

**57. O. Kühling: Ueber das Verhalten der arsenigen Säure gegen Permanganat.**

(Eingegangen am 11. Februar.)

Im Anschluss an meine vor einiger Zeit ausgearbeitete Methode zur Bestimmung der phosphorigen Säure (diese Berichte 33, 2914 [1900]) habe ich das Verhalten der arsenigen Säure einer Untersuchung unterzogen und gefunden, dass auch diese mit Permanganat bestimmt werden kann.

Löst man arsenige Säure in wenig Alkali, versetzt die Lösung mit einer ausreichenden Menge Zinksulfat und giebt Permanganat hinzu, so findet schon in der Kälte Entfärbung statt. Nachdem etwa 70—80 pCt. der angewendeten Säure oxydiert sind, tritt bleibende Rothfärbung ein, der Rest des Arsens wird erst in der Hitze oxydiert. Aber auch bei erhöhter Temperatur nimmt die Reactionsgeschwindigkeit gegen Ende der Operation stark ab, und man darf deshalb die Umsetzung erst dann als beendet ansehen, wenn die die Endreaction bezeichnende Rothfärbung, welche übrigens leicht zu erkennen ist, noch nach  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade bestehen bleibt. Die Permanganatlösung kann man, so lange die Entfärbung in der Kälte stattfindet, rasch hinzugeben; später lässt man zweckmässig jedesmal nur kleine Mengen (nicht mehr als 0.2 ccm) zufiessen, die man durch Erwärmung auf dem Wasserbade entfärbt, ehe man von Neuem mit Permanganat versetzt. Verfährt man nicht in dieser Weise, sondern giebt, etwa veranlasst durch den bereits annähernd bekannten Verbrauch an Maassflüssigkeit, grössere Mengen (0.5—1 ccm) hinzu, so tritt zuweilen vor Beendigung der Oxydation eine auffallend starke Verzögerung der Umsetzung ein, bei welcher die Rothfärbung auch bei  $\frac{1}{2}$ -stündigem Erwärmten noch bestehen bleiben kann.

Die Lösung, welche längere Zeit mit Permanganat erwärmt wird, muss selbstverständlich frei von oxydablen Stoffen sein. Zum Lösen verwendet man deshalb, da das gewöhnliche Aetzalkali, ebenso wie Soda und Bicarbonat selten gegen Permanganat indifferent sind, aus Alkohol krystallisiertes Kali, welches durch wiederholtes Ein dampfen seiner wässrigen Lösung von Alkohol befreit wird. — Vermeidet man einen Ueberschuss von Alkali, so genügt zunächst ein Zusatz von 20 ccm 10-procentiger Zinksulfatlösung; zweckmässig versetzt man aber die Lösung von Neuem mit etwas Zinksulfat, wenn auch in der Hitze das Tempo, in welchem Entfärbung eintritt, sich zu verzögern beginnt.

Da diese Methode ziemlich lange Zeit in Anspruch nimmt, so habe ich versucht, sie in ähnlicher Weise zu modifizieren, wie ich es bei der phosphorigen Säure beschrieben habe, d. h. die Lösung zunächst mit einem Ueberschuss von Permanganat zu erwärmen und

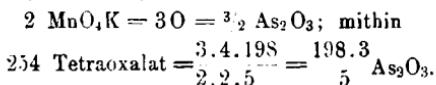
nun entweder das abgeschiedene Mangansperoxyd oder das unverbrauchte Permanganat jodometrisch zu bestimmen. Beide Methoden führten aber hier nicht zum Ziel, weil, wenn man in üblicher Weise das durch die Superoxyde aus Jodkaliumlösung ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert, kurz nach eingetretener Entfärbung von Neuem Jodabscheidung eintritt, ein Process, der sich auch nach erneuter Entfärbung durch Thiosulfat noch mehrere Male wiederholt und jedenfalls durch die Anwesenheit der Arsensäure bedingt ist, die im Niederschlag an Zink gebunden sein dürfte.

