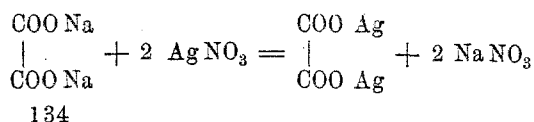


versetzte und in üblicher Weise nach Auffüllen auf 100 *ccm* filtrierte und einen Teil des Filtrats mit $\frac{n}{10}$ -Rhodanammonium titrierte.

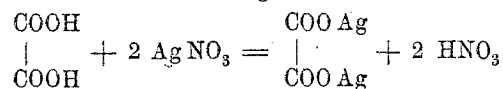
Gemäß der Reaktion:



entspricht jeder verbrauchte *ccm* $\frac{n}{10}$ -Silbernitrat 6,7 *mg* Natriumoxalat.

Angewandt <i>g</i>	Verbrauch an $\frac{n}{10}$ -Silbernitrat <i>ccm</i>	Gefunden <i>g</i>
0,1119	16,78	0,1124
0,1119	16,68	0,1118
0,1399	21,03	0,1409
0,1399	20,95	0,1404
0,1452	21,71	0,1454
0,1452	21,73	0,1455

Oxalsäure selbst kann man nicht ohne weiteres in derselben Weise titrieren, da die nach der Gleichung:



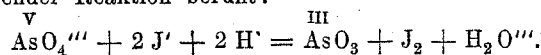
freiwerdende Salpetersäure das Silberoxalat auflöst. Man kann aber das Verfahren so abändern, dass man die Oxalsäure vor dem Zusatz des Silbernitrats unter Anwendung von Phenolphthalein mit Alkalilauge neutralisiert, und erhält dann eben so genaue Werte (1 *ccm* $\frac{n}{10}$ -Silbernitrat = 4,5 *mg* Oxalsäure). Beispiel: Angewandt 0,1059 *g* Oxalsäure; Verbrauch an $\frac{n}{10}$ -Silbernitrat 23,50 *ccm*; gefunden 0,1058 *g* Oxalsäure.

Arsensäurebestimmung.

Von

L. Rosenthaler, Bern.

Unter obigem Titel habe ich in dieser Zeitschrift ¹⁾ vor 15 Jahren ein jodometrisches Verfahren zur Bestimmung der Arsensäure beschrieben, das auf folgender Reaktion beruht:



¹⁾ Diese Ztschrft. 45, 596 (1906).

Das Arsenation gibt in saurer Lösung ein Sauerstoffatom ab, das die negativen Ladungen von 2 Jod-Ionen aufnimmt und sich mit 2 H-Ionen zu Wasser vereinigt, während elektrisch neutrales elementares Jod entsteht. Die Reaktion verläuft quantitativ nur, wenn viel Säure vorhanden ist. Meine damaligen Versuche zeigten, dass ein Gehalt von 12,5% HCl noch nicht genügt, um die Reaktion in 10—15 Minuten bei Zimmertemperatur zu Ende gehen zu lassen, wohl aber ein HCl-Gehalt von 16,66%. Als bequemes Anzeichen für den richtigen Gehalt an Säure hatte ich angegeben, man solle der konzentrierten Lösung des Arsenats nach Zusatz von Jodkalium so viel Salzsäure oder 50%ige Schwefelsäure hinzusetzen, bis ein Niederschlag entsteht, und diesen in möglichst wenig Wasser lösen. Nach 10—15 Minuten wird dann mit Thiosulfat titriert.

Dieses bequeme Verfahren ist dann auch von anderer Seite häufig verwendet worden. Im 5. deutschen Arzneibuch dient es nach Mineralisierung des Arsens zur Bestimmung von Atoxyl und Arsacetin, ebenso in der Modifikation dieses Verfahrens, die von E. Rupp und F. Lehmann¹⁾ ausgearbeitet wurde. J. Valentin²⁾ benutzte sie, wie ich übrigens schon in einem Falle vorher³⁾, zu Metalltitrationen, Sjöström⁴⁾ zur Bestimmung des Arsengehalts in Arsensäure und Alkaliarsenaten und E. Schmidt⁵⁾ zur Bestimmung des Arsentrisulfids. Das Verfahren wurde ferner von J. M. Kolthoff⁶⁾ nachgeprüft und im wesentlichen bestätigt. Um so mehr war ich erstaunt, dass neuerdings P. Fleury⁷⁾ sich gegen das Verfahren ausspricht. Und zwar erhebt er dagegen eine ganze Reihe von Einwendungen:

