arsenigen Säure

Von

Moritz Kohn

(Aus dem Chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie)

(Vorgelegt in der Sitzung vom 10. März 1921)

Über die Einwirkung von ammoniakalischen Kupferlösungen auf Arsentrioxyd teilt Bonnet¹ mit, daß das Kupferoxyd durch die arsenige Säure nur teilweise in Oxydul verwandelt wird, die Flüssigkeit noch immer stark blau bleibt und erst auf Zusatz von Alkalilauge farblos wird. Sharples² betont, daß Scheeles Grün ($2\text{CuO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$) nicht, wie in mehreren Sammelwerken (Graham-Otto³, Fehlings Handwörterbuch⁴) angegeben wird, in überschüssigem Ammoniak sich farblos, sondern wie dies auch H. Rose⁵ in seinem Handbuche der analytischen Chemie anführt, sich mit blauer Farbe löst und sogar durch anhaltendes Kochen der blauen Lösung nicht zersetzt wird. In gleichem Sinne spricht sich Reichard⁶ aus. Er konnte feststellen, daß das Kupferarsenit ($2\text{CuO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$) mit Ammoniak eine blaue Lösung bildet, die indes sehr beständig ist und selbst Siedehitze verträgt. Einer späteren Publikation Reichards⁷ ist zu entnehmen, daß Arsentrioxyd, in Ammoniak gelöst, Kupferhydroxyd mit blauer Farbe aufnimmt und daß dieses Gemisch auch beim Kochen mit Kalilauge nicht zersetzt wird.

¹ Poggendorfs Annalen, 1836 (37. Band), 302.

² Chem. News 36, 132. Referiert im Jahresbericht für Chemie 1877; 1231.

³ III. Abteilung der 4. Auflage 557.

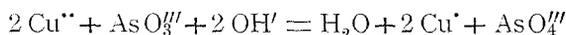
⁴ Erster Band 783.

⁵ I. Bd., p. 370 (1851).

⁶ Berliner Berichte 27 (1894) 1021.

⁷ Berliner Berichte 30 (1897) 1914.

Es ließ sich nachweisen, daß ammoniakalische, arsenige Säure enthaltende Kupfersulfatlösungen beim Erhitzen im geschlossenen Rohre im siedenden Wasserbade so gut wie vollständig reduziert werden. Das Gemisch entfärbt sich sehr weitgehend und besitzt nach beendeter Erhitzung nur eine äußerst schwache blaue Färbung. Öffnet man sodann die Röhren, wobei unter dem Einfluß des Luftsauerstoffes rasch intensive Bläuung eintritt und bestimmt die gebildete Arsensäure, so wird viel mehr Arsensäure gefunden als der vollständigen Reduktion der komplexen Kuprerverbindung im Sinne der Gleichung



oder



entspricht.

Die Entstehung dieser beträchtlichen, das theoretisch Berechnete übersteigenden Arsensäuremengen erklärt sich so, daß die Oxydation der ammoniakalischen Kuproverbindung zur Kuprerverbindung den Luftauerstoff für die Oxydation der unveränderten, überschüssigen arsenigen Säure zu Arsensäure aktiviert.

13·4163 g krystallisiertes reinstes Kupfersulfat wurden im 100 cm³ fassenden Meßkolben in Wasser gelöst. Für die beiden folgenden Versuche wurden je 10 cm³ dieser Lösung, mithin 1·3416 g CuSO₄ + 5 H₂O verwendet.

I. 10 cm³ der Kupfervitriollösung wurden in eine Einschmelzröhre gebracht, 50 cm³ konzentriertes wässriges Ammoniak und 1·6 g As₂O₃ zugegeben, die Röhre geschlossen und das Gemisch im siedenden Wasserbade erhitzt, bis es nahezu völlig entfärbt war.

II. 10 cm³ der Kupferlösung mit 52 cm³ NH₃ und hierauf mit 1·8 g Jodkalium versetzt, 1·6 g As₂O₃ zugegeben und im geschlossenen Rohre im Wasserbade erhitzt, bis eine weitere Entfärbung nicht mehr zu beobachten war.

Nach dem Erkalten wurden beide Röhren geöffnet, der ganz schwach blaue Inhalt in Bechergläser entleert, mit Wasser nachgespült und nachdem die Flüssigkeiten wiederum die ursprüngliche blaue Farbe angenommen hatten, mit je 5 g Chlorammon versetzt und mit überschüssiger Magnesiummagnesiumarseniat¹ gefällt. Nach 12 Stunden wurde das Magnesiumammoniumarseniat im Goochtiigel abgesaugt und mit verdünntem Ammoniak nachgewaschen. Die Arsensäure wurde in dem Niederschlag jodometrisch bestimmt, indem das von Rosenthaler² bei den Alkaliarseniaten empfohlene Verfahren benützt wurde. Zu diesem Zwecke wurden die Goochtiigel samt

¹ Nach Treadwell's Angaben, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, 2. Bd., 5. Auflage 1911, 171. Fußnote, hergestellt.

