

Über die Reduktion As(III)-haltiger Lösungen mit Natriumamalgam*.

Von

N. Konopik und K. Szlaczka.

Mit 6 Abbildungen.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 23. Febr. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 28. Febr. 1952.)

Über die Reduktion *saurer* As(III)-haltiger Lösungen mit Metallen oder Metallverbindungen kann man in der Literatur einige, vorzüglich analytische Arbeiten¹ finden, aber nur an einer Stelle² wird über die Verwendung von Natriumamalgam in *alkalischer* Lösung zur Bestimmung kleinster Mengen Arsen als AsH_3 berichtet. Danach verhalten sich saure wie alkalische As(III)-Lösungen bei der Reduktion mit Natriumamalgam zu AsH_3 ungefähr gleich. Die AsH_3 -Ausbeute mit Na-Amalgam soll zwar nicht 100%ig, aber doch nahezu quantitativ und konstanter als mit Zn sein; Konzentrationsangaben werden nicht gemacht.

Bevor wir auf unsere Ergebnisse im folgenden näher eingehen, soll die für die Aufgabe notwendige analytische Grundlage behandelt werden, die erst geschaffen werden mußte und mit deren Hilfe es erst möglich wurde, die zur Klärung notwendigen Versuche *quantitativ* durchzuführen.

I. Analysenverfahren und Arbeitsmethodik.

Für die beabsichtigten Untersuchungen war es nicht nur notwendig, sowohl das in Lösung befindliche Arsen (As^{3+}), als auch das ausgefällte fein verteilte As-Metall, wie auch AsH_3 zu bestimmen, sondern, was ungleich schwieriger war, in *kleinster Menge* möglichst sicher quantitativ

* Herrn Prof. Dr. A. Skrabal zum 75. Geburtstag gewidmet.

¹ Vgl. die sehr gute Zusammenstellung von E. Karl-Kroupa im Handbuch der analytischen Chemie, 3. Teil, Bd. V a γ , S. 92, 193f. Berlin. 1951.

zu erfassen. Viele Vorversuche³ blieben vergeblich, bis der eine von uns (S.) in der von *Kolthoff* vorgeschlagenen amperometrischen Titration von As^{3+} mit KBrO_3 und rotierender Pt-Elektrode als Indikator die weitaus genaueste und auch schnellste Methode fand. Bezüglich aller Einzelheiten der Bestimmung sei auf unsere Publikation in der Österr. Chemiker-Ztg. 1951 verwiesen⁴. Hier soll lediglich die Arbeitsmethodik beschrieben werden, die das Aufarbeiten eines Versuches erforderte, bis dann *in jedem Falle* das Arsen amperometrisch titriert wurde. Abb. 1a zeigt das Reaktionsgefäß, das sich als sehr zweckmäßig erwiesen hat, Abbildung 1b eines der drei Absorptionsgefäße für AsH_3 , deren halbgefettete Schliche mit Spiralfedern gasdicht verbunden waren.

Ausführung eines Versuches.

Herstellen der Lösungen:

p. a. As_2O_3 wurde in einem Meßkolben entsprechender Größe in etwas Lauge gelöst, mit HCl gegen Phenolphthalein neutralisiert und mit einem Glykokoll-NaOH-Puffer von pH 8,53 aufgefüllt. Die kleineren Konzentrationen wurden durch Verdünnen dieser Stammlösung mit dem Puffer hergestellt. Die As(III)-Konzentration der Stammlösung wurde durch Titration getestet. — Für die Versuche mit verschiedenem pH wurden die verwendeten Pufferlösungen in doppelter Konzentration angesetzt und mit demselben Volumen doppelt konzentrierter neutralisierter As(III)-Lösung verdünnt.

Das Amalgam wurde in einer dem *Castner*-Elektrolyseur in verkleinertem Maßstab nachgebildeten Schaukelzelle dargestellt³. Als Kathode diente doppelt dest. Hg; als Elektrolyt eine 50%ige Lösung von p. a. NaOH. Das trockene, auf 0,6% Na verdünnte Amalgam wurde im Wasserstrahlvakuum aufbewahrt.

Reduktion: Jeweils 10 ml der As(III)-Lösung wurden in das Reaktionsgefäß einpipettiert, das sofort in den Thermostaten gebracht wurde. In der Zwischenzeit, in der das Reaktionsgefäß samt Inhalt die gewünschte Temperatur annahm, wurden die Absorptionsgefäße mit je 50 ml Bromwasser

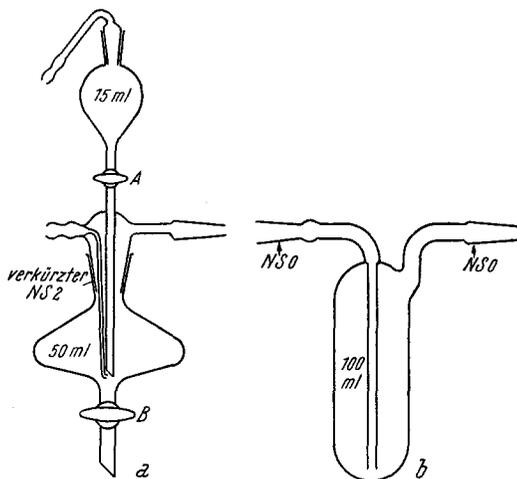


Abb. 1. a) Reaktionsgefäß. b) Absorptionsgefäß für AsH_3 .