1. Bei dem Verfahren werde nicht das Arsen selbst bestimmt, sondern ein Reaktionsprodukt.
2. Man brauche dazu Thiosulfatlösung und deren Haltbarkeit sei zweifelhaft.
3. Man finde stets etwas zu viel Jod und damit zu viel Arsen, was auf eine Zersetzung des Jodwasserstoffes durch den Sauerstoff der Luft zurückgeführt wird.

¹⁾ Apoth. Ztg. **26**, 203 (1911); vergl. diese Ztschrft. **51**, 154 (1912).

²⁾ Diese Ztschrft. **54**, 76 (1915).

³⁾ Diese Ztschrft. **46**, 714 (1907).

⁴⁾ Pharm. Rev. 1914, nach Pharm. Ztg. **59**, 368 (1914).

⁵⁾ Arch. der Pharm. **255**, 61 (1917).

⁶⁾ Pharm. Weekbl. **56**, 1332 (1919).

⁷⁾ Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **XXI**, 385 (1920); vergl. diese Ztschrft. **60**, 399 (1921).

4. Es bestehe die Notwendigkeit, in kleinem Volumen zu arbeiten.

5. Die Angabe über die zuzusetzende Menge Salzsäure sei äusserst unbestimmt.

Zu 1. Der Vorwurf, dass nur ein Reaktionsprodukt bestimmt wird, trifft nicht allein das von mir angegebene Verfahren, sondern einen grossen Zweig der Jodometrie, z. B. alle die zahlreichen Bestimmungen, die darauf beruhen, dass oxydierende Stoffe Jod frei machen. Der Vorwurf ist aber prinzipiell unberechtigt, da es bei quantitativ verlaufenden Reaktionen völlig gleichgültig ist, welches der Reaktionsprodukte bestimmt wird.

Zu 2. Auch der Vorwurf der mangelnden Haltbarkeit der Thio-sulfatlösung trifft den Kern meines Verfahrens nicht. Es genügt dazu, auf die Arbeiten von P. Bohrisch¹⁾, G. Bruhns²⁾ und J. M. Kolthoff³⁾ hinzuweisen, die zeigen, dass die Thiosulfatlösungen für praktische Zwecke ausreichend haltbar sind, wenn sie in richtiger Weise hergestellt und aufbewahrt werden.

Zu 3. Was den Vorwurf betrifft, dass man mit meinem Verfahren stets etwas zu viel finde, so muss zunächst bemerkt werden, dass Herr Fleury die von mir angegebenen Arbeitsbedingungen unrichtig wiedergibt und seine Behauptung mit einigen wenigen Versuchen belegt, die unter ganz anderen Bedingungen ausgeführt sind. Während meine Angabe dahin lautet, dass die Titration nach 10–15 Minuten vorzunehmen ist, gibt Herr Fleury eine Einwirkungsdauer von $\frac{1}{2}$ Stunde an und vergisst ausserdem zu erwähnen, dass der entstandene Niederschlag (s. oben) in Wasser zu lösen ist. Die von ihm angegebenen Zahlen beziehen sich auf Versuche, bei denen auf dem Dampfbad erhitzt wurde.

Um die Einwände des Herrn Fleury experimentell zu prüfen, habe ich dann noch eine Anzahl von Versuchen ausgeführt, bei denen auch der Einfluss der Luft und des Lichts auf den Ausfall der Bestimmung geprüft wurde.

I.

Zur Anwendung kam eine Lösung von Natriumarsenat, von der 30 ccm 0,9440 g Ag_3AsO_4 lieferten. Sie enthielt demgemäß in 20 ccm 0,2530 g Na_2HAsO_4 .

¹⁾ Pharm. Ztg. 59, 360 (1914).

²⁾ Diese Ztschrft. 59, 339 (1920).

³⁾ Jodometrische Studien (1919); diese Ztschrft. 60, 344 (1921).