Dagegen gelingt es, die Oxydation in anderer Weise zu beschleunigen. Arsenige Säure wird nämlich auch in schwefelsaurer Lösung durch Permanganat glatt oxydiert (ohne Anwendung von Zinksulfat), wenn man die Operation in ziemlich stark saurer Lösung und annähernd bei Siedehitze vornimmt. Man verwendet zweckmässig Lösungen, welche etwa 10—20 Procent Schwefelsäure enthalten. Da unter diesen Umständen das Permanganat sehr energisch wirkt, so muss man noch sorgfältiger als vorher darauf achten, dass die zum Lösen verwendeten Reagentien frei von oxydablen Stoffen sind, oder man muss die Lösungsmittel in abgemessenen Mengen verwenden und im aliquoten Theil die unter den Verhältnissen der Analyse von ihnen selbst verbrauchte Permanganatmenge bestimmen. Man vermeidet diesen umständlichen Weg am besten dadurch, dass man die arsenige Säure zunächst mit einer etwa 30—40-prozentigen Schwefelsäure erwärmt, wobei nach kurzer Zeit fast vollständige Lösung eintritt. Bleiben einige Flocken zurück, so ist das unerheblich, da der Rest im Laufe der Operation sich doch allmählich auflöst. — Das Gefäss, in welchem man die Operation vornimmt, wird zweckmässig mit Permanganat und Schwefelsäure gereinigt. — Die Analyse selbst führt man in der Weise aus, dass man die auf etwa 100 ccm verdünnte Lösung im Erlenmeyer bis fast zum Sieden erhitzt und dann ansfangs rasch, später langsamer Permanganat zugiebt, wobei man von Zeit zu Zeit von Neuem erhitzen muss. — Die Entfärbung geht zunächst ziemlich rasch vor sich; sind nur noch geringe Mengen unoxydierter arseniger Säure vorhanden, so erfolgt sie langsamer; man erhitzt dann nach dem jedesmaligen Permanganatzusatz 1—2 Minuten lang bis fast zum Sieden und betrachtet die Oxydation als beendet, wenn nach dieser Operation die Rothfärbung nicht mehr verschwindet. Zu empfehlen ist es, in einer Vorprobe den ungefähren Permanganatverbrauch durch jedesmaligen Zusatz von ca. 0.5 ccm zu ermitteln um dann in einem zweiten Versuch von vornherein soviel Maassflüssigkeit zuzugeben, als vorhin eben noch entfärbt wurde, und dann durch tropfenweisen Zusatz die Analyse zu Ende zu führen.

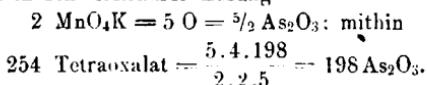
Die Versuche wurden mit glasiger arseniger Säure ausgeführt, welche durch wiederholte Sublimation auf das Sorgfältigste gereinigt

wurde. — Die Permanganatlösungen wurden auf Tetraoxalat eingestellt. Bezuglich der Berechnung ist zu berücksichtigen, dass beim Titriren unter Anwendung von Zinksulfat 2 Mol. Kaliumpermanganat 3 Sauerstoffatome, in schwefelsaurer Lösung aber deren 5 abgeben. Auf Tetraoxalat bezogen, würde das durch folgende Verhältnisse ausgedrückt werden:  $C_2O_4HK + C_2O_4H_2 + 2H_2O$  (254 Gewichtstheile) =  $\frac{4}{5}$  Kaliumpermanganat:

I. Analysen mit Zinksulfat:



II. Analysen in schwefelsaurer Lösung:



Angewendet wurden die folgenden Permanganatlösungen:

A: 0.2880 g	Tetraoxalat	= 31.50 ccm
B: 0.2967 »	»	= 36.55 »
C: 0.2976 »	»	= 36.05 »
D: 0.2964 »	»	= 42.55 »

I. Analysen bei Gegenwart von Zinksulfat:

1. 0.2158 g Substanz verbrauchten	30.45 ccm Lösung	A = 0.2171 g As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .
2. 0.2171 »	30.55 »	» = 0.2177 »
3. 0.2175 »	30.65 »	» = 0.2185 »
4. 0.2178 »	30.75 »	» = 0.2192 »
5. 0.1540 »	40.15 »	C = 0.1550 »
6. 0.1540 »	40.20 »	» = 0.1553 »
7. 0.1535 »	39.45 »	» = 0.1523 »
8. 0.1536 »	40.00 »	» = 0.1546 »
9. 0.1557 »	53.65 »	D = 0.1562 »
10. 0.1541 »	53.20 »	» = 0.1548 »

II. Analysen in schwefelsaurer Lösung:

1. 0.2173 g Substanz verbrauchen	34.4 ccm Lösung	B = 0.2177 g As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .
2. 0.2178 »	34.50 »	» = 0.2183 »
3. 0.2163 »	34.25 »	» = 0.2167 »
4. 0.2160 »	34.10 »	» = 0.2153 »
5. 0.2175 »	34.45 »	» = 0.2178 »
6. 0.2169 »	34.30 »	» = 0.2172 »

Anorganisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.