

Die Bestimmung der arsenigen Säure mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Salzsäure

von

L. Moser und F. Perjatel.

Aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. Technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Mai 1912.)

Die Bestimmung der arsenigen Säure durch Permanganat in saurer Lösung bietet insoferne gewisse Schwierigkeiten, als die Reduktion nur dann bis zur Manganostufe vollkommen und innerhalb meßbarer Zeit verläuft, wenn gewisse Vorsichtsmaßregeln bei der Titration beobachtet werden. Wenn wir das Oxydationsmittel rasch zu einer relativ konzentrierten Lösung von arseniger Säure bei Gegenwart von Schwefel- oder Salzsäure hinzufügen, so tritt sofort Gelb- bis Braunfärbung auf, ein Umstand, der auf die Bildung von Manganiion deutet. Von da an verläuft dann der Vorgang bedeutend langsamer und es ist zufolge der stark gefärbten Flüssigkeit unmöglich, den Endpunkt der Reaktion zu erkennen. Das As^{III} -Ion reagiert mit dem Mn^{VII} -Ion relativ rasch und nach dem Reguliergesetz von A. Skrabal¹ bilden sich in solchen Fällen keineswegs die stabilsten Endprodukte der Reaktion, sondern es entsteht die weniger beständige Mangansuperoxyd- oder Manganstufe, die bei entsprechend großer Säuremenge stabilen Charakter besitzen. Ist nun einmal dieser Vorgang erfolgt, so verläuft der

¹ Monatshefte für Chemie, 32, 895 (1911).

weitere Prozeß der Reduktion von Mn^{III} - oder Mn^{IV} -Ion nur mehr sehr gehemmt und eignet sich aus diesem Grunde wenig für ein maßanalytisches Verfahren. Wenn wir jedoch durch passende Wahl der Konzentrationen der in Betracht kommenden Stoffe die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen der arsenigen Säure und dem Kaliumpermanganat verringern, so können wir, wie später gezeigt werden wird, die direkte Bildung von Manganosalz erreichen und demgemäß die Reaktion für maßanalytische Zwecke brauchbar ausgestalten.

Die ersten Angaben über die Möglichkeit, arsenige Säure in salzsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat zu oxydieren, stammen von Bussy¹ her, der die richtige Beobachtung machte, daß man beim Arbeiten mit einer verdünnten Kaliumpermanganatlösung eine quantitative Oxydation der arsenigen Säure zu Arsensäure bewerkstelligen könne. Etwas später wies Péan de St.-Gilles² darauf hin, daß die Reduktion des Kaliumpermanganats nicht immer bis zur Manganostufe verlaufe und daß es daher vorteilhafter sei, von Haus aus einen Überschuß des Oxydationsmittels hinzuzufügen, letzteren mit überschüssiger Ferrosulfatlösung von bekanntem Gehalt zu reduzieren und endlich die Titration mit Permanganatlösung zu Ende zu führen. Lenssen³ kommt dann in einer sehr interessanten Abhandlung über Oxydations- und Reduktionsanalysen zu dem Ergebnisse, daß eine vollständige Umwandlung der arsenigen Säure in Arsensäure durch Chamäleonlösung abgeschlossen sei, ohne jedoch experimentelle Daten über diese Beobachtung anzuführen. Mit Recht macht ihm daher F. Kessler⁴ den Vorwurf, daß dieses Urteil nur dann gerechtfertigt sei, wenn der Beweis erbracht ist, daß bei der Reduktion von Mn^{VII} -Ion wirklich nur eine Oxydationsstufe, nämlich Mn^{III} -Ion, sich bilde.

Die beiden zuletzt erwähnten Autoren scheinen von der Arbeit von Bussy keine Kenntnis gehabt zu haben und

¹ Bussy, Compt. rend., **24**, 774 (1847).

² Péan de St.-Gilles, Ann. chim. phys., **55**, 385 (1859).

³ Lenssen, Journ. f. prakt. Chemie, **78**, 193 (1859).

⁴ Kessler, Pogg. Ann., **118**, 48 (1863).

Kessler kam nun auf Grund ausführlichen Versuchsmaterials zur Anschauung, daß eine direkte Titration der arsenigen Säure in salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung wegen der stets hierbei auftretenden Braunfärbung der Flüssigkeit unmöglich sei. Er schlug deshalb, ähnlich wie Péan de St.-Gilles, eine indirekte Bestimmung vor, die bei Gegenwart von Schwefelsäure gute Resultate ergab.