² M. T. Kozlovskii, R. Z. Vagapova und N. N. Zavalishcheva, *Zavod. Lab.* **13**, 549 (1947). Die Arbeit wurde uns erst im Verlauf unserer Untersuchungen aus dem Referat *Chem. Abstr.* **42**, 4486 i (1948) bekannt.

³ Hierfür siehe Dissertation K. Szlaczka, Universität Wien (1952).

⁴ N. Konopik und K. Szlaczka, *Österr. Chemiker-Ztg.* **52**, 205 (1951). Bezüglich Destillation siehe ebenfalls diese Arbeit.

beschießt und miteinander verbunden. Nun wurde ein langsamer Gasstrom (CO_2 oder N_2) mit etwa 60 Blasen/Min. eingestellt, wobei eine vorläufig noch mit Quetschhahn geschlossene Abzweigung zum Tropftrichter führte. Nachdem die Absorptionsgefäße an das Reaktionsgefäß angeschlossen waren, wurden in den Tropftrichter jeweils 5 ml 0,6%iges Natriumamalgam (gerade noch flüssig) eingebracht und mit dem an der Gasleitung liegenden Schliff verschlossen. Nun wurden Hahn *A* und der Quetschhahn geöffnet und das Amalgam in den Reaktionsraum gebracht, wobei gleichzeitig ein mit Glocke versehener Kurzzeitmesser auf die gewünschte Reaktionszeit eingestellt wurde. Wenn alles Amalgam im Reaktionsgefäß war, wurden Quetschhahn und Hahn *A* geschlossen, der Schliff geöffnet, etwa 10 ml CCl_4 in den Tropftrichter gefüllt und der Schliff wieder eingesetzt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde sofort der Tetrachlorkohlenstoff in derselben Weise wie das Amalgam in den Reaktionsraum gebracht, wodurch die wäßrige Schicht von der Amalgamoberfläche augenblicklich getrennt wurde⁵. Darnach wurde die Hauptmenge des Amalgams ganz langsam aus dem Reaktionsgefäß durch Hahn *B* abgelassen, bis nur noch ein wenig davon in dem schmalen Rohr über *B* stand. Durch aufsteigenden Wasserstoff wurden letzte Reste von Arsen von der Amalgamoberfläche an die Trennfläche CCl_4 -wäßrige Schicht gebracht, so daß nach weiteren 15 Min. Gasdurchleiten (um gelösten AsH_3 möglichst quantitativ zu entfernen) auch der Rest Amalgam sowie ein großer Teil des CCl_4 abgelassen werden konnte.

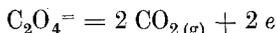
Analyse: Die Trennung der Arsenfällung von der wäßr. Phase erfolgte durch Absaugen über ein selbstgestopftes Asbestfilter⁶. Das Filtrat, das die ursprünglich eingesetzten 10 ml + Waschwasser enthielt, wurde nach Ansäuern mit HCl direkt amperometrisch titriert. — Das am Asbestfilter zurückgehaltene Metallpulver könnte nach Lösen in konz. heißer H_2SO_4 , nach Abkühlen, Verdünnen und Versetzen mit HCl ebenfalls direkt amperometrisch titriert werden, wenn nicht, verursacht durch das „Stauben“ des Amalgams während der Reduktion, immer etwas Hg im Niederschlag vorhanden wäre. Da schon Spuren von Hg die amperometrische Bestimmung verhindern, wurde eine Destillation vorgeschaltet⁴. Der Niederschlag wurde mit Bromwasser und H_2SO_4 (1:1) gelöst (Hg bleibt praktisch ungelöst), die Lösung durch Filtrieren von den Asbestfasern befreit, ammoniakalisch gemacht und eingedampft. Nach Ansäuern wurde destilliert und das Destillat nach entsprechendem Verdünnen amperometrisch bestimmt. — Der Inhalt der Absorptionsgefäße wurde in der gleichen Weise durch ammoniakalisches Eindampfen von Brom befreit, destilliert und amperometrisch titriert.

Zum Abschluß seien noch kurz Vor- und Nachteile von CO_2 als Rühr- und Trägergas für AsH_3 besprochen. Der Vorteil liegt darin, daß die fortlaufende Zugabe der schwachen Säure CO_2 (zusammen mit dem Glykokoll) die sonst eintretende Erhöhung des pH-Wertes der Lösung während der Reduktion praktisch kompensiert (siehe Tabelle 4, Kolonne 2). Die sich durch die nebenher verlaufende Selbstzersetzung des Amalgams bildende NaOH wird durch das Gas ohne wesentliche Vo-

⁵ G. F. Smith und L. T. Kurtz, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 14, 854 (1942).

