

# Reduzierende Wirkungen der arsenigen Säure

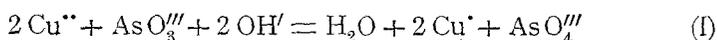
Von

Moritz Kohn

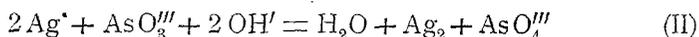
Aus dem Chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. April 1922)

In einer, im verflossenen Jahre veröffentlichten Abhandlung<sup>1</sup> habe ich dargelegt, daß bei der Einwirkung von Arsentrioxyd auf ammoniakalische Kupferlösungen unter geeigneten Bedingungen nahezu vollständige Reduktion zur Kuprostufe erfolgt, indem gleichzeitig Arsensäure gebildet wird:



Daß die analoge Reaktion in ammoniakalischen Silberlösungen



sich vollzieht, ist längst bekannt. L. Mayer<sup>2</sup> hat die Reduktion überschüssiger ammoniakalischer Silberlösungen durch arsenige Säure und Wägung des dabei abgeschiedenen metallischen Silbers zur quantitativen Bestimmung der arsenigen Säure, sowie zur Bestimmung der arsenigen neben Arsensäure empfohlen. Reckleben, Lockemann und Eckardt<sup>3</sup> bestätigen L. Mayers Angaben. Bosworth<sup>4</sup> benützt die Reduktion von Silbersalzen durch Kaliumarsenit in ammoniakalischer Lösung und jodometrische Titration der unverändert gebliebenen arsenigen Säure zur Bestimmung des Silbers.

Wie zu erwarten stand, wirkt überschüssiges Arsentrioxyd auf ammoniakalische Silberlösung unter quantitativer Ausscheidung von metallischem Silber ein; dieser Reduktionsvorgang wird nicht

---

<sup>1</sup> M. Kohn, Monatshefte für Chemie, 42, 221 u. f. (1921).

<sup>2</sup> Journal für prakt. Chemie, 22, 103 (1880).

<sup>3</sup> Zeitschrift für analyt. Chemie, 46, 693 und 694 (1907)

<sup>4</sup> Zeitschrift für anorg. Chemie, 64, 189 (1909).

beeinflusst durch die Anwesenheit von Neutralsalzen, wie Natriumnitrat oder Natriumsulfat. Hingegen nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit sehr beträchtlich ab, wenn die Konzentration der Hydroxylionen durch Zufügen von Ammoniumsulfat herabgesetzt wird. Bei der analogen Reaktion mit Kupferverbindungen (I) bewirkt Herabsetzung<sup>1</sup> der Hydroxylionenkonzentration, daß der Reduktionsvorgang fast völlig verhindert wird.

Die einzelnen Bestimmungen wurden in der Weise vorgenommen, daß gemessene Volume gestellter Silbernitratlösung mit überschüssigem Arsenitrioxyd und wässrigem Ammoniak in Röhren eingeschmolzen und hierauf im siedenden Wasserbade erhitzt wurden. Nach einer bestimmten Zeit wurde die Erhitzung unterbrochen und die völlig erkalteten Röhren, in denen sich Silber teils als Spiegel teils in pulveriger Form ausgeschieden hatte, geöffnet. Der Inhalt wurde in das dreifache Volum Wasser gegossen, filtriert, das Filter mit Ammoniak nachgewaschen und nach dem Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure im Filtrat das unverbrauchte Silbersalz mit Rhodanammonlösung und Ferrisalz als Indikator titriert.

Es wurde eine Silberlösung verwendet, die im Liter 88·3005 g  $\text{AgNO}_3$  enthielt. 5  $\text{cm}^3$  dieser Silberlösung verbrauchten 24·65  $\text{cm}^3$  Rhodanammonlösung.

- I. 0·7 g  $\text{As}_2\text{O}_3$ , 5  $\text{cm}^3$   $\text{AgNO}_3$ -Lösung, 45  $\text{cm}^3$  konzentriertes wässriges Ammoniak wurden im Einschmelzrohre 5 Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt.
- II. 0·7 g  $\text{As}_2\text{O}_3$ , 5  $\text{cm}^3$   $\text{AgNO}_3$ -Lösung, 14 g  $\text{NaNO}_3$  und 45  $\text{cm}^3$  konzentriertes wässriges Ammoniak wurden gleichzeitig mit I 5 Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt.
- III. 0·7 g  $\text{As}_2\text{O}_3$ , 5  $\text{cm}^3$   $\text{AgNO}_3$ -Lösung, 10 g  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und 45  $\text{cm}^3$  konzentriertes wässriges Ammoniak wurden zugleich mit I und II 5 Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt.

