Jodometrische Bestimmung der selenigen Säure und der Selenensäure.

Von

F. A. GOOCH und A. W. PEIRCE.¹

In einer früheren Mitteilung aus unserem Laboratorium² wurde gezeigt, daß ein einfaches Behandeln von seleniger Säure mit angesäuerter Jodkaliumlösung, wie MUTHMANN und SCHÄFER vorschlagen,³ nicht genügt, um diejenige Menge Jod frei zu machen, welche der Annahme entsprechen würde, daß alles Selen der selenigen Säure zu freiem Selen reduziert wird. Andererseits fanden wir, daß eine quantitative Abgabe von Jod erfolgt, wenn die Lösung unter bestimmten Bedingungen destilliert wird. Doch bleibt hierbei ein kleiner Teil des Jod im Rückstande, und es wird daher eine doppelte Jodbestimmung im Destillat und im Rückstande notwendig. Obgleich die Methode gute analytische Resultate giebt und durchaus nicht schwer auszuführen ist, so würde es doch bedeutend bequemer und vorteilhafter sein, wenn die ganze Jodmenge auf einmal im Rückstand bestimmt werden könnte. Wir haben daher versucht, für den vorliegenden Fall ein Prinzip in Anwendung zu bringen, welches in unserem Laboratorium bezüglich einer anderen Methode, der Bestimmung von Chloraten,⁴ ausgearbeitet wurde.

¹ Ins Deutsche übertragen von EDMUND THIELE, München.

² GOOCH und REYNOLDS, *Diese Zeitschr.* **10**, 248.

³ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1008.

⁴ GOOCH und SMITH, *Amer. Journ. Sc. [Sill.]* **42**, 220.

Wenn man eine Lösung von Arsensäure mit Jodkalium und Schwefelsäure unter bestimmten Bedingungen erhitzt, so wird die Arsensäure unter Freiwerden von Jod zu arseniger Säure reduziert.¹ Ist die Arsensäure im Überschufs, so wird alles Jod frei und die Menge des Jod läßt sich aus der Menge der gebildeten arsenigen Säure bestimmen, indem die alkalisch gemachte Lösung mit Normaljodlösung titriert wird. Die verbrauchte Menge Jod entspricht genau dem durch den Reduktionsprozeß frei gewordenen Jod. Wenn nun aber zugleich eine andere, leichter als die Arsensäure reduzierbare Substanz zugegen ist, so wird diese natürlich an der Reduktion durch die Jodwasserstoffsäure teilnehmen, und es wird entsprechend weniger arsenige Säure gebildet werden. Wird z. B. eine Lösung, welche ein Chlorat, Arsensäure, Jodkalium und Schwefelsäure enthält, unter bestimmten Bedingungen erhitzt, so kann man nach Titration der gebildeten arsenigen Säure und aus dem bekannten Gehalt an Jodkalium berechnen, wie viel Chlorat die Mischung enthielt. Wir glaubten nun, was auch durch die nachfolgenden Bestimmungen bestätigt wurde, daß sich selenige Säure unter denselben Verhältnissen ebenso verhalten würde.

Reines Selendioxyd erhielten wir durch Oxydation von reinem Selen mit starker Salpetersäure, Abdampfen der Lösung, Lösen des Rückstandes in Wasser, Versetzen mit Ätzbaryt, bis kein Niederschlag mehr erfolgte, Abfiltrieren, Eindampfen der Lösung und wiederholte Sublimation des Rückstandes im Sauerstoffstrom, bis das Sublimat rein weiß war. Von dem so erhaltenen Selendioxyd wurde eine Normallösung dargestellt, von welcher für die Versuche einzelne Portionen abgemessen und gewogen wurden. Zu jeder abgewogenen Portion wurde in einem Erlenmeyerkolben von 300 ccm Inhalt eine abgewogene Menge von Jodkalium (etwas mehr als die theoretisch erforderliche Menge) in einer entsprechend konz. Lösung, deren Reduktionsvermögen gegen Arsensäure unter den Versuchsbedingungen bekannt war, hinzugefügt. Schließlich wurde noch eine Lösung, die ungefähr 2 g saures arsensaures Kalium enthielt, und 20 ccm halbverdünnter Schwefelsäure zugesetzt.

Um einem mechanischen Verlust vorzubeugen, liefs man eine kurz abgeschnittene Trockenröhre mit dem weiten Ende in den Hals

¹ Gooch und BROWNING, *Diese Zeitschr.* 4, 178; 398 R.

der Flasche hereinhängen, und versah die Lösung zum Zwecke ruhigen Kochens mit einigen Siedesteinchen. Die Lösung blieb solange im Kochen, bis das ursprüngliche Volum von ungefähr 100 ccm auf 35 ccm verringert war. Diese Konzentration war erforderlich, wenn die Reaktion vollständig verlaufen sollte. Die zurückbleibende Lösung wurde gekühlt, mit Ätzkali fast neutralisiert und so viel konz. Kaliumbikarbonatlösung hinzugefügt, daß 20 ccm dieser Lösung mehr vorhanden waren, als wie zur vollständigen Neutralisation verbraucht wurden. Nach dem Versetzen mit Stärkelösung wurde mit Normaljodlösung titriert. Die erforderliche Menge Jod entsprach der arsenigen Säure, also der Menge Jod, welche durch die Arsensäure frei gemacht war, und die Differenz zwischen diesem und dem ursprünglich in Form von Jodkalium vorhandenen Jod ergibt den Betrag an Jod, welcher von der selenigen Säure frei gemacht wurde.

