

Über die Reduktion alkalischer As(V)-haltiger Lösungen.

Von

N. Konopik und K. Szlaczka.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 21. März 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 27. März 1952.)

In saurer Lösung läßt sich As(V) wie As(III) quantitativ reduzieren, wenn auch dazu meist längere Zeiten, unter Umständen auch höhere Temperaturen erforderlich sind.

Über das Verhalten von As(V) in *alkalischer* Lösung gegenüber Reduktionsmitteln sind die Meinungen geteilt. Nach *Johnson*¹ entwickelt Blattaluminium aus As(V)-haltigen KOH-Lösungen AsH₃. *Fresenius*² und *Dragendorff*³ geben einerseits die Ansicht wieder, daß man As(V) mittels Al und Lauge zu AsH₃ reduzieren kann, führen aber in den gleichen Werken an anderer Stelle an, daß Arsenate, die frei von As(III) sind, bei der Reduktion in alkalischer Lösung mit Al keinen AsH₃ geben. *Treadwell*⁴ schreibt: „Auch in alkalischer Lösung wird As, As₂O₃, As₂O₅ und AsS₃ (Anm.: Soll vermutlich AsS₃³⁻ heißen) durch naszierenden Wasserstoff leicht zu Arsenwasserstoff reduziert, so durch Natriumamalgam, Aluminium oder Devardasche Legierung und Kalilauge. Die Reduktion erfolgt sehr rasch und es kann der Arsenwasserstoff mittels der *Gutzeit*schen Reaktion in wenigen Minuten nachgewiesen werden.“

Es findet sich aber auch häufig die Angabe, daß As(V) in alkalischer Lösung *nicht* reduzierbar sei, auch nicht durch naszierenden Wasserstoff. Gestützt auf diese Feststellung hat *Covelli*⁵ eine Methode zum Nachweis von Arseniten in Arsenaten ausgearbeitet, indem er zur Reduktion

¹ *Gmelin-Kraut*, Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. III/2, S. 460. Heidelberg. 1908.

² und ³ über Anm. 5a.

⁴ Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, Bd. I, S. 235. Wien. 1940.

⁵ a) *Boll. chim. farmac.* **48**, 623 (1909); *Chem. Zbl.* **1909 II**, 1896.
b) *Chemiker-Ztg.* **33**, 1209 (1909); *Chem. Zbl.* **1910 I**, 302.

elektrolytisch entwickelten Wasserstoff benützt. Nach einer neueren Arbeit⁶ kann As(V) in alkalischer Lösung weder mit Natriumamalgam noch mit Aluminium reduziert werden.

Im folgenden beschreiben wir einige Versuche, die unternommen wurden, um diese Unstimmigkeiten und deren Ursachen zu klären.

Experimenteller Teil.

Vorversuche. a) Pufferlösungen von pH 7 bis 13 wurden mit einer 0,25 Grammatome As(V)/l enthaltenden Arsenatlösung (hergestellt durch Auflösen der entsprechenden Menge $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, analytical reagent der Fa. *Mallinckrodt*, in Wasser) im Verhältnis 5 : 1 gemischt und mit Na-Amalgam versetzt. Es entwickelte sich in allen Fällen Wasserstoff. Außerdem konnte AsH_3 mit AgNO_3 -Papier bis pH = 10 nachgewiesen werden. Elementares Arsen trat nicht auf. $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ in 0,1 bzw. 1 n NaOH gelöst und mit Natriumamalgam versetzt, ergab ebenfalls AsH_3 , aber kein Metall.

b) 0,25 Grammatome As(V)/l wurden in 0,1, 1 und 10 n NaOH gelöst und in einer W-förmigen Zelle der Elektrolyse unterworfen. Als Kathodenmaterial dienten Platin, Stahlblech, Kupfer und Blei. Die Kathodenfläche betrug etwa 6 qcm, die Stromdichten bei 10 V Spannung 0,8 A/qdm (0,1 n), 3,3 A/qdm (1 n) und 5,0 A/qdm (10 n). Bei der 0,1 n NaOH war das AgNO_3 -Papier bereits nach wenigen Min. braun gefärbt, gleichgültig, welches Kathodenmaterial verwendet wurde. 1 n NaOH zeigte erheblich geringere AsH_3 -Entwicklung und mit 10 n NaOH war auch nach 2 Stdn. noch keine Färbung wahrzunehmen.