Nach dem jodometrischen Verfahren wurden ermittelt:

	Verbrauch von $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat <i>ccm</i>	Na_2HAsO_4 <i>g</i>
Nach 10 Minuten . . .	27,21	0,2530
» 10 » . . .	27,27	0,2536
» 30 » . . .	27,27	0,2536

II.

Zur Anwendung kam eine Natriumarsenatlösung, die in 20 *ccm* nach der argentometrischen Bestimmung (Verbrauch 22,58 *ccm* $\frac{n}{10}$ -Silbernitrat) 0,1400 *g* Natriumarsenat enthielt. Die jodometrische Bestimmung ergab unter den verschiedenen, aus der Tabelle ersichtlichen Bedingungen das folgende:

Zeit Min.	Bedingungen	Verbrauch v. $\frac{n}{10}$ -Thio- sulfat <i>ccm</i>	Na_2HAsO_4 <i>g</i>
10	Zerstreutes Licht . . .	15,12	0,1406
15	Zerstreutes Licht . . .	15,17	0,1410
15	Zerstreutes Licht . . .	15,12	0,1406
15	Zerstreutes Licht, Zusatz von 2 <i>g</i> Natrium- bicarbonat	15,01	0,1396
20	Zerstreutes Licht . . .	15,32	0,1425
20	Zerstreutes Licht . . .	15,37	0,1421
30	Zerstreutes Licht, Vertreibung der Luft durch CO_2	15,12	0,1406
40	Zerstreutes Licht, Zusatz von 2 <i>g</i> Natrium- bicarbonat	15,01	0,1396
45	Zerstreutes Licht, CO_2		
45	Im Dunkeln, CO_2 . .		
45	Zerstreutes Licht . . .	15,06	0,1406
45	Zusatz von 5 <i>g</i> Natrium- bicarbonat		

III.

Zur Anwendung kam eine Natriumarsenatlösung, von der 20 *ccm* nach argentometrischer Bestimmung (Verbrauch 20,8 *ccm* $\frac{n}{10}$ -Silbernitrat) 0,1290 g Na_2HAsO_4 enthielten. Die jodometrische Bestimmung ergab unter den verschiedenen, aus der Tabelle ersichtlichen Bedingungen für je 20 *ccm* dieser Lösung das folgende:

Zeit Min.	Bedingungen	Verbrauch an $\frac{n}{10}$ -Thio- sulfat <i>ccm</i>	Na_2HAsO_4 g
10	Zerstreutes Licht	13,89	0,1292
15	Zerstreutes Licht, Zusatz von 5 g Natrium- bicarbonat	13,86	0,1289
15	Zerstreutes Licht	13,94	0,1296
15	Zerstreutes Licht, Zusatz von 5 g Natrium- bicarbonat	13,83	0,1286
15	Im Dunkeln, Zusatz von 5 g Natrium- bicarbonat	13,83	0,1286
20	Zerstreutes Licht	13,83	0,1286
20	Zerstreutes Licht, Zusatz von 5 g Natrium- bicarbonat	13,83	0,1286
20	Wie vorhergehend	13,89	0,1292
25	Zerstreutes Licht, Zusatz von 5 g Natrium- bicarbonat	13,94	0,1296
45	Zerstreutes Licht, Zusatz von 5 g Natrium- bicarbonat	13,80	0,1283
—	Im Dunkeln, Zusatz von 5 g Natrium- bicarbonat	13,80	0,1283
60	Zerstreutes Licht, Zusatz von 5 g Natrium- bicarbonat	13,83	0,1286
60	Zerstreutes Licht, Vertreiben der Luft durch Einleiten von CO_2	13,83	0,1286

Die Versuche zeigen, dass zerstreutes Licht ohne Einfluss auf die Reaktion ist, dass aber der Luftsauerstoff bei kurzer Einwirkung geringe, bei längerer grössere Mehrwerte bedingt, die aber leicht dadurch vermieden werden können, dass man dem Reaktionsgemisch vor Zusatz des Jodkaliums Natriumbicarbonat hinzufügt, also die Luft durch Kohlensäure verdrängt.