Das Verfahren in salzsaurer Lösung verwarf er deshalb vollkommen, weil er feststellte, daß beim Zusatz der Ferrosulfatlösung sich stets Chlor aus der Salzsäure zufolge der Einwirkung des Permanganats bildete, während dieser Vorgang in schwefelsaurer Lösung nicht eintreten konnte. Hätte er statt des Ferrosalzes ein anderes Reduktionsmittel in Anwendung gebracht, z. B. Oxalsäure oder Wasserstoffperoxyd, so würde die Ausführung in salzsaurer Lösung auf keinerlei Schwierigkeiten gestoßen sein. Waitz¹ macht die Angabe, daß die Titration in salzsaurer Lösung unausführbar sei, da durch die jedesmalige Entstehung eines rotbraunen Niederschlages die Endreaktion nicht zu erkennen sei und außerdem größere Mengen Kaliumpermanganat notwendig wären als in schwefelsaurer Lösung.

In neuerer Zeit empfahl dann Vanino,² zu erwärmen, wobei die Reduktion glatter verläuft. Er erwärmt am Wasserbade, wobei anfangs sofortige Entfärbung eintritt, später jedoch auch die Ausscheidung von Mangansuperoxyd erfolgt. Deshalb gestaltet er die Methode ebenfalls zu einer indirekten aus, indem er den zugesetzten Überschuß des Permanganats mit Wasserstoffsuperoxyd zurückmißt. Auch Kühling³ nimmt die Titration in schwefelsaurer Lösung in der Wärme vor und gibt an, auch nach der direkten Methode gute Analysenergebnisse erhalten zu haben. Um nun die Oxydation der arsenigen Säure, die gegen das Ende der Titration in schwefelsaurer Lösung trotz des Erwärmens recht träge vor sich geht, zu beschleunigen, empfiehlt Lang,⁴ geringe Mengen eines Chlorids,

¹ Waitz, Zeitschr. für analyt. Chemie, 10, 174 (1871).

² Vanino, Zeitschr. für analyt. Chemie, 34, 426 (1895).

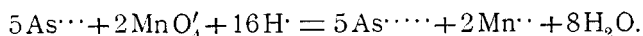
³ Kühling, Berl. Ber., 34, 404 (1901).

⁴ Lang, Chem. Ztg., Rep. 48 (1905).

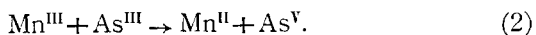
Jodids oder am besten Bromids zuzusetzen, wodurch die Reaktion sehr beschleunigt wird. Die zu titrierende Lösung soll hierbei 25% Schwefelsäure und 0.5 cm^3 einer 0.02normalen Bromkaliumlösung enthalten.

Schließlich sei noch erwähnt, daß die arsenige Säure auch in neutraler Lösung bei Gegenwart von Zinksulfat und aufgeschlämmtem Zinkoxyd bestimmt werden kann, wie dies von Schöffel und Donath¹ gezeigt wurde. Außer den oben erwähnten, einander widersprechenden Angaben über die Bestimmung der arsenigen Säure in salzsaurer Lösung durch Permanganat wurden keine weiteren Daten über ihre Ausführbarkeit gefunden. Da nun dieses Verfahren in manchen Fällen von Vorteil ist — so kann z. B. bei der Trennung von Arsen und Antimon nach der Fischer-Hufschmidt'schen Methode das Arsen im Destillat nach entsprechender Verdünnung direkt titriert werden — so versuchten wir, die günstigsten Bedingungen hierfür zu finden.

Wie schon früher erwähnt wurde, ist die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen dem As^{III} -Ion und dem MnO_4^- -Ion maßgebend für die Bildung von Manganisalz und Mangansuperoxyd. Die Bruttogleichung, nach welcher die Einwirkung der arsenigen Säure auf Permanganat erfolgt, ist die folgende:



Wir hätten also vorerst die vollkommene Reduktion der Permangansäure zur Manganostufe, wobei die Oxydation der arsenigen Säure zu Arsensäure erfolgt. Nach dem Hinzufügen der ersten Tropfen des Kaliumpermanganats können wir eine vorübergehende Braunfärbung bemerken, ein Beweis, daß die oben aufgeschriebene Reaktion nicht direkt, sondern über die Manganstufe erfolgt. Wir haben dann folgendes Schema:



Dabei kommt dem dreiwertigen Mangan der Charakter eines unbeständigen Primäroxyds zu, das bei Gegenwart von

¹ Schöffel und Donath, Monatshefte für Chemie, 7, 644 (1886).

sehr viel Säure relativ beständig ist. Für die Ausführung der Titration ist nun seine Bildung hinderlich und wir müssen ein Mittel anwenden, sie möglichst zu vermeiden. Wenn wir nun den Verlauf so gestalten, daß Einwirkung des Permanganats auf die arsenige Säure mit geringer Reaktionsgeschwindigkeit erfolgt, so wird sich nach dem früher erwähnten Reguliergesetz das stabile Mn^{++} -Ion bilden.