Der Gedanke lag nahe, daß der bei unseren Versuchen entwickelte AsH_3 aus einer *As(III)-Verunreinigung* des Arsenates stammen könnte. Das verwendete Präparat sollte laut Angabe maximal 0,01% As_2O_3 enthalten, daß heißt in 1 g Präparat sollten sich höchstens 100 γ As_2O_3 befinden. Eine direkte Titration mit 0,01 n KMnO_4 zeigte zwar keinen scharfen Endpunkt, ließ aber sicher erkennen, daß es sich um *viel* kleinere As(III)-Mengen handeln mußte. Sodann wurde der spezifische As(III)-Nachweis von *Langhammer* und *Fischer*⁷ herangezogen. Dieser beruht auf der Entwicklung von AsH_3 aus As(III)-haltigen, schwach alkalischen Lösungen mit Aluminium, wobei As(V) wegen seiner Nicht-reduzierbarkeit in alkalischer Lösung nicht stören soll; der gebildete AsH_3 färbt ein mit HgBr_2 getränktes Papier gelb. In Ermangelung von HgBr_2 haben wir HgCl_2 verwendet, da dies angeblich die Empfindlichkeit der Methode nicht beeinträchtigt⁸. Die Probe auf As(III) fiel in einer 1 Grammatom As(V)/l enthaltenden Lösung von $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (analytical reagent von *Mallinckrodt* bzw. p. a.-Präparat von *Merek*)

⁶ M. T. *Kozlovskii*, R. Z. *Vagapova* und N. N. *Zavalishcheva*, ref. in Chem. Abstr. 42, 4486 i (1948). Orig.: *Zavod. Lab.* 13, 549 (1947).

⁷ *Mikrochem.* 34, 203 (1949).

⁸ *Berl-Lunge*, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, Bd. II/1, S. 638. Berlin. 1932.

negativ aus. Dieses Ergebnis war gleichzeitig ein Beweis dafür, daß unter diesen Bedingungen As(V) tatsächlich nicht reduzierbar ist. Eine 12 γ As(III)/ml enthaltende Lösung zeigte eine kaum merkbare Gelbfärbung. Die Erfassungsgrenze der Methode lag somit zu hoch. — Auch die polarographische Methode erwies sich als zu unempfindlich und erst die Verwendung der amperometrischen Titration⁹ brachte die gewünschte Aufklärung. In einer Einwaage von 13,2354 g $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ wurden 11,2 γ As(III) gefunden, das sind $\sim 0,0001\%$.

In der Zwischenzeit waren *halbquantitative* elektrolytische Reduktionsversuche an einer 0,13 Grammatome As(V)/l enthaltenden 0,05 n NaOH durchgeführt worden und hatten ergeben, daß die Reduktion *beliebig* lange fortgesetzt werden kann und daß sich während der ganzen Reaktionsdauer, wenn auch in immer geringerem Maße, AsH_3 bildet. Die Summe der gefundenen AsH_3 -Mengen überstieg die unter Zugrundelegung von 0,01% errechnete Verunreinigung an As(III) um ein *Viel-faches*. Reduktionsversuche mit Natriumamalgam führten zu ähnlichen, noch viel ausgeprägteren Ergebnissen. Darüber hinaus wurde bei der Reduktion konzentrierterer As(V)-Lösungen die Abscheidung von elementarem Arsen beobachtet.

Die As(III)-Verunreinigung des Arsenates konnte somit als einzige Ursache für das Auftreten von AsH_3 bei der Reduktion alkalischer As(V)-haltiger Lösungen *nicht* verantwortlich gemacht werden.

Quantitative Reduktionsversuche. Nachdem in der amperometrischen Titration von As(III) die geeignete Analysenmethode gefunden worden war, wurde die *AsH₃-Bildung in Abhängigkeit von der As(V)-Konzentration* bestimmt. Die verwendete Apparatur, sowie die angewandte Arbeitsmethodik sind bereits beschrieben worden¹⁰.