² Zeitschrift für analytische Chemie, 45, 596 (1906).

der ganzen Asbestfüllung entleert, mit Wasser vollständig ausgespült, Jodkalium und Salzsäure hinzugefügt und schließlich das abgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfatlösung titriert.

Bei I wurden $88 \cdot 83$, bei II $82 \cdot 91 \text{ cm}^3$ $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfatlösung verbraucht. 1 cm^3 $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfatlösung zeigt $0 \cdot 00495 \text{ g}$ As_2O_3 an, welches zu As_2O_5 oxydiert worden war. Demnach sind bei I $0 \cdot 4397 \text{ g}$, bei II $0 \cdot 4104 \text{ g}$ As_2O_3 oxydiert worden, während bei einer Umsetzung im Sinne der eingangs erwähnten Gleichung durch $1 \cdot 34163 \text{ g}$ $\text{CuSO}_4 + 5 \text{ H}_2\text{O}$, $0 \cdot 2659 \text{ g}$ As_2O_3 hätten oxydiert werden sollen.

Die folgenden Versuche zeigen ebenfalls, daß stets mehr Arsensäure gefunden wird als die stöchiometrischen Verhältnisse fordern, beweisen aber auch, daß die Herabsetzung der Hydroxylionenkonzentration die reduzierende Wirkung der arsenigen Säure auf Kupfersulfat in ammoniakalischer Lösung verhindert

- I. 5 cm^3 einer Kupfervitriollösung, enthaltend $0 \cdot 4333 \text{ g}$ $\text{CuSO}_4 + 5 \text{ H}_2\text{O}$, 10 g Chlorammon, $0 \cdot 6 \text{ g}$ As_2O_3 und 30 cm^3 konzentriertes, wässriges Ammoniak wurden im Einschmelzrohre im siedenden Wasserbade 3 Stunden erhitzt. Das Gemisch hatte sich in seiner Farbe nicht verändert, sondern war intensiv blau geblieben.
- II. 5 cm^3 derselben CuSO_4 -Lösung, enthaltend $0 \cdot 4333 \text{ g}$ $\text{CuSO}_4 + 5 \text{ H}_2\text{O}$, $0 \cdot 6 \text{ g}$ As_2O_3 und 30 cm^3 konzentriertes wässriges Ammoniak wurden in eine Röhre eingeschmolzen und gleichzeitig mit I im siedenden Wasserbade 3 Stunden erhitzt. Hier war schon nach einer Stunde fast vollständige Entfärbung eingetreten. Nach dem Erkalten wurden beide Röhren geöffnet, der Inhalt in Bechergläser entleert, die Röhren mit Wasser ausgespült, bei II wurden 10 g Chlorammon eingetragen, worauf beide Lösungen mit überschüssiger Magnesiamixtur versetzt wurden. Es wurde 12 Stunden stehen gelassen, die in beiden Bechergläsern abgeschiedenen Niederschläge in Goochtiiegeln abgesaugt und die Arsensäure jodometrisch in der bereits beschriebenen Weise bestimmt. Bei Versuch I hatte sich allerdings nur ein minimaler Niederschlag abgeschieden. Bei I betrug die verbrauchte Thiosulfatlösung $0 \cdot 99 \text{ cm}^3$, bei II $34 \cdot 55 \text{ cm}^3$ $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfatlösung. Bei I sind demnach $0 \cdot 0048 \text{ g}$ As_2O_3 , bei II $0 \cdot 1710 \text{ g}$ As_2O_3 oxydiert worden, während theoretisch durch $0 \cdot 4333 \text{ g}$ $\text{CuSO}_4 + 5 \text{ H}_2\text{O}$ sich hätten $0 \cdot 08589 \text{ g}$ As_2O_3 oxydieren sollen.

Ähnliche Ergebnisse lieferten die folgenden Versuche:

- I. 10 cm^3 CuSO_4 -Lösung, enthaltend $0 \cdot 8490 \text{ g}$ $\text{CuSO}_4 + 5 \text{ H}_2\text{O}$, 1 g As_2O_3 , 60 cm^3 konzentriertes wässriges Ammoniak wurden im Einschmelzrohre $2\frac{1}{2}$ Stunden im siedenden Wasserbad erhitzt.
- II. 10 cm^3 derselben CuSO_4 -Lösung, enthaltend $0 \cdot 8490 \text{ g}$ $\text{CuSO}_4 + 5 \text{ H}_2\text{O}$, $0 \cdot 3 \text{ g}$ As_2O_3 , 60 cm^3 konzentriertes wässriges Ammoniak im Einschmelzrohre im siedenden Wasserbade $2\frac{1}{2}$ Stunden erhitzt.
- III. 10 cm^3 derselben Lösung, enthaltend $0 \cdot 8490 \text{ g}$ $\text{CuSO}_4 + 5 \text{ H}_2\text{O}$, 1 g As_2O_3 , 10 g Ammoniumsulfat, 60 cm^3 konzentriertes wässriges Ammoniak wurden im Einschmelzrohre im siedenden Wasserbade $2\frac{1}{2}$ Stunden erhitzt.

