

J o d

gegen unterschwefligsaures Natron.

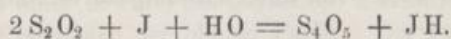
Wechselwirkung der Stoffe.

§. 95. Die Grundlage dieser elegantesten und schönsten aller maassanalytischen Methoden ist die oxydirende Wirkung des Jods, gemessen durch unterschwefligsaures Natron.

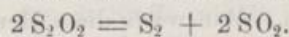
Es ist vor Allem nothwendig, dass man ein chemisch reines, trocknes Jod habe. Dasselbe wird durch Sublimation von käuflichem Jod mit etwas Jodkalium dargestellt, um das darin enthaltene Chlor zu binden. Zuerst entweicht alles Wasser und Jod setzt sich in schwarzen, trocknen, krystallinischen Blättern an die auf die Porzellanschale angeklebte Glascheibe an. Je langsamer und stetiger die Sublimation geschieht, desto grösser, dichter und schöner werden die Krystalle.

Das unterschwefligsaure Natron kommt im Handel ziemlich rein vor. Wenn es chemisch rein ist, so bindet es das Jod genau im Atomverhältniss. Man kann sich jedoch hierauf nicht verlassen, sondern muss seine Stärke nach einem Versuche mit reinem Jod oder mit frisch bereiteter Zehnteljodlösung feststellen. Die gewöhnlichsten Verunreinigungen des unterschwefligsauren Natrons sind schwefelsaures Natron und Chlornatrium. Auf Schwefelsäure prüft man die Lösung mit Chlorbaryum, womit sie keine Spur von Trübung geben wird, wenn das Salz rein ist. Auf Chlor kann man nicht unmittelbar mit Silberlösung prüfen, weil Chlorsilber im unterschwefligsauren Natron löslich ist. Es muss daher erst die unterschweflige Säure zerstört werden. Dies geschieht durch Kochen mit Essigsäure, bis der Schwefel sich vereinigt und gesetzt hat und die schweflige Säure entwichen ist, Filtriren und Zufügen von salpetersaurem Silberoxyd. Im Ganzen sind diese Prüfungen überflüssig, weil man sich durch die Titrestellung auf Jod ganz von der Reinheit des Salzes unabhängig macht.

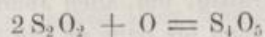
Das unterschwefligsaure Natron hat die Formel $\text{S}_2\text{O}_2 + \text{NaO} + 5\text{HO} = 124$. Wenn es mit einer Lösung von Jod in Jodkalium zusammenkommt, so binden 2 At. unterschweflige Säure 1 At. Sauerstoff aus 1 At. zersetzten Wassers, und es entsteht Tetrathionsäure und Jodwasserstoff:



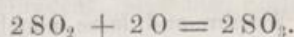
In der Flüssigkeit kann man durch Barytsalze keine Spur Schwefelsäure entdecken. Es ist Regel, dass das unterschwefligsaure Natron in saure Flüssigkeiten komme, in denen bereits das zu messende Jod vollständig ausgeschieden ist. Ist dies der Fall, so geht das unterschwefligsaure Natron regelmässig in Tetrathionsäure über, ohne von der Säure zersetzt zu werden. Sonst aber wird dies Salz von freien Säuren zersetzt und es entstehen 2 At. Schwefel und 2 At. schweflige Säure:



Die 2 At. schweflige Säure nehmen, um in Schwefelsäure überzugehen, 2 At. Sauerstoff resp. Jod auf, sind also doppelt so stark in Bezug auf die Jodlösung, als die unterschweflige Säure, woraus sie entstanden sind, welche nur 1 At. Sauerstoff zu Tetrathionsäure aufnehmen:



und



Es muss also die Bildung von schwefliger Säure vermieden werden, die sich übrigens jedes Mal durch gleichzeitige Trübung von ausgeschiedenem Schwefel verräth. Gegenwart von einfach und doppelt kohlen-saurem Alkali bringt eigenthümliche Störungen in dem Gleichbleiben der Resultate hervor, weshalb dieselbe grundsätzlich zu vermeiden ist.