⁶ I. M. Kolthoff und E. Amdur, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 12, 177 (1940).

lumenveränderung neutralisiert, die As(III)-Konzentration daher von dieser Seite her nicht verändert. — Ein Nachteil von CO_2 kann darin liegen, daß es selbst mit Natriumamalgam reagiert⁷, allerdings bei bloßem Durchleiten durch das Amalgam offenbar nur sehr langsam. Dabei bildet sich Oxalat und tatsächlich konnten wir in der ausreduzierten Lösung Oxalat, allerdings nur in geringer Menge, nachweisen. Das Normalpotential des Redoxgleichgewichtes



berechnet sich zu $-0,66 \text{ V}$, liegt also praktisch ebenso tief wie für die Reduktion von AsO_2^- zu As [siehe V, Gl. (2)]. Nach unserem Befund sind aber die Geschwindigkeiten *sehr* verschieden, da Versuche mit N_2 und CO_2 praktisch identische Resultate ergaben (siehe Abb. 4).

II. Umsatz in Abhängigkeit von der As(III)-Konzentration.

Qualitative Vorversuche hatten bereits ergeben, daß bei sehr kleinen As(III)-Konzentrationen bei pH 8 offenbar ausschließlich AsH_3 entwickelt wird; jedenfalls konnte visuell eine Metallabscheidung nicht mehr festgestellt werden. Bei größeren As(III)-Konzentrationen wird dagegen *neben* AsH_3 in steigendem Maße Arsen als feiner schwarzer, rasch größer werdender Niederschlag gefällt.

Tabelle 1.

10 ml As(III)-Lösung. Ausgangs-pH 8,5. Spülgas CO_2 .
5 ml 0,6% Na-Amalgam (= 409 mg Na). Reaktionsdauer 1 Std. Zimmer-
temperatur.

Gramm- atome As(III)/L. .10 ²	Gesamtes einges. As(III) in γ As = 100 %	AsH ₃ in γ As	AsH ₃ in % Gesamt-As	As gefällt in γ As	As gefällt in %Gesamt-As	As ³⁺ noch in Lösung in γ As	As ³⁺ noch in Lösung in % Gesamtarsen
10	75740	60400	79,8	10020	13,2	67	0,09
10	75740	60770	80,2	9625	12,7	82	0,11
5	37870	33240	87,8	2529	6,7	45	0,12
5	37870	34180	90,3	2679	7,1	56	0,15
2,5	18935	17700	93,5	562	3,0	48	0,26
2,5	18935	17980	95,0	618	3,3	45	0,24
1	7574	7117	94,0	98	1,3	38	0,5

Die *quantitativen* Versuche wurden bei pH 8,5 in der in I beschriebenen Weise durchgeführt. Tabelle 1 enthält die gefundenen Ergebnisse, die in Abb. 2 und 3 (ausgezogene Kurven) dargestellt sind.

⁷ C. Porlezza und G. Ginari-Conti, Ann. Chim. applicata **1923**, 53. — H. Hohn, Österr. Chemiker-Ztg. **53**, 11 (1952). — F. A. Henglein und H. Sontheimer, Z. anorg. allg. Chem. **267**, 181 (1952).

Tabelle 2.
10 ml As(III)-Lösung. Ausgangs-pH 8,5. Spülgas CO₂.
5 ml 0,6% Na-Amalgam. Reaktionsdauer 1 Std. 60° C.

Gramm- atome As(III)/L. · 10 ²	Gesamtes einges. As(III) in γ As = 100%	AsH ₃ in γ As	AsH ₃ in % Gesamtarsen	As gefällt in γ As	As gefällt in % Gesamtarsen	As ³⁺ noch in Lösung in γ As	As ³⁺ noch in Lösung in % Gesamtarsen
10	75 740	47 950	63,3	26 740	35,3	75	0,10
5	37 870	27 820	73,5	8 764	23,1	60	0,16
5	37 870	27 350	72,2	9 026	23,8	56	0,15
2,5	18 935	15 430	81,5	2 885	15,2	45	0,24
1	7 574	6 892	91,0	446	5,9	41	0,54
1	7 574	—	—	472	6,2	—	—
0,5	3 787	3 445	91,0	94	2,5	23	0,6
0,5	3 787	3 596	94,9	—	—	26	0,7

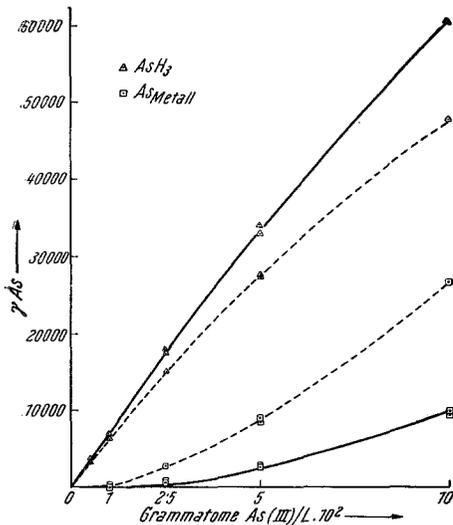


Abb. 2. Umsatz in Abhängigkeit von der
As(III)-Konzentration.
— 20° C. - - - - 60° C.