Zu 4. und 5. Die Einwände, dass man in kleinem Volumen arbeiten müsse und dass die Angabe über die zuzusetzende Menge Salzsäure unbestimmt sei, sind unberechtigt, da ich, wie bereits erwähnt, die Angabe machte, dass ein HCl-Gehalt von 16,6% genügt. Kolthoff findet in guter Übereinstimmung, dass die nötige HCl-Konzentration grösser als 4 n sein muss. Ich habe jetzt auch noch mit Schwefelsäure einige Versuche angestellt und ermittelt, dass ein Zusatz von 10 ccm Schwefelsäure auf 70 ccm Flüssigkeit nicht genügt, um die Reaktion in 20 Minuten zu Ende zu führen, dass aber ein Gehalt von 33 $\frac{1}{3}$ % Schwefelsäure ausreichend war, um die Reaktion in 10 Minuten zu Ende zu führen.

Ausserdem mag noch erwähnt werden, dass Herr Fleury mir noch vorwirft, den bei der Reaktion entstehenden Niederschlag nicht untersucht zu haben. Herr Fleury hat ihn zwar auch nicht untersucht, aber er weiss trotzdem die Zusammensetzung anzugeben: $2 \text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{KJ}$, ein Niederschlag, der Herrn Fleury bei ähnlichen Untersuchungen schon oft begegnet ist und den er deswegen allein vom Ansehen erkannte. Herr Fleury, der diesen Niederschlag als weiss schildert, scheint nicht beobachtet zu haben, dass der Niederschlag, der aus der sauren Arsenatlösung auf Zusatz von Jodkalium ausfällt, gelb oder orange gefärbt ist. Ich habe es deshalb trotz der bestimmten Angabe von Fleury vorgezogen, den Niederschlag zu untersuchen.

Eine Lösung von 10 g Natriumarsenat in 200 g Wasser wurde mit 100 ccm Schwefelsäure und nach dem Abkühlen mit einer Lösung von 50 g Jodkalium in gleichviel Wasser versetzt. Er wurde an der Saugpumpe scharf abgesaugt, zuerst zur Entfernung freien Jods mit warmem Petroläther und dann mit heissem Benzol behandelt, worin er sich zum allergrössten Teil löste. Beim Erkalten scheiden sich orangegelbe glänzende Kristalle aus, von denen durch Konzentration der Mutterlauge noch eine weitere Menge gewonnen werden kann. Die Gesamtausbeute betrug 11 g. Die Kristalle erwiesen sich als frei von Aschebestandteilen, die qualitative Untersuchung ergab nur die Anwesenheit

von Arsen und Jod. Die quantitative Untersuchung wurde nach den Angaben von Erw. Richter¹⁾ vorgenommen. 0,273 g Substanz wurden in 100 g Wasser kalt gelöst. Sie verbrauchten:

17,04 ccm $\frac{N}{10}$ Kalilauge und 12,04 ccm $\frac{N}{10}$ -Jodlösung

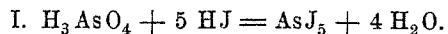
$= 0,2277 \text{ g} = 83,13\% \text{ J} = 0,0451 \text{ g} = 16,46\% \text{ As.}$

Berechnet auf AsJ_3 83,55% J und 16,45% As.

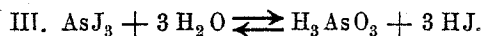
Die Substanz besteht demnach aus Arsentrijodid.

Obgleich Arsentrijodid sich auch sekundär aus arseniger Säure und Jodwasserstoff bilden kann, so liegt doch auch kein Grund gegen die Annahme vor, dass es sich hier um ein primäres Reaktionsprodukt handelt. Bedenkt man weiter, dass es eine gewisse Zeit braucht, bis alles Jod gebildet ist, so erscheint es als das Nächstliegende anzunehmen, dass das erste Reaktionsprodukt Arsenpentajodid ist und dass durch dessen Zerfall Arsentrijodid und Jod entstehen.

Die Reaktion zwischen Arsensäure und Jodwasserstoff nimmt also in stark saurer Lösung wahrscheinlich folgenden Verlauf:



Arsentrijodid zerfällt dann unter dem Einfluss des Wassers teilweise oder bei hinreichender Verdünnung praktisch vollständig in arsenige Säure und Jodwasserstoff.