Chlor und Brom wirken ganz verschieden von Jod, indem sie Schwefelsäure bilden. Nach der Wechselwirkung von unterschwefligsaurem Natron mit Chlor oder unterchlorigsauren Salzen enthält die Flüssigkeit Schwefelsäure, durch Barytsalze nachzuweisen. Es darf deshalb direct kein Chlor damit zusammenkommen, sondern dasselbe muss durch Zusatz von Jodkalium in eine äquivalente Menge Jod umgesetzt sein.

Die Maassflüssigkeiten und Titerstellung.

12,7 Grm. Jod und 24,8 Grm. unterschwefligsaures Natron zu 1 Liter.

§. 96. Die Grundlage der Messung ist die Wirkung des Jods. Dieser Körper eignet sich besonders zum Urmaass, weil er sich leichter wie die meisten anderen chemisch rein darstellen lässt und ein sehr hohes Atomgewicht hat. Es muss deshalb die Bereitung der Zehnteljodlösung mit der grössten Sorgfalt vorgenommen werden.

Um Zehnteljodlösung darzustellen, wäge man $\frac{1}{10}$ At. Jod = 12,7 Grm. auf einem Uhrglase genau ab, was bei grossen Krystallen auf dem offenen Glase geschehen kann. Man werfe diese Menge rasch in eine Literflasche, spüle alle Krystallrestchen mit der Spritzflasche nach und gebe ungefähr 18 Grm. reines Jodkalium und 200 CC. Wasser hinzu. In der gut verschlossenen Flasche bewirke man die Lösung durch öfteres Umschwenken ohne alle Erwärmung. Nun setze man etwa bis zu 500 CC. Wasser zu und schüttele kräftig, um allen Joddampf in die Flüssigkeit aufzunehmen; zuletzt fülle man bis nahe an die 1000 CC. Marke an und vermische durch Umschütteln. Die ganze Operation mache man an einem kühlen Orte mit kaltem Wasser und lasse nachher die Flüssigkeit zur Normaltemperatur von 14° R. warm werden, ergänze alsdann den letzten Rest Wasser bis genau an die Marke und schüttele um. Alle Lösungen, worin freies Jod enthalten ist, sollen nicht mit Korken, sondern mit gut schliessenden Glasstopfen geschlossen sein. Es ist zweckmässig, diese Lösung in kleinen 300 bis 400 CC. fassenden Flaschen, die beinahe gefüllt sind, aufzubewahren. In dieser Bewahrung hält sie sich ohne Verderbniss unbestimmt lange, und während des Gebrauchs kann sie nicht durch Dampfbildung schwächer werden.

Das anzuwendende Jodkalium muss von Jodsäure frei sein. Man findet dies, wenn man eine mit Stärke versetzte Lösung mit etwas Salzsäure vermischt. Im Falle Jodsäure vorhanden ist, wird Jod ausgeschieden und die Flüssigkeit wird blau. Wenn die Flüssigkeit ungefärbt bleibt, so ist es anwendbar.

Die gleichwerthige Lösung von unterschwefligsaurem Natron wird auf diese Jodlösung in der folgenden Art gestellt. Da 2 At. unterschweflige Säure nur 1 At. Sauerstoff oder Jod aufnehmen, so müssen auch 2 At. des unterschwefligsauren Natrons zur Anwendung kommen. Im Falle das Salz rein wäre, würden 24,8 Grm. davon gerade hinreichen, eine der Jodlösung äquivalente Lösung zu geben. Hat man eine grössere Menge dieses Salzes, so kann man mit der ersten Titerstellung zugleich seine Werthbestimmung in der Art vereinigen, dass man in Zukunft mit einer einfachen Wägung sich eine richtige Zehntellösung

darstellen kann. Unter Voraussetzung, dass das unterschwefligsaure Natron rein sei, wäge man genau 24,8 Grm. ab, bringe sie in eine Literflasche, löse, fülle an die Marke und schüttele um. Diese Flüssigkeit muss nun geprüft werden.