Bei I und II bewirkten schon die ersten Tropfen der Rhodanammonlösung deutliche Färbung, bei III wurden 14  $\text{cm}^3$  Rhodanammonlösung verbraucht; somit sind bei III 56·8 % des verwendeten  $\text{AgNO}_3$  unverändert geblieben. Auch die Verdünnung des Ammoniaks mit dem halben Volum Wasser ändert die Resultate nicht wesentlich:

- I. 0·5 g  $\text{As}_2\text{O}_3$ , 5  $\text{cm}^3$   $\text{AgNO}_3$ -Lösung, 15  $\text{cm}^3$  Wasser, 30  $\text{cm}^3$  konzentriertes wässriges Ammoniak wurden 4 Stunden in der Einschmelzröhre im siedenden Wasserbade erhitzt.
- II. 0·5 g  $\text{As}_2\text{O}_3$ , 5  $\text{cm}^3$   $\text{AgNO}_3$ -Lösung, 5 g  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 15  $\text{cm}^3$  Wasser und 30  $\text{cm}^3$  konzentriertes wässriges Ammoniak wurden zugleich mit I im siedenden Wasserbade erhitzt.
- III. 0·5 g  $\text{As}_2\text{O}_3$ , 5  $\text{cm}^3$   $\text{AgNO}_3$ -Lösung, 10 g  $\text{NaNO}_3$ , 15  $\text{cm}^3$  Wasser und 30  $\text{cm}^3$  konzentriertes wässriges Ammoniak wurden gleichzeitig mit I und II im siedenden Wasserbade 4 Stunden erhitzt.

Bei I und III gab das mit verdünnter Salpetersäure angesäuerte Filtrat schon mit den ersten Tropfen der Rhodanammonlösung deutliche Rötung, bei II wurden 16·4  $\text{cm}^3$  Rhodanammonlösung verbraucht. Somit hat die Herabsetzung der Konzentration der Hydroxylionen durch das Ammonsalz bewirkt, daß 66·4 % des  $\text{AgNO}_3$  der Umsetzung entzogen wurden.

<sup>1</sup> M. Kohn, Monatshefte für Chemie, 42, 223 u. f. (1921).

Ebenso wie Natriumnitrat ist auch Natriumsulfat ohne Einfluß auf den Reduktionsvorgang:

- I.  $0.5\text{ g As}_2\text{O}_3$ ,  $5\text{ g (NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $5\text{ cm}^3\text{ AgNO}_3$ -Lösung,  $15\text{ cm}^3$  Wasser und  $30\text{ cm}^3$  konzentriertes wässriges Ammoniak wurden in der Einschmelzröhre 3 Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt.
- II.  $0.5\text{ g As}_2\text{O}_3$ ,  $10\text{ g}$  entwässertes  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $5\text{ cm}^3\text{ AgNO}_3$ -Lösung,  $15\text{ cm}^3$  Wasser und  $30\text{ cm}^3$  konzentriertes wässriges Ammoniak wurden 3 Stunden zugleich mit I im siedenden Wasserbade erhitzt.

Bei II lieferte das mit verdünnter Salpetersäure angesäuerte Filtrat schon auf Zusatz der ersten Tropfen der Rhodanammionlösung eine ausgesprochene Rötung, bei I wurden  $18.6\text{ cm}^3$  Rhodanammionlösung verbraucht. Die Herabsetzung der Konzentration der Hydroxyionen durch den Zusatz des Ammonsulfats hat also das Ergebnis geliefert, daß  $75.4\%$  des Silbernitrates von der Reduktion verschont geblieben sind.