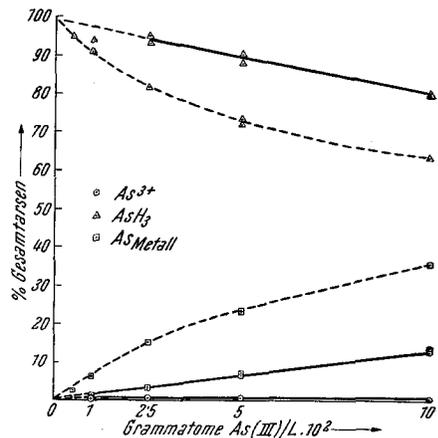


Abb. 3. Umsatz (% Gesamtarsen) in Ab-
hängigkeit von der As(III)-Konzentration.
— 20° C. - - - - 60° C.

Wie man aus Abb. 2 ersieht, nehmen die Mengen von AsH₃ und von Arsen mit der As(III)-Konzentration zu; in der prozentualen Darstellung (Abb. 3) nimmt allerdings nur die As-Menge zu, die AsH₃-Ausbeute dagegen ab. Verlängert man in Abb. 3 die Kurve für Arsen nach links ($c_{\text{As(III)}} \rightarrow 0$), so mündet sie direkt in den Nullpunkt, ein Beweis, daß elementares Arsen bis zu den kleinsten Konzentrationen an As(III) entsteht. Damit wird aber das Verfahren als Analysen-Methode zweifelhaft, da man selbst bei den kleinsten As(III)-Konzentrationen nie die

gesamte Arsenmenge als AsH_3 erhält; für größere As(III)-Konzentrationen ist die Methode ganz unbrauchbar.

III. Umsatz in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Versuche wurden wie unter II, nur in einem auf $60 \pm 1^\circ \text{C}$ konstant gehaltenen Thermostaten ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 und in den Abb. 2 und 3 strichliert eingetragen.

Die Ausbeute verschiebt sich, wie ersichtlich, mit steigender Temperatur zugunsten der *Arsenfällung*. In Hinblick auf die analytische Verwendung der Methode müßten sich somit bei Temperaturen unter 20°C günstigere, das heißt quantitativere Resultate erzielen lassen.

IV. Umsatz in Abhängigkeit vom pH.

Durch den in I angeführten Kunstgriff war in allen bisherigen Versuchen das pH der Lösung während der Reaktion auf den Bereich 8,5 bis 9,5 beschränkt worden. Als nächster Schritt sollten Versuche bei *höherem* pH durchgeführt werden. Nach qualitativen Vorproben schien die Menge ausgefälltes Arsen mit steigendem pH zuzunehmen.

Für dieses pH-Gebiet war eine Pufferung durch das saure Trägergas CO_2 nicht mehr zu erwarten. Wir haben daher für alle im folgenden mitgeteilten Versuche gereinigten Stickstoff als Trägergas für AsH_3 gewählt. Bis pH 12 konnte der Glykokoll-NaOH-Puffer verwendet werden; für die höchsten untersuchten pH-Werte wurde zu 0,1 n und 2 n NaOH

Tabelle 3. pH-Abhängigkeit.

10 ml Lösung ($5,1 \cdot 10^{-2}$ Grammatome As(III)/l) = 38 200 γ As = 100%.
5 ml 0,6% Amalgam. Reaktionszeit 30 Min. Spülgas N_2 . Zimmertemperatur.

Ausgangs- pH	AsH_3 in γ As	AsH_3 in % Gesamtarsen	As gefällt in γ As	As gefällt in % Gesamtarsen	As^{3+} noch in Lösung in γ As	As^{3+} noch in Lösung in % Gesamtarsen	Summe %
8,5	33 150	86,8	4 372	11,5	313	0,8	99,1
9	32 370	84,7	5 052	13,2	399	1,0	98,9
10	31 340	82,1	6 077	15,9	387	1,0	99,0
12	29 150	76,3	8 139	21,3	531	1,4	99,0
13	27 290	71,5	9 725	25,5	797	2,1	99,1
14,3	8 760	22,9	26 040	68,2	3 007	7,9	99,0

übergangen. Die eingestellten pH-Werte wurden, mit Ausnahme des höchsten Wertes, vor Beginn der Reduktion mit der Antimon-Elektrode überprüft. Während der Reduktion nahm der pH-Wert der Lösungen stetig zu und lag nach Beendigung des Versuches in allen Fällen über 14. Da bei den unter II und III mitgeteilten Versuchen beobachtet werden

konnte, daß die Reaktion schlagartig einsetzt und offenbar in kurzer Zeit beendet ist (siehe V), wurde die Reaktionsdauer auf 30 Min. herabgesetzt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 3 und Abb. 4 dargestellt. Auf der Abszisse von Abb. 4 sind die *Anfangs*-pH-Werte eingetragen, da die pH-Abhängigkeit in dieser Darstellung besonders gut zum Ausdruck kommt.