Man bringe 10 CC. derselben in ein Becherglas, setze etwas Stärke zu und dann aus einer in 10tel CC. getheilten Fussbürette die Zehnteljodlösung bis zum Erscheinen der blauen Farbe. Der günstigste Fall wäre, dass man genau 10 CC. gebraucht habe. Man wiederhole denselben Versuch mit 20 CC. der ersten Flüssigkeit. Werden auch hier genau 20 CC. Jodlösung verbraucht, so ist das Natronsalz rein, und die Maassflüssigkeit zehntelnormal. Jede Verunreinigung des Natronsalzes bewirkt, dass man weniger Jodlösung als das gleiche Volum verbraucht. Gesetzt, man habe statt 10 CC. nur 9,7 CC. Jodlösung verbraucht, also statt 100 CC. 97 CC., so ist klar, dass das unterschwefligsaure Natron nur 97 Proc. reines Salz und 3 Proc. fremde Stoffe enthält. Statt der angewendeten 24,8 Grm. hätte man nach dem Ansatz

$$24,8 : 97 = x : 100; x = 25,55$$

25,55 Grm. Salz anwenden müssen, und diese Zahl gilt nun in Zukunft für dieselbe Menge des vorhandenen und angewendeten unterschwefligsauren Natrons. Zu dem ganzen Titer hätten also 0,75 Grm. des Salzes zugesetzt werden müssen. Nun sind aus obiger Literflasche bereits 30 CC. Flüssigkeit verbraucht, also nur noch 970 CC. übrig, und da würde nach dem Ansatz

$$1000 : 0,75 = 970 : x; x = 0,728$$

noch 0,728 Grm. unterschwefligsaures Natron abzuwägen und in den 970 CC. zu lösen sein. Nachdem dies geschehen, wiederholt man die Prüfung, und sie wird bei richtiger Arbeit und guten Apparaten auf den Tropfen zutreffen. Diese Flüssigkeit ist jetzt zehntelnormal.

Man bewahre diese Lösung in dem Licht unzugänglichen Gefässen, etwa in einer Papphülse.

Da die Jodreaction ungemein empfindlich ist und man bei sehr kleinen Mengen damit zu bestimmender Körper, wie Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Mangan in Mineralien, zu wenige CC. der Lösung verbrauchen würde, um eine grosse Genauigkeit zu erreichen, so bereitet man sich zu diesen Zwecken $\frac{1}{100}$ Normallösung, indem man 100 CC. von jeder der beiden Zehntellösungen in eine Literflasche bringt und mit Wasser bis an die Marke anfüllt.

1 Tropfen dieser Lösung, der von der Jodlösung $\frac{1}{200}$ Milligramm freies Jod enthält, giebt mit Stärkelösung schon eine deutliche Reaction.

Urprüfung beider Flüssigkeiten.

Wenn die Flüssigkeiten längere Zeit gestanden haben, oder die Flaschen oft geöffnet worden sind, so hat man Ursache, die Richtigkeit der beiden Flüssigkeiten zu bezweifeln. Die Jodlösung wird schwächer durch Verdunsten von Jod beim Gebrauch der Flüssigkeit. Es ist zweckmässig, vor dem Oeffnen der Flasche sie einmal umzuschütteln, um das verdunstete und in Tropfen an den Wänden sitzende Wasser zu sammeln und auch den Joddampf wieder in die Flüssigkeit aufzunehmen. Mit dieser Vorsicht hält sich die Flüssigkeit sehr lange richtig. Die Lösung des unterschwefligsauren Natrons wird durch Oxydation schwächer und setzt einen Niederschlag von weissem Schwefel ab.

Die Urprüfung betrifft beide Flüssigkeiten, obgleich sie nicht immer beide gebraucht werden.

Die Jodlösung kann man in zweierlei Weise prüfen: entweder man geht auf eine gewogene Menge reines Jod zurück, oder man stellt sie gegen eine frisch gewogene Menge von reinem unterschwefligsaurem Natron.