Bei der Bestimmung der nach Gleichung I in ammoniakalischen Kupferlösungen gebildeten Arsensäure<sup>1</sup> war stets viel mehr Arsensäure gefunden worden als einer quantitativen Umsetzung im Sinne dieser Gleichung entspricht. Dies war so gedeutet worden, daß nach dem Öffnen der Röhren durch Oxydation der Kuproverbindung zur Kupristufe der Luftsauerstoff für die Oxydation der im Überschusse vorhandenen arsenigen Säure zu Arsensäure aktiviert wurde. Man kann allerdings einwenden, daß die damals mitgeteilten Versuchsergebnisse nicht entscheidend sind, da die Röhren auch Luft enthalten hatten und der in diesem Luftvolum vorhandene Sauerstoff nicht in die Berechnung miteinbezogen worden war. Der dadurch verursachte Fehler kann jedoch kaum ein beträchtlicher sein; denn das Luftvolum in den Röhren war bei allen Versuchen klein und überdies war der Raum über dem Flüssigkeitsgemisch vor dem Zerschmelzen der Röhre erhitzt worden, wobei ein erheblicher Teil der hier vorhandenen Luft entweichen mußte. Die folgenden Bestimmungen, bei denen der fünfte Teil des Luftvolums in den Röhren als Sauerstoff in Rechnung gestellt wurde, bieten daher kein wesentlich anderes Bild der Reaktion, als es die älteren Versuche ergeben hatten. Die Ausführung erfolgte nach der früher beschriebenen Methode. Nur wurde nach beendeter Erhitzung das Flüssigkeitsniveau in den Röhren durch einen aufgeklebten Papierstreifen markiert und nach dem Öffnen und Entleeren der Röhren der Luftraum über der Flüssigkeit durch Einfüllen von Wasser und Ausgießen in ein Meßgefäß ermittelt.

- I.  $15\text{ cm}^3$  Kupfersulfatlösung, enthaltend  $1.0774\text{ g CuSO}_4 + 5\text{ H}_2\text{O}$  wurden mit  $0.8\text{ g As}_2\text{O}_3$  und  $45\text{ cm}^3$  konzentriertem wässrigem Ammoniak 3 Stunden im siedenden Wasserbade im Einschmelzrohre erhitzt. Der Luftraum über der ganz schwach blauen Flüssigkeit betrug  $24\text{ cm}^3$ , enthielt daher höchstens  $4.8\text{ cm}^3$  Sauerstoff. Der Röhreninhalt wurde auf  $10\text{ g}$  Ammonsulfat in ein

<sup>1</sup> M. Kohn, Monatshefte für Chemie, 42, 222 u. f. (1921).

Becherglas geschüttet und auf  $300\text{ cm}^3$  mit Wasser verdünnt. Zur Fällung der Arsensäure wurden  $30\text{ cm}^3$  Magnesiummischung zugefügt. Das Magnesiumammoniumarseniat verbrauchte  $65\cdot48\text{ cm}^3$  0·1-norm. Thiosulfatlösung, entsprechend  $0\cdot3241\text{ g As}_2\text{O}_3$ . Theoretisch sollten durch  $1\cdot0774\text{ g CuSO}_4+5\text{ H}_2\text{O}$   $0\cdot2136\text{ g As}_2\text{O}_3$  und durch die  $4\cdot8\text{ cm}^3$  Sauerstoff  $0\cdot0424\text{ g As}_2\text{O}_3$ , daher summarisch  $0\cdot2560\text{ g As}_2\text{O}_3$  oxydiert werden.

- II.  $15\text{ cm}^3$   $\text{CuSO}_4$ -Lösung, enthaltend  $1\cdot2001\text{ g CuSO}_4+5\text{ H}_2\text{O}$ ,  $0\cdot6351\text{ g As}_2\text{O}_3$ ,  $40\text{ cm}^3$  Ammoniak wurden 2 Stunden im siedenden Wasserbade im Einschmelzrohr erhitzt. Das Luftvolum über der nunmehr schwach blauen Flüssigkeit betrug  $22\text{ cm}^3$ , konnte also im Höchstfalle  $4\cdot4\text{ cm}^3$  Sauerstoff enthalten. Die weitere Verarbeitung wie bei I. Verbrauch an 0·1-norm. Thiosulfat  $64\cdot41\text{ cm}^3$ , entsprechend  $0\cdot3188\text{ g As}_2\text{O}_3$ . Auf Kosten der  $1\cdot2001\text{ g CuSO}_4+5\text{ H}_2\text{O}$  sollten  $0\cdot2378\text{ g As}_2\text{O}_3$ , auf Kosten der  $4\cdot4\text{ cm}^3$  Sauerstoff könnten weitere  $0\cdot0389\text{ g As}_2\text{O}_3$ , daher in der Summe  $0\cdot2767\text{ g As}_2\text{O}_3$  entstehen.