Bis pH 13 überwiegt anteilmäßig AsH_3 , wenn auch seine Menge mit steigendem pH etwa linear abnimmt. Bei pH 14,3 erhält man dagegen nur mehr 23% des vorhandenen As(III) als AsH_3 . Die As-Metallausbeute zeigt einen umgekehrten Gang: Bis pH 13 steigt sie zunächst ebenfalls

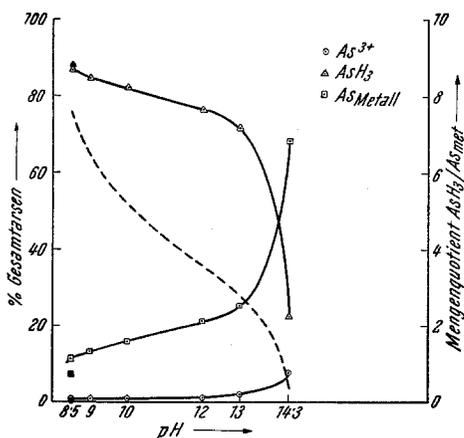


Abb. 4. Links: Umsatz (% Gesamtarsen) in Abhängigkeit vom pH. Rechts: Mengenquotient $\text{AsH}_3/\text{As}_{\text{Metall}}$ in Abhängigkeit vom pH.

etwa linear an, um dann sprunghaft zuzunehmen (bei pH 14,3 sind nach 30 Min. Reaktionszeit bereits 68% der eingesetzten As(III)-Menge als As vorhanden). Was an As(III) nach 30 Min. noch in Lösung verbleibt, kann bis pH 13 praktisch vernachlässigt werden. Bei noch höheren pH-Werten wird der Anteil des noch in Lösung verbliebenen As(III) merklich größer. In Abb. 4 ist weiters der Mengenquotient $\text{AsH}_3/\text{As}_{\text{Metall}}$ strichliert eingetragen, der mit steigendem pH zuerst langsam, dann aber sprunghaft

kleiner wird. — Für die Verwendung des Verfahrens als Analysenmethode kämen somit nur pH-Werte bis höchstens 8 in Frage.

Da die Reduktion bis pH 13 nach praktisch 30 Min. zu Ende ist, wurde in Abb. 4 der entsprechende, nach 60 Min. aufgearbeitete Versuch aus II mit vollen Symbolen eingetragen. Wie man sieht, sind die Ergebnisse mit N_2 und CO_2 als Trägergas durchaus vergleichbar, was dafür spricht, daß das bei Verwendung von CO_2 sekundär eingestellte Redoxsystem $\text{CO}_2/\text{Na-Oxalat}$ keinen besonderen Einfluß auf die As(III)-Reduktion hat (siehe auch I):

V. Umsatz in Abhängigkeit von der Zeit.

Um einen Überblick über die Geschwindigkeit des gesamten Reduktionsvorganges einerseits, sowie über die sich dabei vermutlich abspielenden Einzelreaktionen andererseits zu bekommen, wurden sonst völlig gleiche

Reduktionsversuche an gleichen Volumina einer Lösung bestimmter As(III)-Konzentration bei pH 8 nach verschiedenen, mit der Stoppuhr gemessenen Zeiten unterbrochen. Das augenblickliche Stoppen der Reaktion geschah sehr wirksam durch Zusatz von CCl_4 (siehe I, S. 292). Als Trägergas wurde wie in den Versuchsreihen II und III CO_2 verwendet. Der Arsenniederschlag fällt so fein an, daß er bei den in den ersten Minuten abgestoppten Versuchen bei sofortigem Absaugen durch das sonst gut bewährte Asbestfilter ging.

Orientierende quantitative Vorversuche an einer 0,1 Grammatom As(III)/l enthaltenden Lösung erwiesen, daß die gewählte Konzentration zu hoch war. Das Aufarbeiten der einzelnen Produkte gestaltete sich, besonders für die As-Fällungen, äußerst schwierig. Immerhin ergab sich eindeutig der merkwürdige Befund, daß nach 2,5 bzw. 5 Min. *wesentlich höhere* As-Mengen gefunden wurden als nach 60 Min.

Tabelle 4. Zeitlicher Ablauf der Reaktion.