Dieses Mittel kann nur darin bestehen, daß wir entweder die Temperatur bei der Titration möglichst niedrig halten oder aber in entsprechend verdünnten Lösungen arbeiten.

Die erste der beiden Möglichkeiten verspricht deshalb a priori nicht viel Erfolg, weil durch diese Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit des primären Vorganges auch der zweite, ohnehin sehr langsam verlaufende Prozeß wesentlich verzögert wird. Die Versuche, welche in dieser Hinsicht ausgeführt wurden, bestätigten diese Annahme vollkommen. Dagegen kann man bessere Erfolge durch passende Wahl der Verdünnung der zu titrierenden Arsenlösung erzielen. Auch die Azidität der Flüssigkeit ist von ausschlaggebendem Einfluß für das Gelingen, indem durch die Anwesenheit von zu viel Säure die Dissoziation des Manganisalzes zurückgedrängt und so der weitere Zerfall desselben verzögert wird. Unter Berücksichtigung dieser theoretischen Erwägungen wurden nun die folgenden Versuche ausgeführt.

Als Maßflüssigkeit kam stets eine zehntelnormale Kaliumpermanganatlösung in Anwendung, deren Titer mit Jodkalium und einer genau gestellten zehntelnormalen Natriumthiosulfatlösung und auch mit Natriumoxalat nach Sørensen bestimmt wurde.

Zur Herstellung der zehntelnormalen Arsenigsäurelösung wurden 4·95 g reinster arseniger Säure in wenig Natronlauge gelöst (3 g NaOH in 200 H_2O) und mit Wasser auf 1 l Flüssigkeit aufgefüllt.

Versuch 1.

10 cm^3 dieser zehntelnormalen Arsenigsäurelösung wurden mit 20 cm^3 Wasser verdünnt und mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure ($D = 1·19$) versetzt, so daß die Lösung

ganz schwach sauer war. Hierauf wurde tropfenweise die Permanganatlösung zufließen gelassen. Es zeigte sich, daß schon beim Einfallen der ersten Tropfen eine Gelbfärbung auftrat, die bei weiterem Zusatz intensiver wurde. Durch längeres Rühren und Schütteln konnte sie zum Verschwinden gebracht werden, doch trat sie bei erneutem Zusatz von Permanganat sofort wieder auf. Es wurden nun noch einige Tropfen konzentrierter Salzsäure zugegeben, um die Hydrolyse zu verringern, und wieder Permanganat zufließen gelassen. Nun trat die Gelbfärbung nicht mehr auf, die Lösung blieb farblos und konnte bis zur bleibenden, deutlich sichtbaren Rötung titriert werden.

Verbraucht	$10 \cdot 1 \text{ cm}^3 \text{ KMnO}_4$.
Gefunden	$0 \cdot 0493 \text{ g As}_2\text{O}_3$.
Berechnet	$0 \cdot 0495 \text{ g As}_2\text{O}_3$.

Versuch 2.

20 cm^3 obiger Arsenigsäurelösung wurden mit 40 cm^3 Wasser verdünnt und mit 5 cm^3 konzentrierter Salzsäure angesäuert. Nach Verbrauch von $20 \cdot 3 \text{ cm}^3$ Permanganatlösung trat präzise Rotfärbung ein.

Gefunden	$0 \cdot 0990 \text{ g As}_2\text{O}_3$.
Berechnet	$0 \cdot 0990 \text{ g As}_2\text{O}_3$.

Versuch 3.

$0 \cdot 1045 \text{ g}$ arsenige Säure wurden in wenig konzentrierter Natronlauge gelöst (die Lösung enthielt 1 g festes NaOH), hierauf mit 50 cm^3 Wasser verdünnt, mit 10 cm^3 konzentrierter Salzsäure angesäuert und titriert.

Verbraucht	$21 \cdot 4 \text{ cm}^3 \text{ KMnO}_4$.
Gefunden	$0 \cdot 1045 \text{ g As}_2\text{O}_3$.

Aus diesen einleitenden Versuchen ergibt sich, daß die Titration nur dann in der gewünschten Weise verläuft, wenn in einem nicht zu kleinen Flüssigkeitsvolumen eine genügende Menge Salzsäure vorhanden ist. Der Zweck der weiteren Versuche war nun die Feststellung der Salzsäuremengen, welche zu einem glatten Verlauf der Titration erforderlich sind.