Bei I und II war der Röhreninhalt nahezu vollständig entfärbt; bei III war er intensiv blau geblieben. Nach dem Erkalten wurden alle drei Röhren geöffnet, der Inhalt in Bechergläser entleert, die Röhren mit Wasser nachgespült. In die Bechergläser, in welche der Inhalt der Röhren I und II entleert wurde, war noch vor Öffnung der Röhren je 10 g Ammoniumsulfat eingewogen worden. Für die Fällung jedes Röhreninhaltes wurden 30 cm^3 Magnesiamixtur verwendet. In allen drei Versuchen war das Flüssigkeitsvolum

nach dem Zusatz der Magnesiamixtur 840 cm^3 . Nach 12 Stunden wurde das Magnesiumammoniumarseniat abgesaugt und die jodometrische Arsensäurebestimmung vorgenommen. Bei I wurden 48·17 cm^3 , bei II 41·95 cm^3 , bei III 1·38 cm^3 $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfatlösung verbraucht.

Bei I sind mithin 0·2384 g, bei II 0·2076 g, bei III 0·0068 g As_2O_3 oxydiert worden, während die Theorie die Oxydation von 0·1683 g As_2O_3 fordert.

Es blieb nun noch übrig darzutun, daß bei der Oxydation ammoniakalischer Kuprosalzlösungen durch den Luftsauerstoff gleichzeitig arsenige Säure zu Arsensäure oxydiert wird. Engler und Wöhler¹ erwähnen zwar in ihrer bekannten Arbeit über pseudokatalytische Sauerstoffübertragung, daß Kupfer in Gegenwart von Ammonkarbonat den Luftsauerstoff für die Oxydation der arsenigen Säure zu Arsensäure aktiviert. Leider fehlen jedoch hierfür jegliche experimentelle Belege.

Die folgenden Versuche werden daher nicht überflüssig erscheinen:

Es ist gezeigt worden, daß elementares Arsen auf ammoniakalische Kupferlösungen zunächst unter Reduktion zur Kuproverbindung einwirkt, später aber auch aus der Kuproverbindung Kupfer² ausscheidet. Wenn daher eine Kupriammonsulfatlösung in Gegenwart von Ammonsulfat und Ammoniak mit pulverigem Arsen bei Luftzutritt stehen bleibt, wird zunächst Bildung von arseniger Säure und Kuproammonsulfat erfolgen; die Kuproverbindung wird rasch durch den Luftsauerstoff zur Kupriverbindung oxydiert. Eine reduzierende Wirkung der arsenigen Säure auf die Kupriverbindung ist nach den vorangehenden Darlegungen wegen des Arbeitens bei gewöhnlicher Temperatur und der durch den Ammonsulfatzusatz herabgesetzten Konzentration der Hydroxylionen ausgeschlossen.

Wenn es demnach gelingt, Arsensäure nachzuweisen, muß diese gleichzeitig bei der Oxydation der Kuproverbindung zur Kupriverbindung durch den Luftsauerstoff aus der arsenigen Säure entstanden sein.

25 cm^3 $CuSO_4$ -Lösung, enthaltend 1·7957 g $CuSO_4+5H_2O$, 15 g Ammonsulfat, 50 cm^3 Wasser, 25 cm^3 Ammoniak, 0·2720 g Arsenitrioxid blieben unter Zusatz von 0·8 g pulverigem Arsen im lose verschlossenem Kolben 36 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Hierauf wurde rasch durch einen Goochtiigel filtriert und im klaren Filtrat die Arsensäure mit Magnesiamixtur gefällt. Die jodometrische Arsensäurebestimmung in dem in reichlicher Menge ausgefallenen Niederschlag ergab einen Verbrauch von 128·82 cm^3 $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfatlösung. Somit sind 0·6377 g As_2O_3 zu Arsensäure oxydiert worden.

¹ Zeitschrift für anorganische Chemie, 29, 18.

² Vgl. meine gleichzeitig erscheinende Abhandlung: Zum Verhalten ammoniakalischer und alkalischer Kupferlösungen.

Auch durch die Einwirkung von Kupferwolle bei gewöhnlicher Temperatur kann die Reduktion der Kupriverbindung zur Kuprostufe bei gewöhnlicher Temperatur bewirkt und die gleichzeitige Entstehung von Arsensäure bei der Oxydation der komplexen Kuproverbindung durch den Luftsauerstoff festgestellt werden.