Im ersten Falle wäge man eine beliebige Menge reines Jod zwischen Uhrgläsern oder in einem Platintiegel, bringe sie in eine Stöpselflasche, setze Jodkalium und Wasser zu und lasse bis zur Lösung stehen. Dann füge man Stärkelösung hinzu, und titriere auf farblos mit einer beliebigen Lösung von unterschwefligsaurem Natron. Die verbrauchten CC. notirt man. Nun pipettirt man 10 oder 20 CC. von der zu prüfenden Jodlösung in ein Becherglas und titirt sie mit derselben Lösung von unterschwefligsaurem Natron auf farblos. Die 10 CC. Jodlösung sollen im System 0,127 Grm. Jod enthalten, und diese müssten, wenn sie richtig wären, eine Menge des unterschwefligsauren Natrons verbrauchen, die man aus dem eben gemachten Versuche mit reinem Jod durch eine Proportion berechnen kann. Wenn diese beiden Zahlen nicht gleich sind, so ist die Jodlösung nicht richtig, und muss mit einem constanten Factor multiplicirt werden, welchen man dadurch erhält, dass man diejenige Menge CC., welche die Jodlösung verbrauchen soll, durch jene Menge dividirt, welche sie wirklich verbraucht hat.

Dies Verfahren ist im Ganzen etwas umständlich und man kommt kürzer zum Ziele, wenn man reines unterschwefligsaures Natron hat, was doch leicht zu haben ist.

Man wäge einen Krystall des reinen Salzes ab, löse ihn in Wasser, setze Stärke hinzu und titriere auf lichtblau. Die Berechnung für einen bestimmten Fall geschieht in folgender Weise.

Der Krystall wog 0,634 Grm. und erforderte 127,2 CC. einer unbekannten Jodlösung. Da 24,8 Grm. unterschwefligsaures Natron auf 1000 CC. kommen, so entsprechen die 0,634 Grm. nach dem Ansatz:

$$24,8 : 1000 = 0,634 : \frac{634}{24,8} = 25,54 \text{ CC.}$$

Es sind aber 127,2 CC. verbraucht worden, und der corrigirende Factor ergibt sich aus dem Ansatz:

$$127,2 x = 25,54; \text{ also } x = \frac{25,54}{127,2} = 0,2007.$$

Diese Jodlösung gab mit 0,182 Grm. unterschwefligsaurem Natron = 37 CC. Jodlösung den Factor 0,199 und mit 0,332 Grm. = 88,5 CC. Jodlösung den Factor 0,197. Das Mittel aus den drei Versuchen ist 0,199, und mit dieser Zahl hat man die verbrauchten CC. Jodlösung zu multipliciren, um sie in $\frac{1}{10}$ -normale zu verwandeln und danach zu berechnen.

Durch einen solchen Versuch kann man den Werth jeder beliebigen Jodlösung ohne Weiteres ins System rücken, ohne mit den Atomgewichten mehr zu schaffen zu haben, als in der Berechnung liegt.

Die unterschwefligsaure Natronlösung ist noch mehr dem Verderben unterworfen, wenn sie dem Lichte ausgesetzt ist und längere Zeit steht. Sehr häufig gebraucht man diese allein, wenn nämlich durch oxydirende Körper Jod ausgeschieden wird, welches gemessen werden soll.

Man geht entweder auf frisch gewogenes reines Jod zurück, oder man bedient sich einer $\frac{1}{30}$ normalen Lösung von doppelt chromsaurem Kali.

Die erste Methode führt sich so aus, wie oben die Jodlösung gegen unterschwefligsaures Natron verwendet wurde. Eine gewogene Menge Jod verbraucht eine bestimmte, zu findende Menge der Natronsalzlösung, hätte aber im System (nach dem Ansatz: $1000 : 12,7 = \text{Jod} : x$) eine andere Menge verbrauchen sollen. Der Factor ist nun wieder die Sollmenge dividirt durch die Anzahl CC., welche wirklich verbraucht wurden.