10 ml Lösung ($5,1 \cdot 10^{-2}$ Grammatome As(III)/l) = 38200 γ As = 100%.
5 ml 0,6% Amalgam. Ausgangs-pH = 7,95. Spülgas CO_2 . Zimmertemperatur.

Reaktionszeit [Minuten]	End-pH	AsH ₃ in γ As	AsH ₃ in % Gesamtarsen	As gefällt in γ As	As gefällt in % Gesamtarsen	As ³⁺ noch in Lösung in γ As	As ³⁺ noch in Lösung in % Gesamtarsen
2,5	9,0	18 200	47,6	8097	21,2	11 150	29,2
2,5	9,0	22 360	58,5	7883	20,6	6 998	18,3
5	8,9	30 420	79,6	5091	13,3	2 214	5,8
5	8,9	31 770	83,2	3933	10,3	2 052	5,4
10	8,8	32 290	84,5	4517	11,8	904	2,4
10	8,8	32 550	85,2	4229	11,1	955	2,5
30	8,7	32 660	85,5	3976	10,4	455	1,2
60	8,4	33 780	88,4	3530	9,2	82	0,2
60	8,5	34 140	89,4	3357	8,8	94	0,2

Für die endgültigen Versuche wurde daher die halbe Konzentration gewählt, also $5 \cdot 10^{-2}$ Grammatome As(III)/l. Das pH betrug zu Anfang 7,95; die pH-Werte jeweils nach der Reduktion wurden mit der Antimon-elektrode gemessen. In Tabelle 4 und Abb. 5 sind die erhaltenen Ergebnisse eingetragen.

Wie man sieht, spielt sich die Reaktion praktisch vollständig in den ersten Minuten ab; die folgenden 50 Min. bewirken nur mehr eine geringe Veränderung der Verteilung auf As, AsH₃ und As³⁺. In der Reaktionsperiode nimmt die As(III)-Konzentration rapid ab und beträgt nach 10 Min. nur mehr 2,5% des eingesetzten Gesamtarsens. Die AsH₃-Kurve steigt in derselben Zeit sehr steil an, im weiteren Verlauf nur noch recht flach. Interessant ist jedoch wieder der Verlauf der As-Kurve, die in

den ersten Minuten einen *Maximalwert* durchlaufen muß, um dann — antipat der AsH_3 -Kurve in diesem Zeitabschnitt — langsam weiter abzusinken. Die Reproduzierbarkeit der Messungen ist so gut, daß an dem Verlauf der einzelnen Kurven kein Zweifel besteht, wenn auch naturgemäß die in den ersten Minuten erhaltenen Werte etwas stärker

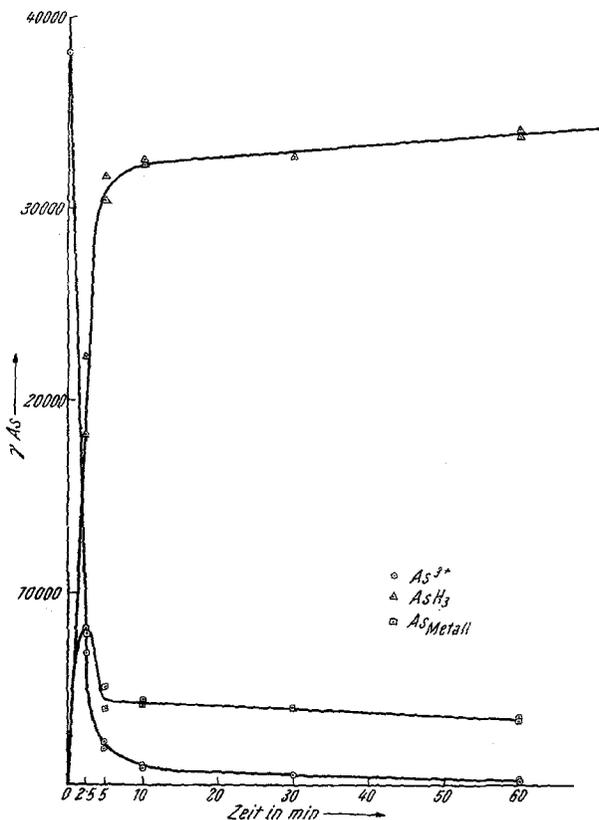


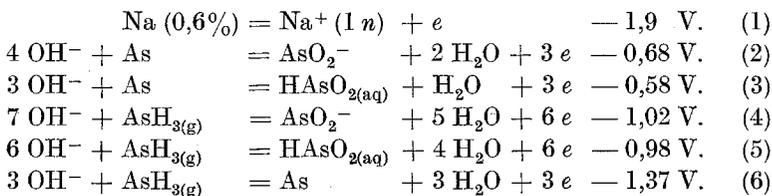
Abb. 5. Umsatz in Abhängigkeit von der Zeit.