Versuch 4.

25 cm^3 der Arsenigsäurelösung, die 0·1237 g As_2O_3 und zirka 0·08 g NaOH enthielt, wurden mit 50 cm^3 Wasser und 0·5 cm^3 konzentrierter Salzsäure versetzt und titriert. Es trat gleich bei Beginn der Titration Gelbfärbung ein, daher wurden noch 0·5 cm^3 Salzsäure hinzugefügt, worauf die Titration ohne Störung beendet werden konnte.

Verbraucht 25·3 cm^3 KMnO_4 .

Gefunden 0·1235 g As_2O_3 .

Versuch 5.

Um die obere Grenze des Salzsäurezusatzes festzustellen, wurden unter denselben Bedingungen wie bei Versuch 4 25 cm^3 konzentrierte Salzsäure zugegeben. Die Titration konnte ohne Auftreten der Braunfärbung durchgeführt werden.

Verbraucht 25·3 cm^3 KMnO_4 .

Gefunden 0·1235 g As_2O_3 .

Versuch 6.

Diesmal wurden 30 cm^3 konzentrierte Salzsäure hinzugesetzt und die Permanganatlösung zufließen gelassen. Die Lösung blieb anfangs farblos, wurde aber bei weiterem Zusatz braungelb. Unter diesen Bedingungen scheint also die Manganstufe ziemlich beständig zu sein.

Verbraucht . . . 25·6 cm^3 KMnO_4 (statt 25·3 cm^3 bei normalem Verlaufe).

Aus diesen Versuchen ergibt sich für allgemeine Fälle folgende Art der Ausführung: Eine gewogene Menge von 0·1 bis 0·3 g arseniger Säure wird in wenig konzentrierter Natronlauge, die etwa 1 g festes Natriumhydroxyd enthält, in einer Porzellanschale gelöst und hierauf mit 100 bis 200 cm^3 Wasser verdünnt. Man säuert dann mit konzentrierter Salzsäure ($D = 1·19$) an, indem man auf 1 g zur Lösung verwendetes Natriumhydroxyd 10 bis 15 cm^3 Salzsäure zusetzt. Man läßt dann die Permanganatlösung in der Kälte tropfenweise unter beständigem Umrühren der zu bestimmenden Arsenchlorid-

lösung zufließen. Unter diesen Bedingungen tritt keine Braunfärbung auf und die Endreaktion ist durch eine Rosafärbung, welche 2 bis 3 Minuten anhält, deutlich erkennbar.

Als allgemeine Regel für die Titration gilt, das Volumen der Arsenchloridlösung zwischen 50 bis 200 cm^3 zu wählen. Damit die Azidität der Flüssigkeit richtig getroffen wird, ist es vorteilhaft, eine saure Lösung vorerst mit Natronlauge genau zu neutralisieren und dann etwa 5 bis 10 cm^3 konzentrierte Salzsäure hinzuzusetzen. Sollte dennoch schwache Gelbfärbung auftreten, so war der Zusatz der Permanganatlösung zu rasch erfolgt.

Die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Versuche zeigen, daß man in dieser Weise gute Ergebnisse erhält und daß demnach die direkte Titration der arsenigen Säure auch in salzsaurer Lösung möglich ist.

Nr.	Einwage As_2O_3 g	Verbraucht zehntelnorm. KMnO_4 cm^3	Gefunden As_2O_3 g	Differenz As_2O_3 g	Fehler As_2O_3 %
1	0.0990	20.3	0.0990	± 0.0	± 0.0
2	0.1045	21.4	0.1045	± 0.0	± 0.0
3	0.1237	25.3	0.1235	-0.0002	-0.1
4	0.2776	56.8	0.2773	-0.0003	-0.1
5	0.1729	35.4	0.1728	-0.0001	-0.05
6	0.1985	40.2	0.1983	-0.0002	-0.1
7	0.2315	47.4	0.2313	-0.0002	-0.08
8	0.2076	42.5	0.2075	-0.0001	-0.04
9	0.2605	53.4	0.2607	+0.0002	+0.07
10	0.3155	64.6	0.3154	-0.0001	-0.03
11	0.3308	67.8	0.3310	+0.0002	+0.06
12	0.3463	70.9	0.3461	-0.0002	-0.05
13	0.3933	80.5	0.3930	-0.0003	-0.07
14	0.4210	86.3	0.4213	+0.0003	+0.07