Daß Neutralsalze auch hier ohne wesentlichen Einfluß sind, geht aus folgenden beiden Bestimmungen hervor.

- I.  $7\text{ g KCl}$ ,  $0\cdot7\text{ g As}_2\text{O}_3$ ,  $15\text{ cm}^3$   $\text{CuSO}_4$ -Lösung enthaltend  $1\cdot2001\text{ g CuSO}_4+5\text{ H}_2\text{O}$ ,  $45\text{ cm}^3$  Ammoniak wurden  $6\frac{1}{2}$  Stunden im siedenden Wasserbad erhitzt. Das Luftvolum in der Röhre betrug  $25\text{ cm}^3$ , enthielt also höchstens  $5\text{ cm}^3$  Sauerstoff. Die weitere Verarbeitung erfolgte wie bei den früheren Versuchen. Zur Fällung wurden  $40\text{ cm}^3$  Magnesiummischung verwendet; das Flüssigkeitsvolum nach der Fällung betrug  $630\text{ cm}^3$ . Es wurden verbraucht  $65\cdot48\text{ cm}^3$  0·1-norm.-Natriumthiosulfatlösung, entsprechend  $0\cdot3241\text{ g As}_2\text{O}_3$ . Durch  $1\cdot2001\text{ g CuSO}_4+5\text{ H}_2\text{O}$  sollen theoretisch  $0\cdot2378\text{ g As}_2\text{O}_3$ , durch die  $5\text{ cm}^3$  Sauerstoff könnten weitere  $0\cdot0442\text{ g As}_2\text{O}_3$ , daher zusammen  $0\cdot2820\text{ g As}_2\text{O}_3$  oxydiert werden.
- II.  $9\text{ g NaNO}_3$ ,  $0\cdot7\text{ g As}_2\text{O}_3$ ,  $15\text{ cm}^3$   $\text{CuSO}_4$ -Lösung, enthaltend  $1\cdot2001\text{ g CuSO}_4+5\text{ H}_2\text{O}$ ,  $45\text{ cm}^3$  Ammoniak wurden  $3\frac{1}{2}$  Stunden im siedenden Wasserbad im Einschmelzrohr erhitzt. Luftvolum in der Röhre  $88\text{ cm}^3$ , entsprechend  $17\cdot6\text{ cm}^3$  Sauerstoff. Weitere Verarbeitung genau wie bei I. Verbraucht  $73\text{ cm}^3$  0·1-norm. Thiosulfatlösung, entsprechend  $0\cdot3608\text{ g As}_2\text{O}_3$ . Durch  $1\cdot2001\text{ g CuSO}_4+5\text{ H}_2\text{O}$  sollten theoretisch  $0\cdot2378\text{ g As}_2\text{O}_3$ , durch die  $17\cdot6\text{ cm}^3$  Sauerstoff<sup>1</sup> in der Röhre könnten weitere  $0\cdot1557\text{ g As}_2\text{O}_3$ , daher zusammen  $0\cdot3935\text{ g As}_2\text{O}_3$  oxydiert werden.

In der ersten Abhandlung<sup>2</sup> ist gezeigt worden, daß man auch beim ausschließlichen Arbeiten bei gewöhnlicher Temperatur die Entstehung reichlicher Mengen von Arsensäure nachweisen kann, wenn man die ammoniakalische, zum Zwecke der Herabsetzung der Hydroxylionenkonzentration mit Ammoniumsulfat vermengte arsenige Säure enthaltende Kupfersulfatlösung mit metallischem Kupfer oder mit Arsen<sup>3</sup> schüttelt. In beiden Fällen erfolgt Reduktion

<sup>1</sup> Auch in dieser Arbeit wurde bei allen Bestimmungen vor dem Zerschmelzen der Röhren der Luftraum über der Flüssigkeit erhitzt, so daß die angegebenen Sauerstoffmengen tatsächlich niemals einwirken konnten.

<sup>2</sup> M. Kohn, Monatshefte für Chemie, 42, 224 (1921).