streuen. Aus dem Auftrag der Werte $\log \gamma_{\text{As}}$ der einzelnen Komponenten As, AsH_3 und As^{3+} gegen die Zeit t sieht man, daß nur die ersten 6 Min. für das Reaktionsgeschehen wirklich von Bedeutung sind (Abb. 6). Betrachten wir zunächst die As^{3+} -Kurve, so kann man, insofern man sich auf die vorhandenen Punkte stützt, eine Grenzgerade durch die erste Reaktionsperiode legen, das heißt die Reaktion ist hier mit Bezug auf As(III) von erster Ordnung; die Geschwindigkeitskonstanten bis $t = 5$ Min. schwanken nur unbedeutend. In diesem Abschnitt sinkt $c_{\text{As}^{3+}}$ um rund 1,5 Zehnerpotenzen. Für heterogene Reaktionen

1. Ordnung kann nach *Nernst*⁸ die *Diffusion* der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang sein, wenn die Vorgänge in der Grenzschicht relativ genügend rasch verlaufen. Ehe wir auf diese Vorgänge näher eingehen, seien noch kurz die Kurven von As- und AsH₃ diskutiert. Die As-Bildungsgeschwindigkeit nimmt nach 2,5 Min. stark ab, um dann praktisch konstant zu bleiben (in Wirklichkeit sinkt die Kurve schwach weiter ab). Die AsH₃-Bildungsgeschwindigkeit verhält sich gerade umgekehrt.

VI. Zum Reaktionsmechanismus.

Die Frage, welche Reaktionen sich in der Grenzschicht und welche Reaktionen sich im Innern der Lösung abspielen können, scheint bei der Fülle der Möglichkeiten zunächst schwer zu beantworten. Das eingestellte pH ist 8,5 bis 9,5; die erste Dissoziationskonstante der arsenigen Säure⁹ beträgt $8,4 \cdot 10^{-10}$, das heißt es liegen vergleichbare Mengen von HAsO_{2(aq)}-Molekeln und AsO₂⁻-Ionen vor. Für die Redoxpotentiale der einzelnen Vorgänge berechnet man:



Vorgang (1) bestimmt das verfügbare Potential. Was die übrigen Vorgänge angeht, ist es unnötig, ihre Normalpotentiale auf die bei unseren Versuchen herrschenden As(III)- bzw. OH⁻-Konzentrationen umzurechnen, da sich wohl die Absolutwerte nach weniger negativen Werten, die Werte zueinander aber nicht wesentlich verschieben. Von allen Vorgängen hat nun (3) das positivste Potential, sollte also rein thermodynamisch bevorzugt stattfinden. Aus Abb. 6 kann man außerdem mit

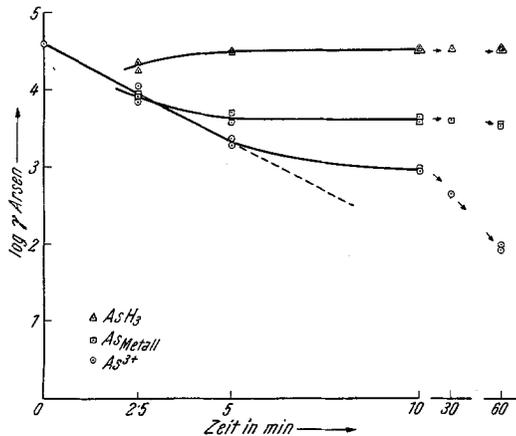
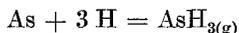


Abb. 6. $\log v_{\text{As}}$ in Abhängigkeit von der Zeit.

⁸ W. Nernst, Z. physik. Chem. 47, 52 (1904).

⁹ Fusao Ishikawa und Isao Aoki über Chem. Zbl. 1940 II, 177.

einiger Sicherheit entnehmen, daß die As-Bildungsgeschwindigkeit zu Beginn der Reaktion sehr groß sein muß. Daß die hiermit als Primärvorgang wahrscheinlich gewordene As-Bildung tatsächlich den Primärvorgang darstellt, läßt sich *polarographisch* zeigen. Elektrolysiert man nämlich eine 0,01 Grammatome As(III)/l enthaltende Lösung (pH 8,5) bei einem konstanten Potential von $-1,4$ V (geg. $n\text{-H}_2/\text{H}^+$) an der Tropfkathode, so erhält man nach etwa 10 Min. am Bodenquecksilber einen schwarzen Fleck (As ist in Hg praktisch unlöslich¹⁰), während die As-freie Grundlösung, der Glykokoll-NaOH-Puffer in gleicher Weise behandelt, keinen Fleck ergibt. Bei $-1,4$ V erhält man auch im Polarogramm der As(III)-Lösung eine Welle mit Maximum. As(III) wird somit an Hg, wenn auch mit großer Überspannung, zu As reduziert. Danach ist es kaum wahrscheinlich, daß die Bildung von AsH_3 nach einer der oben angeführten Gleichungen erfolgt. Es ist aber bekannt, daß sich Arsenverbindungen und auch As-Metall durch naszierenden, also mindestens teilweise atomaren Wasserstoff in AsH_3 überführen lassen. Die in unseren alkalischen Lösungen zwar geringe, aber stets vorhandene Selbstzersetzung des Amalgams bewirkt eine dauernde Wasserstoffentwicklung und atomarer Wasserstoff würde nach