Zusammenfassung.

1. Bei der angegebenen jodometrischen Arsensäurebestimmung ist zerstreutes Licht ohne Einfluss auf das Ergebnis.

2. Dagegen bewirkt der Sauerstoff der Luft durch Oxydation des Jodwasserstoffs eine Mehrbildung von Jod, die indes bei einer Reaktionsdauer von 10 Minuten vernachlässigt werden kann. Kann man die Reaktion in dieser Zeit nicht zu Ende führen, so empfiehlt es sich, vor dem Zusatz des Jodkaliums 5 g Natriumbicarbonat (für ein Glas von ca. 200 ccm Inhalt) zuzusetzen. Der Gehalt der Flüssigkeit an HCl soll mindestens 16%, der von H_2SO_4 mindestens $33\frac{1}{3}\%$ betragen. Für die Verwendung von Schwefelsäure ergibt sich damit folgende Vorschrift für die jodometrische Bestimmung der Arsensäure:

Die in einer 200 ccm Glasstöpselflasche befindliche Lösung der Arsensäure oder des Arsenats versetzt man mit so viel konzentrierter

¹⁾ Apoth. Ztg. 26, 728 (1911).

Schwefelsäure, dass die Gesamtkonzentration davon $33\frac{1}{3}\%$ beträgt und fügt weiter nach Abkühlen unter der Wasserleitung 5 g Natriumbicarbonat¹⁾ in kleinen Anteilen hinzu. Dann setzt man eine konzentrierte Lösung von Jodkalium (in der Regel wird 1—2 g genügen) hinzu, löst einen etwa entstandenen Niederschlag in wenig Wasser auf und titriert nach frühestens 10 Minuten mit $\frac{1}{10}$ -Thiosulfatlösung bis zur Entfärbung der Flüssigkeit.

3. Der durch Zusatz von Jodkalium zu der stark sauren Lösung von Arsensäure (oder eines Arsenats) sich bildende Niederschlag besteht im wesentlichen aus Arsenijodid.

Die Anwendung der Leitfähigkeitstiteration in der Fällungsanalyse²⁾.

Von

J. M. Kolthoff.

II. Leitfähigkeitstiterationen mit Silbernitrat.

I. Bestimmung von Chlorid, Bromid und Jodid und von Jodid neben Chlorid und Bromid.

Bekanntlich können die Halogenide mit Silbernitrat titrimetrisch genau bestimmt werden. Weil die Bestimmung bei nicht zu grossen Verdünnungen nach Mohr mit Chromat als Indikator sehr einfach vor sich geht, so wird man diese Methode immer anwenden. Nur in gefärbten Flüssigkeiten oder bei sehr geringen Konzentrationen der Halogenide hat man Schwierigkeiten bei der Titration nach Mohr. In diesen Fällen liefert die Leitfähigkeitsbestimmung vorzügliche Resultate, so dass man auch sehr verdünnte Halogenlösungen, ohne vorher einzudampfen, direkt bestimmen kann. Von Bedeutung ist dies u. a. bei der Bestimmung von Chlorid in Trinkwasser. Dass die Resultate genau sind, ergibt sich aus den folgenden Resultaten:

25 ccm 0,1 n-Natriumchlorid	verbrauchten	$\left. \begin{matrix} 2,51 \\ 2,50 \end{matrix} \right\}$	ccm n-Silbernitrat
(Abweichung i. M. + 0,2 %).			
25 ccm 0,01 n-Natriumchlorid	verbrauchten	$\left. \begin{matrix} 2,51 \\ 2,51 \end{matrix} \right\}$	ccm 0,1 n-AgNO ₃
(Abweichung + 0,4 %).			
25 ccm 0,001 n-Natriumchlorid	verbrauchten	$\left. \begin{matrix} 2,525 \\ 2,525 \end{matrix} \right\}$	ccm 0,01 n-AgNO ₃
(Abweichung + 1 %).			

¹⁾ Für die 5 g Natriumbicarbonat sind 3 g Schwefelsäure mehr zu nehmen.

²⁾ Fortsetzung von S. 180 dieses Bandes.