Verwendete Lösungen. 15,6 g $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (analytical reagent von Mallinckrodt) wurden in einem 50-ml-Meßkolben in 2 ml 0,1 n NaOH gelöst und mit 0,1 n Glykokoll aufgefüllt. Alle verwendeten Reagenzien waren quantitativ auf Arsenfreiheit überprüft worden. Die so erhaltene Stammlösung wurde durch Titration getestet und enthielt ~ 1 Grammatom As(V)/l. Die kleineren Konzentrationen wurden durch Verdünnen der Stammlösung mit der Pufferlösung hergestellt. Das pH der Lösungen betrug 8,5. Während bei den Vorversuchen Wasserstoff und gereinigter¹¹ Stickstoff als Trägergas für AsH_3 mit gleichem Erfolg gedient hatten, wurde nun in Analogie zur Arsenit-Reduktion¹⁰ CO_2 verwendet. Die Reduktionsdauer betrug $1\frac{1}{2}$ Stdn. Bei allen Konzentrationen, mit Ausnahme der verdünntesten Arsenatlösungen, trat im Verlauf der Reduktion auch metallisches Arsen in feiner Verteilung, aber so geringer Menge auf,

⁹ N. Konopik und K. Szlaczka, Österr. Chemiker-Ztg. 52, 205 (1951).

¹⁰ N. Konopik und K. Szlaczka, Mh. Chem. 83, 290 (1952).

¹¹ F. R. Meyer und G. Ronge, Angew. Chem. 52, 637 (1939).

daß sein Anteil nur einmal größenordnungsmäßig festgestellt wurde (zu $\sim 200 \gamma$ As). Sehr sorgfältig wurde der in Bromwasser aufgefangene AsH_3 , sowie in manchen Fällen die überstehende Lösung auf As(III) analysiert. Dabei ergab sich die interessante Tatsache, daß nach der Reduktion viel höhere As(III)-Mengen, als vorher anwesend gewesen waren, gefunden wurden, und zwar in den konzentrierteren Lösungen 60 bis 70 γ As(III) und in den verdünnteren 15 bis 30 γ As(III). Das rührt vermutlich daher, daß — wie wir schon bei der Reduktion As(III)-haltiger Lösungen feststellen konnten¹⁰ — ausgefälltes Arsen mit der

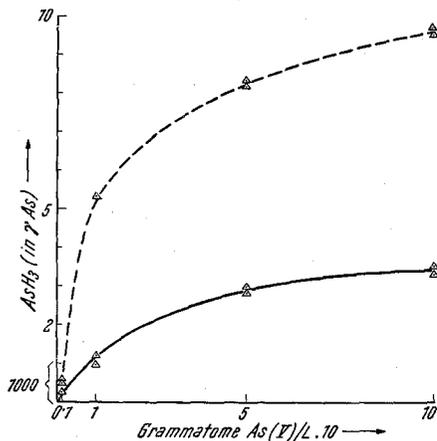


Abb. 1. AsH_3 -Bildung (γ As) nach 90 Min. in Abhängigkeit von der As(V)-Konzentration. — 20° C. - - - - 60° C.

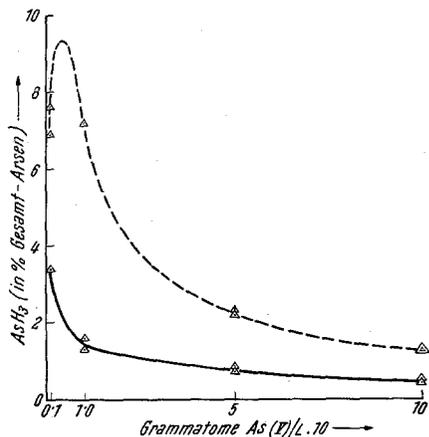


Abb. 2. AsH_3 -Bildung (% Gesamtarsen) nach 90 Min. in Abhängigkeit von der As(V)-Konzentration. — 20° C. - - - - 60° C.

Zeit wieder in Lösung geht. Tabelle 1 und Abb. 1 und 2 (ausgezogene Kurven) zeigen die erhaltenen Ergebnisse.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde die AsH_3 -Bildung in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Die Ergebnisse sind ebenfalls aus Tabelle 1 und den Abb. 1 und 2 (strichlierte Kurven) ersichtlich und sollen gemeinsam diskutiert werden.