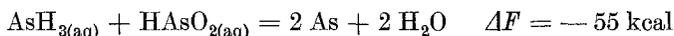
mit $-107,5$ kcal exergon reagieren. Für die Auffassung spricht auch unser Befund, daß die AsH_3 -Bildungsgeschwindigkeit auch dann noch zunimmt, wenn die As-Bildungsgeschwindigkeit bereits wieder abnimmt.

Eine Aufschlammung von frisch gefälltem, gut ausgewaschenem Arsen in Glykokoll-NaOH-Puffer von pH 8,5 gibt, mit Natriumamalgam versetzt, schon nach kurzer Zeit AsH_3 (nachgewiesen durch Schwärzung von AgNO_3 -Papier). — Man kann aber auch beobachten, daß in solchen Proben, die in der ausreduzierten Lösung suspendiertes Arsen über noch unverbrauchtem Amalgam enthalten, nach einiger Zeit (Tagen) das Arsen wieder völlig verschwunden ist. Neben der Reduktion zu AsH_3 kommt hier aber auch Auflösung durch Oxydation in Frage. So wurde eine Aufschlammung von frisch gefälltem, gut ausgewaschenem Arsen in reinem Glykokoll-NaOH-Puffer (pH 8,5) 72 Stdn. stehengelassen, dann das feste Arsen abgetrennt und in 10 ml Lösung 487γ As gefunden. Bekanntlich ist feinverteiltes Arsen sogar gegen lufthaltiges Wasser empfindlich, mehr noch gegen Laugen¹¹.

Zur Frage der Stabilität von AsH_3 sei darauf verwiesen, daß AsH_3 in Wasser zu 0,2 ml/l ml H_2O löslich sein soll und ein starkes Reduktionsmittel darstellt. Eine Reaktion nach

¹⁰ M. Hansen, Der Aufbau der Zweistofflegierungen, S. 184. Berlin. 1936. — H. Hohn, Österr. Chemiker-Ztg. 49, 20 (1948).

¹¹ Siehe Anm. I, S. 79.



ist sicher anzunehmen, da AsH_3 , in eine As(III)-Lösung von pH 8,5 eingeleitet, kolloidales Arsen gibt, das mit der Zeit ausflockt. Bei Zimmertemperatur ist AsH_3 thermisch stabil. An Hg und an den As-Flocken dürfte er sich zwar zersetzen, doch ist die Wahrscheinlichkeit dafür sicher ziemlich gering. Dagegen ist ein durch OH^- -Ionen bewirkter Zerfall nach Gl. (6) anzunehmen. Zur Abschätzung der Rolle aller dieser Reaktionen wären genaue Versuche in der ersten Reaktionsperiode nötig.

Abschließend kann man sagen, daß bei konstantem pH, bei konstant gehaltener Amalgam-Oberfläche und bei überschüssigem Amalgam die Primärreaktion die Reduktion zu Metall sein dürfte und daß die AsH_3 -Bildung nach kurzer Induktionszeit sekundär in dem Maß einsetzt, als überspannter Wasserstoff entwickelt wird. Die AsH_3 -Ausbeute hängt somit eng mit der Wasserstoffentwicklung zusammen und diese ist bei Natriumamalgam in stark *alkalischer* Lösung gering. Eine gewisse Parallele dazu bieten vielleicht die von *L. Ramberg*¹² ausgeführten *elektrolytischen* Reduktionsversuche von As(III) an Hg-Kathoden (die Zusammensetzung der Lösung ist aus dem Referat leider nicht ersichtlich); hierbei wurde festgestellt, daß die Bildung von AsH_3 mit der recht raschen Reduktion zu metallischem Arsen nicht Schritt hält und dieses, einmal gebildet, nur mehr sehr langsam weiterreagiert.

Zusammenfassung.

Die Reduktion alkalischer, As(III)-haltiger Lösungen mit Natriumamalgam wurde untersucht. Analysenverfahren und Arbeitsmethodik werden beschrieben. Die Abhängigkeit des Umsatzes von der As(III)-Konzentration, der Temperatur, dem pH und der Zeit wird aufgezeigt und der mögliche Reaktionsmechanismus diskutiert. Nach den erhaltenen Ergebnissen unterliegt die Verwendung dieser Reaktion für die quantitative Analyse von Arsen gewissen Bedenken.

Es ist uns ein aufrichtiges Bedürfnis, Herrn Prof. *L. Ebert* für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit zu danken.

¹² Über das Referat in Chem. Zbl. 1919 I, 905.