Viel einfacher wird diese Urprüfung, wenn man eine $\frac{1}{30}$ -normale doppelt chromsaure Kalilösung hat, welche sehr titerbeständig ist, besonders wenn man vor dem Oeffnen der Flasche durch Umschütteln die an den Wänden durch Verdunstung abgesetzten Wassertropfen wieder aufgenommen hat. Man pipettirt eine beliebige Menge CC. dieser Lösung, von 4,919 Grm. doppelt chromsaurem Kali im Liter, in eine Stöpselflasche, setzt Jodkaliumlösung und Salzsäure zu und lässt einige Minuten stehen. Nach dem Oeffnen der Flasche setzt man Stärkelösung zu und titirt auf farblos mit der zu prüfenden Flüssigkeit von unterschwefligsaurem Natron. Die CC. der Chromlösung dividirt durch die CC. der Lösung des unterschwefligsauren Natrons geben den constanten Correctionsfactor. Geht diese Division nicht schön auf, so kann man auch die erhaltenen Zahlen zu einer Proportion nehmen, um die richtige Menge im System zu finden. Ein Factor mit drei Stellen hat aber die Bequemlichkeit, dass jede Berechnung nur eine Multiplication ist, die man mit den Crelle'schen Tafeln ohne Weiteres ausführen kann. Hat man die Lösung des Natronsalzes berichtigt, so kann man mit dieser Lösung auch eine vorhandene zweifelhafte Jodlösung stellen. Man steche 10 CC. der Jodlösung heraus und titrire mit dem Natronsalz auf farblos. Die CC. des Natronsalzes mit dem Factor multiplicirt, sind das Soll, und diese

dividirt durch die 10 CC. der Jodlösung geben den Factor für die Jodlösung.

Will man in einer Operation die Factoren für beide Flüssigkeiten stellen, so verfähre man so:

Man pipettire gleiche Mengen Jodlösung und $\frac{1}{30}$ doppelt chromsaures Kali in zwei nebeneinander stehende Gläser und titrire sie beide mit dem unterschwefligsauren Natron nach der oben beschriebenen Vorbereitung auf farblos.

Hier gilt die Chromlösung als Urmaass.

Es wurden verbraucht für

- 1) 20 CC. $\frac{1}{30}$ Chromlösung 20,5 CC. unterschwefligsaures Natron.
- 2) 20 CC. Jodlösung . . . 11,8 CC. " "

So ist der Factor für das unterschwefligsaure Natron

$$= \frac{20}{20,5} = 0,976 \text{ (aus } 20,5 x = 20 \text{)}$$

und für die Jodlösung

$$\frac{20,5}{11,8} = 1,74 \text{ (aus } 11,8 y = 20,5 \text{)}$$

Es hätten auf die 20 CC. Jodlösung soviel CC. unterschwefligsaures Natron verbraucht werden müssen, als auf die 20 CC. Chromlösung verbraucht wurden, nämlich 20,5 CC.; es sind aber nur 11,8 CC. verbraucht worden, folglich $11,8 x = 20,5$.

Die Empfindlichkeit der Reaction ist so gross, dass man in manchen Fällen mit Vortheil $\frac{1}{100}$ normale Flüssigkeiten verwenden kann, wo auf das Liter 1,27 Grm. Jod und 2,48 Grm. unterschwefligsaures Natron kommen.

Bei Bestimmung des Schwefelwasserstoffs in Mineralwässern, im Meerwasser ist die $\frac{1}{100}$ Jodlösung anwendbar, und bei Bestimmung des Eisens im Blute, in Mineralwässern, bei kleinen Mengen von Mangan-oxyd und ähnlichen Fällen ist die entsprechende unterschwefligsaure Natronlösung von Nutzen.

Die Stärkelösung.

§. 97.

Die Stärke wird mit etwas kaltem Wasser vertheilt und dann mit etwa ihrem hundertfachen Gewichte kochenden Wassers übergossen und umgerührt. Man lässt sie in hohen Cylindern absetzen und kann sie dann, wenn sie einigermassen klar ist, ohne Weiteres, sonst aber nach einer vorherigen Filtration gebrauchen. Diese Lösung ist sehr dem Entmischen unterworfen. Eine verdorbene Stärkelösung giebt mit Jod keine

blaue, sondern eine braune Farbe. Die filtrirte und ganz klare Stärkelösung zeigt die blaue Farbe viel schöner, rascher und sicherer, als eine trübe Lösung, worin Stückchen schwimmen, welche erst nach einiger Zeit der Wirkung entfärbt werden.