Abb. 1 zeigt, daß sich die AsH_3 -Menge nach einem steilen Anfangsanstieg einem Grenzwert nähert. Die Temperaturerhöhung von 20 auf 60° C bewirkt ein Anwachsen der AsH_3 -Ausbeute auf das Dreifache. Aus Abb. 2 geht aber deutlich hervor, daß bei den von uns untersuchten Bedingungen nur ein sehr bescheidener Bruchteil des gesamten vorhandenen As(V) reduzierbar ist, der zudem mit steigender As(V)-Konzentration abnimmt.

Zuletzt sei ein Versuch angeführt, der in der Tabelle nicht enthalten ist, das Bild der As(V)-Reduktion in alkalischer Lösung aber abrundet.

10 ml einer 0,5 Grammatome As(V)/l enthaltenden 0,1 n NaOH wurden im Stickstoffstrom der Reduktion mit Natriumamalgam unterworfen. Nach 1 Std. wurde unterbrochen. Bei Zimmertemperatur hatten sich nur 175 γ As zu AsH₃ (das sind 0,05% Gesamtarsen), bei 60° C nur 428 γ As zu AsH₃ (das sind 0,12% Gesamtarsen) reduzieren lassen. Bei höheren pH-Werten tritt somit starke Verringerung der AsH₃-Menge ein. Da sich das pH der Lösung während der nur langsam verlaufenden Reduktion ständig ändert, wurde die Abhängigkeit der AsH₃-Bildung vom pH nicht weiter untersucht.

Tabelle 1.

10 ml Arsenatlösung. Ausgangs-pH 8,5. Spülgas CO₂. 5 ml 0,6% Natriumamalgam. Reaktionsdauer 1 $\frac{1}{2}$ Stdn. 20 und 60° C.

Grammatome As(V)/l · 10	Gesamtes einges. As(V) in γ As = 100%	20° AsH ₃ in γ As	20° AsH ₃ in % Gesamtarsen	60° AsH ₃ in γ As	60° AsH ₃ in % Gesamtarsen	Ursprüngliche Menge As ³⁺ in γ As
~ 10	734 100	3296	0,45	9513	1,3	2,65
		3522	0,48	9738	1,3	
~ 5	367 050	2809	0,77	8166	2,2	1,3
		2978	0,81	8307	2,3	
~ 1	734 10	1208	1,6	5281	7,2	0,26
		1 Std. 974	1,3			
~ 0,1	7341	247	3,4	506	6,9	0,026
				562	7,6	

Unsere Versuchsergebnisse zeigen eindeutig, daß As(V) in alkalischer Lösung sowohl elektrolytisch als auch mit Natriumamalgam in langsamer Reaktion zu AsH₃ (Arsen) reduzierbar ist, nicht allerdings mit Aluminium, wenn man HgCl₂ als Nachweis für AsH₃ verwendet. Damit klären sich die Widersprüche in der Literatur zwanglos: Die positiven Ergebnisse mit Aluminium sind vermutlich darauf zurückzuführen, daß man mit AgNO₃-Papier auch in völlig As-freien Lösungen Schwärzungen erhalten kann¹², die von Siliciumwasserstoffen herrühren (die verwendeten Al-Proben dürften, wie fast immer, mit Si verunreinigt gewesen sein). Was nun die Reduktion alkalischer As(V)-haltiger Lösungen mit Natriumamalgam, bzw. an der Kathode anbelangt, so kann man bei kleinen As(V)-Mengen, hohen pH-Werten, niederen Temperaturen und kurzer Versuchsdauer infolge unzureichender Nachweis- bzw. Analysemethoden wohl zu dem Schluß kommen, As(V) sei in alkalischer Lösung durch die

¹² Dawvé, ref. in Chem. Zbl. 1929 I, 930. Orig.: Ann. Chim. analyt. Chim. appl. (2) 10, 320 (1928).

oben genannten Reduktionsmittel nicht reduzierbar. Wählt man jedoch pH-Werte unterhalb von 10, oder höhere Temperaturen oder auch nur eine längere Versuchsdauer, so läßt sich die Reduktion von As(V) einwandfrei feststellen.

Zusammenfassung.

As(V) läßt sich in alkalischer Lösung sowohl elektrolytisch wie mit Natriumamalgam zwar nur langsam, aber sicher nachweisbar reduzieren. Die AsH₃-Bildung wurde in Abhängigkeit von der As(V)-Konzentration, vom pH, sowie von der Temperatur untersucht.