Se = 79.1, O = 16.

Ursprüngliches Volum ccm	Schließliches Volum ccm	Angew. halbverdünnte H_2SO_4 ccm	Saures arsen-saures Kalium g	Jodkalium g	Ange-wandtes SeO_2 g	Ge-fundenes SeO_2 g	Fehler
100	35	20	2	1.3277	0.1280	0.1275	—0.0005
100	35	20	2	1.0429	0.0998	0.0994	—0.0004
100	35	20	2	1.0887	0.1024	0.1028	+0.0004
100	35	20	2	1.0405	0.1036	0.1028	—0.0008
100	35	20	2	1.0721	0.1030	0.1029	—0.0001
100	35	20	2	0.9958	0.1273	0.1272	—0.0001
125	35	20	2	2.0828	0.1997	0.2000	+0.0003
125	35	20	2	2.2272	0.2110	0.2113	+0.0003
125	35	20	2	2.1535	0.2067	0.2069	+0.0002
150	40	20	2	2.6554	0.2560	0.2549	—0.0011
175	35	20	2	3.2428	0.3110	0.3118	+0.0008
175	35	20	2	3.2428	0.3085	0.3083	—0.0002

Die Reduktion der selenigen Säure scheint also nach dieser Methode quantitativ zu verlaufen.

Bei der Behandlung der Selensäure in gleicher Weise ergab es sich, daß die Arsensäure auf das Jodid schon einwirkt, bevor die Selensäure vollständig reduziert war. Es muß also, wenn man die

Jodidmethode auch hier anwenden will, die Selensäure zuerst in selenige Säure übergeführt werden. Am einfachsten wäre die Selensäure durch Kochen mit Salzsäure von bestimmtem Gehalt zu reduzieren,¹ doch ist hier die Gegenwart von Salzsäure ausgeschlossen, da dann bei dem folgenden langen Kochen der Lösung Arsenchlorür verdampfen würde. In einer letzthin veröffentlichten Arbeit² aus unserem Laboratorium wurde nachgewiesen, daß Selensäure leicht und vollständig durch Kaliumbromid und Schwefelsäure unter bestimmten Bedingungen reduziert werden kann. Da nun Arsentribromid unter den eingehaltenen Bedingungen nicht flüchtig ist, so versuchten wir die jodometrische Bestimmung der Arsensäure in der Weise auszuführen, daß dieselbe zunächst durch den Bromidprozess in selenige Säure übergeführt und diese durch Behandlung mit Arsensäure und Jodkalium in der oben beschriebenen Weise vollständig reduziert wird.

Eine Normallösung von Selensäure stellten wir dar, indem wir eine gewogene Menge von reinem Selendioxyd in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat behandelten, bis die rote Farbe sichtbar blieb. Das ausgefällte Manganoxyd wurde mit Oxalsäure gelöst, und wieder etwas Permanganat hinzugefügt, bis eine schwach rötliche Färbung mindestens eine halbe Stunde sichtbar blieb. Die ganze Flüssigkeit wurde dann auf das gewünschte Volum verdünnt. Abgemessene Portionen dieser Lösung wurden im Erlenmeierkolben mit 1 g Kaliumbromid und 20 ccm halbverdünnter Schwefelsäure versetzt, so daß die Flüssigkeit nun ein Volum von 60—100 ccm hatte, und gekocht, bis die klar gewordene, farblose Lösung sich wieder zu färben begann. Dieser Punkt ist sehr leicht zu erkennen, und man muß genau so lange erhitzen, da man sonst nicht mit Sicherheit auf die Vollständigkeit der Reaktion schließen kann. Die neue Färbung tritt ein ungefähr, wenn das Volum sich auf 35 ccm verringert hat. Die Lösung wird dann gekühlt und in der oben beschriebenen Weise die selenige Säure reduziert. Beim Neutralisieren nach dem letzten Erhitzen erfolgt meistens eine Ausfällung von Mangankarbonat, doch hindert dies die nachfolgende Titration in keiner Weise.

Die nachstehende Tabelle enthält die nach dieser kombinierten Methode ausgeführten Bestimmungen:

¹ Diese Zeitschr. 10, 253.

² Ebenda 10, 256.

Angew. SeO ₂ als H ₂ SeO ₄ g	Angew. KJ bei d. zweiten Reduktion g	Gefundenes SeO ₂ g	Fehler
0.0378	0.6306	0.0380	+0.0002
0.0378	0.5643	0.0374	−0.0004
0.0516	0.7136	0.0517	+0.0001
0.0503	0.7302	0.0508	+0.0005
0.0541	0.6671	0.0544	+0.0003
0.1007	1.3277	0.1011	+0.0004
0.1008	1.3277	0.1011	+0.0003
0.1007	1.2082	0.1005	−0.0002
0.1007	1.1684	0.1016	+0.0009
0.1007	1.0522	0.0999	−0.0008
0.1009	1.2679	0.1005	−0.0004
0.1031	1.1119	0.1032	+0.0001
0.1870	1.8720	0.1879	+0.0009
0.2014	1.9915	0.2020	+0.0006
0.2016	2.0745	0.2025	+0.0009
0.2059	1.8687	0.2064	+0.0005

Es läßt sich also offenbar Selensäure jodometrisch mit Genauigkeit bestimmen, wenn man dieselbe zunächst nach der Bromidmethode in selenige Säure überführt, diese mit Jodkalium und Arsensäure reduziert, und die gebildete arsenige Säure jodometrisch bestimmt.

The Kent Chemical Laboratory of Yale College, New Haven U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Oktober 1895.