Bei den vielfachen Anwendungen der Jodlösung und des unterschwefligsauren Natrons in der Maassanalyse ist es eine grosse Belästigung, dass man jedes Mal sich zuerst eine Stärkelösung durch Kochen bereiten muss, und dass dieselbe frisch bereitet nicht klar sein kann, sondern erst durch Filtriren oder Absetzenlassen klar werden muss. Um ein lange Zeit haltbares Stärkepräparat darzustellen, kocht man Stärke in der gewöhnlichen Art zu einem sehr dünnen Kleister, der sich in hohen Glasgefässen durch Absetzen sehr bald klärt. Das Klare giesst man ab, den Rest bringt man auf ein Filtrum und filtrirt durch. In diese frisch bereitete klare Stärkelösung wirft man Kochsalz und schüttelt um, so lange sich noch davon löst. Die durch Absetzen vollkommen geklärte Flüssigkeit füllt man in 3 bis 4 Unzen-Gläser und bewahrt sie im Keller, eines zum Gebrauch im Laboratorium. Für ein Jahr Haltbarkeit habe ich Erfahrung.

Wenn man Stärke mit wenigen Tropfen Wasser vertheilt und nun eine concentrirte Chlorzinklösung in einer Schale mittelst eines Pistills damit verreibt, so entsteht bei gewöhnlicher Temperatur ein vollständiger Kleister bis zum Fadenziehen. Durch allmäliges Beimischen von Wasser erhält man eine trübe, aber ganz gleichmässige starke Stärkelösung, die mit Jodlösung die Stärkereaction wie gekochter und filtrirter Kleister zeigt. Dieser Chlorzinkkleister wird durch Filtriren nicht klar, allein er lässt sich in den meisten Fällen als Reagens benutzen. Es sind nur die Fälle ausgeschlossen, dass man Schwefelalkalien mit Jodlösung, oder selbst Zink mit Ferridcyankalium bestimmen wollte. Sonst ist er überall als Stärkepräparat anzuwenden, namentlich bei allen chlorometrischen Arbeiten. Fällt man das Zink daraus durch kohlensaures Natron, so erhält man durch Filtriren eine vollkommen klare Stärkelösung von sehr starker Reaction mit Jodlösung. Man hat also hier den Vortheil, eine Stärkelösung ohne Kochen bereiten zu können. Bekanntlich übt Chlorzink eine Wirkung auf Holzfaser aus, wie die etwas verdünnte Schwefelsäure bei Bereitung des Pergamentpapiers. Von einer concentrirten Chlorzinklösung wird ein Filtrum in eine schmierige Masse verwandelt, und man kann nicht filtriren. Dieser Versuch scheint zu beweisen, dass das Chlorzink die Hüllen der Stärkekörnchen löst, wodurch dann der Inhalt in Wasser löslich wird. Man erhält wenigstens eine Stärkelösung von grosser Concentration, welche niemals erwärmt worden ist. Die Chlorzinkstärke ist ebenfalls sehr haltbar. Die Kochsalzstärke, deren Anwendung in keinem Falle ausgeschlossen ist, dürfte ihren Platz auf dem Reagentientische eines jeden Laboratoriums einnehmen können.

Später hat Flückiger das Chlorecalcium zu demselben Zwecke

empfohlen. Befeuchtet man Stärkekörner von beliebiger Abstammung mit einer concentrirten Lösung dieses Salzes von etwa $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{3}$ Salzgehalt, so sieht man unter dem Mikroskope dieselben Erscheinungen, wie bei der Einwirkung nicht zu concentrirter Säuren, nur verläuft Alles viel langsamer. Die Stärkekörner verlieren allmählig ihre Form und nach einigen Tagen sieht man nur noch unförmliche Massen ohne bestimmte Conturen.