<sup>3</sup> Arsen wirkt auf ammoniakalische Kupferlösungen zunächst reduzierend zur Kuprostufe ein, später scheidet es auch Kupfer aus. Ebenso wirkt Antimon auf ammoniakalische, Weinsäure enthaltende Kupferlösungen, hingegen reduziert Wismut solche Lösungen leicht nur zur Kuprostufe. (M. Kohn, Monatshefte für Chemie, 42, 83 u. f. [1921].) Erwärmt man hingegen Kupferwolle mit wässrigem, mit Zyankalium und Arsenitrioxyd versetztem Ammoniak, so wird auf dem Kupfer Arsen niedergeschlagen. Ebenso werden Antimon sowie Wismut abgeschieden, wenn man Kupferwolle mit ammoniakalischen, Zyankalium und Weinsäure enthaltenden Antimon- sowie Wismutlösungen erhitzt.

zur Kuproverbindung, welche an der Luft zur Kupristufe oxydiert wird, wobei der Luftsauerstoff für die Oxydation der arsenigen Säure zur Arsensäure aktiviert wird. Das gleiche Resultat kann erzielt werden, wenn man die Reduktion der Kuprerverbindung durch Zusatz von Hydroxylaminchlorhydrat bewirkt.

Da das Hydroxylamin eine äußerst schwache Base ist, wird dadurch jedenfalls eine Erhöhung der Hydroxylionenkonzentration nicht erfolgen können.

- I. 0·2567 g  $\text{As}_2\text{O}_3$ , 15  $\text{cm}^3$   $\text{CuSO}_4$ -Lösung, enthaltend 1·2001 g  $\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ , 100  $\text{cm}^3$  Wasser, 14 g  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 25  $\text{cm}^3$  konzentriertes wässriges Ammoniak wurden vermischt, sodann 1·2 g Hydroxylaminchlorhydrat zugefügt. Das Gemisch wurde im lose verschlossenen Kolben 24 Stunden stehen gelassen; dann wurden neuerlich 1·5 g Hydroxylaminchlorhydrat eingetragen und wieder 24 Stunden stehen gelassen, filtriert und das Filter mit 100  $\text{cm}^3$  Wasser nachgewaschen. Zum Fällern des Filtrates wurden 30  $\text{cm}^3$  Magnesiamixtur verwendet. Das Magnesiumammoniumarseniat verbrauchte 40·05  $\text{cm}^3$  0·1-norm-Thiosulfatlösung. Somit sind 0·1982 g  $\text{As}_2\text{O}_3$ , daher 77·2  $\frac{0}{10}$  der verwendeten Menge der Oxydation anheimgefallen.
- II. 0·3767 g  $\text{As}_2\text{O}_3$ , 15  $\text{cm}^3$   $\text{CuSO}_4$ -Lösung, enthaltend 1·2001 g  $\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ , 100  $\text{cm}^3$  Wasser, 15 g  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 25  $\text{cm}^3$  konzentriertes wässriges Ammoniak wurden vermischt, hierauf 2 g Hydroxylaminchlorhydrat eingetragen. Das Gemisch blieb 24 Stunden im offenen Kolben stehen; dann wurde noch 1 g Hydroxylaminchlorhydrat zugefügt. Nach weiteren 24 Stunden wurde filtriert, das Filter mit 150  $\text{cm}^3$  Wasser nachgewaschen und das Filtrat mit 30  $\text{cm}^3$  Magnesiamixtur gefällt. Das Magnesiumammoniumarseniat verbrauchte 68·70  $\text{cm}^3$  0·1-norm-Thiosulfatlösung. Somit sind 0·3401 g  $\text{As}_2\text{O}_3$ , also 90·2  $\frac{0}{10}$  der verwendeten  $\text{As}_2\text{O}_3$ -Menge oxydiert worden.

Aus den vorangehenden Ausführungen ergibt sich demnach:

I. Silbernitrat ist in Gegenwart von Ammoniak durch überschüssiges  $\text{As}_2\text{O}_3$  vollständig reduzierbar zu metallischem Silber bei gleichzeitiger Bildung von Arsensäure.

II. Dieser Reduktionsvorgang wird durch die Anwesenheit von Neutralsalzen, wie Natriumnitrat oder Natriumsulfat, nicht gestört. Hingegen bewirkt eine Herabsetzung der Hydroxylionenkonzentration, daß die Reaktionsgeschwindigkeit sehr wesentlich abnimmt.

III. Die Reduktion des Kupfersulfats durch Arsentrioxyd in Gegenwart von Ammoniak wird ebenfalls durch Neutralsalze, wie Kaliumchlorid oder Natriumnitrat, nicht verhindert.