- I. 5 cm^3 $CuSO_4$ -Lösung, enthaltend 0·4245 g $CuSO_4+5 H_2O$, 1 g Kupferwolle, 15 g Ammoniumsulfat, 10 cm^3 konzentriertes wässriges Ammoniak, 0·5494 g As_2O_3 und 50 cm^3 Wasser blieben in einem verschlossenen Kolben, dessen Stoppel zeitweise gelüftet wurde, um Luftsauerstoff zutreten zu lassen, stehen, bis die Kupferwolle vollständig verschwunden war.
- II. 55 cm^3 derselben Kupferlösung wie bei I, 110 cm^3 konzentriertes wässriges Ammoniak, 12 g Ammoniumsulfat und 0·5538 g As_2O_3 blieben in einem gleich großen Kolben, wie er bei Versuch I zur Benützung kam, 48 Stunden unter häufigem Lüften des Stoppels und Umschütteln stehen. Auch bei I wurde erst 48 Stunden nach Beginn des Versuches an die Arsensäurebestimmung geschritten. Jede der beiden Lösungen wurde über Asbest in einem Goochtiiegel abgesaugt, jedes der beiden Filtrate auf 500 cm^3 mit Wasser verdünnt und dann mit 35 cm^3 Magnesiummischung versetzt. Bei I war sofort ein starker Niederschlag ausgefallen. Beide Lösungen blieben wieder 48 Stunden stehen. Hierauf wurde das Magnesiumammoniumarseniat in Goochtiiegel abgesaugt und im Niederschlag die Arsensäurebestimmung auf jodometrischem Wege vorgenommen. Bei I wurden 86·36 cm^3 , bei II 0·39 cm^3 $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfatlösung verbraucht. Somit sind bei I 0·4274 g As_2O_3 , also 77·7 $\frac{0}{10}$ des verwendeten Arsenitrioxyds, bei II 0·0020 g As_2O_3 , also 0·4 $\frac{0}{10}$ des verwendeten Arsenitrioxyds oxydiert worden.

Durch die Probe von Reinsch¹ gefälltes Arsenkupfer kann bei der Einwirkung von Luftsauerstoff in Gegenwart von Chlorammon und Ammoniak ziemlich vollständig zu Arsensäure oxydiert werden. Schon Reinsch hat Ammoniak auf das mit Arsenkupfer bedeckte Kupfer wirken lassen. Er hat beobachtet, daß der Überzug vom Kupfer sich abtrennt und in Flitterchen loslöst.

1·5 g Kupferwolle, 0·3513 g As_2O_3 , 20 cm^3 konzentrierte Salzsäure und 40 cm^3 Wasser wurden im siedenden Wasserbade im geschlossenen Rohre 2 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Röhreninhalt über Asbest abgesaugt und die das Arsenkupfer enthaltende Kupferwolle mit Wasser nachgewaschen. Durch Schütteln mit einer Lösung von 5 g Chlorammon, 50 cm^3 Ammoniak und 130 cm^3 Wasser unter Luftzutritt wurde der Inhalt des Filters (Kupfer und Arsenkupfer) vollständig in Lösung gebracht. Nachdem der Asbest durch Filtration entfernt war, wurde das Filtrat mit Magnesiummischung gefällt und im Magnesiumammoniumarseniat die jodometrische Arsensäurebestimmung vorgenommen. Es wurden 63·18 cm^3 $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfatlösung verbraucht. Somit sind 0·3127 g As_2O_3 zu Arsensäure oxydiert worden.

¹ Fresenius, Qualitative Analyse, 16. Auflage, 1895, p. 235.

Die vorliegende Untersuchung hat somit die folgenden Ergebnisse geliefert:

I. Arsenige Säure wirkt auf Kupfersulfat in Gegenwart von Ammoniak unter geeigneten Bedingungen reduzierend zur Kuproverbindung unter Bildung von Arsensäure.

II. Wird, nachdem die Kuprolösung durch Oxydation mit Luftsauerstoff in die Kupristufe übergegangen ist, die Arsensäure bestimmt, so wird immer mehr Arsensäure gefunden als theoretisch zu erwarten ist.

III. Herabsetzung der Konzentration der Hydroxylionen durch Zusatz von Ammonsalzen hindert den Reduktionsvorgang.

IV. Der Grund für die Bildung der großen, das theoretisch Berechnete übersteigenden Arsensäuremengen liegt darin, daß die Oxydation der ammoniakalischen Kuprolösung zur Kupristufe den Luftsauerstoff für die Oxydation der noch unverändert gebliebenen arsenigen Säure zur Arsensäure aktiviert.