Schüttelt man in einer Flasche Stärke mit etwa dem 10- bis 20fachen Gemisch Chlorcalciumlösung, so bemerkt man bald, dass sie die Körner durchdringt und sich ganz anders verhält als Wasser. Nach einiger Zeit wird die Mischung schleimig und fadenziehend. Verdünnt man mit viel Wasser, etwa dem 100- bis 180fachen, so erhält man beim Schütteln eine gleiche Gallerte, die sich nach noch grösserer Verdünnung ziemlich gut absetzt und klar filtriren lässt. Wenn man diese Lösung mit Kochsalz sättigt, so hält sie sich sehr lange zum Gebrauch und das darin enthaltene Chlorcalcium ist noch weniger hinderlich, als das Zinkchlorid. Wenn sich mit dem kohlen-sauren Natron ein schwacher Niederschlag von kohlen-saurem Kalk bildet, so hindert derselbe doch durchaus nicht die Reaction.

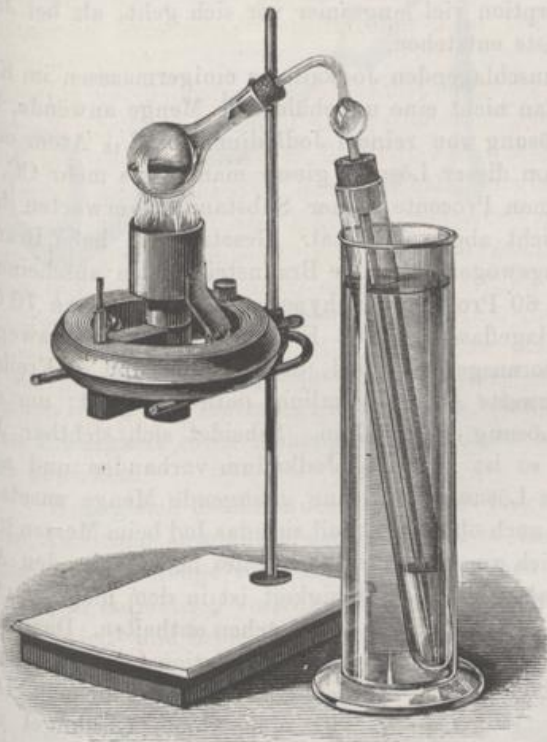
Vorbereitende Arbeiten.

- §. 98. Eine grosse Anzahl sauerstoffhaltiger Körper entwickeln mit starker Salzsäure gekocht Chlorgas, und zwar entsprechend entweder der ganzen Menge des darin enthaltenen Sauerstoffs (Chlorsäure), oder nur einem Theile desselben (Chromsäure, Hyperoxyde), je nach ihrer Natur. Wenn man das ausgetriebene Chlor in einer vorgelegten Auflösung von reinem Jodkalium auffängt, so scheidet sich eine dem Chlor entsprechende Menge Jod aus, und wenn dieses mit unterschwefligsaurem Natron gemessen wird, so erhält man eine Bestimmung des Sauerstoffs, und somit des Körpers, von dem es herrührte. Diese Methode ist in sehr ausgedehntem Maasse von Bunsen zu seinen Bestimmungen angewendet worden.

Es kommt darauf an, dass sich der Apparat leicht handhaben lasse, dass er möglichst wenige und sicher schliessende Verbindungen habe. Röhren von vulcanisirtem Kautschuk fanden sich weniger gut, als reine, dichte, mit Paraffin getränkte Korke. Beim Eröffnen des Apparates mit Kautschukröhren habe ich oft den Geruch von Chlorschwefel wahrgenommen. Als einfachen und sehr sicher wirkenden Apparat kann man den in Fig 83 anwenden. Ein kleines Kölbchen von 55 bis 60 CC. Inhalt bis an den Hals ist mit einem reinen Korke mit der Leitungsröhre verbunden. Dieselbe hat eine aufgeblasene Kugel und ist in eine dünne

Spitze ausgezogen, beides, um ein etwaiges Zurücksteigen unschädlich zu machen. Die Leitungsröhre geht durch einen losen Kork in die verdichtende Glasröhre von 320 bis 340^{mm} Länge und 25 bis 30^{mm} Weite, und

Fig. 83.



Chlordestillation.

steht selbst in einem starken Glaszylinder von 320 bis 330^{mm} Höhe und 60 bis 70^{mm} Weite, oder wie man ihn gerade hat. Der ganze Apparat steht ohne alles Stativ durch das in dem äussern Cylinder befindliche Kühlwasser fest. Man füllt eine genügende Menge Jodkaliumlösung in den innern Cylinder, dann die Substanz in das Kölbchen, übergiesst sie mit einer reichlichen Menge starker Salzsäure, verbindet die Röhre durch starken Druck mit dem Kölbchen und stellt die Flamme darunter. Die Entwicklung des Chlorgases beginnt bald, und wenn sie lebhaft geht, mässigt man die Flamme, dass die Entwicklung nicht zu stark gehe, aber

auch nicht nachlasse, und die Flüssigkeit zurücksteige. Sobald Chlor übergeht, scheidet sich Jod in der Verdichtungsröhre aus, und wenn dasselbe nicht ganz gelöst bleibt, so fügt man noch etwas Jodkalium zu, was durch Lüften des Stopfens auf der Verdichtungsröhre oder einen besondern Eingusstrichter geschehen kann. Dieser Stopfen auf dem Verdichtungsylinder darf an sich nicht fest schliessen, sondern muss die durch das Kochen ausgetriebene Luft des Kolbens durchlassen. Wenn man an dem knatternden Geräusch der Blasen hört, dass keine Luft mehr übergeht, und auch die Farbe der kochenden Flüssigkeit ein Ende der Zersetzung anzeigt, zieht man den Destillationsapparat, an dem freien Korke angefasst, aus der Röhre, spritzt die Röhre äusserlich ab und stellt ihn zur Seite. Man leert den Inhalt der Glasröhre in eine weithalsige Flasche aus, spült nach und beginnt eine zweite Destillation derselben Flüssigkeit, nachdem man noch eine kleine Menge Jodkalium vorgelegt hat. Es werden so die letzten Spuren Chlor ausgetrieben und sichtbar,

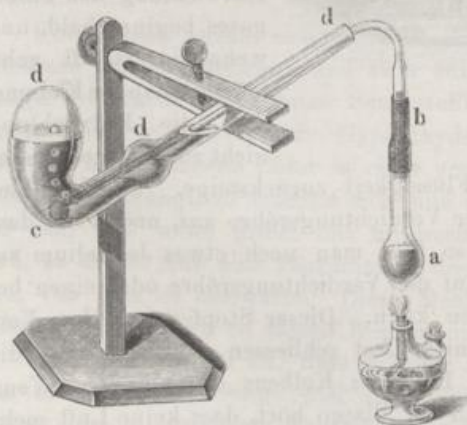
indem sie die Jodkaliumlösung gelb färben. Nach Vereinigung beider Destillate bestimmt man das Jod in der bekannten Art.

Das Chlorgas kann weder vortheilhaft mit kohlensaurem Natron, noch mit Borax, noch mit arsenigsaurem Natron aufgefangen werden, weil bei diesen die Absorption viel langsamer vor sich geht, als bei Jodkalium, und leicht Verluste entstehen.

Um wegen des vorzuschlagenden Jodkaliums einigermaassen im Klaren zu sein und dass man nicht eine ungebührliche Menge anwende, bediene man sich einer Lösung von reinem Jodkalium von $\frac{2}{10}$ Atom oder 33,2 Grm. im Liter. Von dieser Lösung giesse man etwas mehr CC. in die Vorlageflasche, als man Procente reiner Substanz zu erwarten hat, wenn man im Atomgewicht abgewogen hat. Gesetzt man habe Braunstein mit 0,436 Grm. abgewogen und der Braunstein hätte anscheinend einen Gehalt von 50 bis 60 Proc. Manganhyperoxyd, so gebe man 70 CC. der Lösung in die Vorlageflasche. Die Flüssigkeit enthält deswegen 2 At. Jodkalium, weil vorausgesetzt wird, dass 1 Atom Jod in Freiheit gesetzt werde und das zweite Atom Jodkalium nothwendig ist, um das ausgeschiedene Jod in Lösung zu erhalten. Scheidet sich sichtbar Jod in der Flüssigkeit aus, so ist zu wenig Jodkalium vorhanden und man kann dann von derselben Lösung noch eine genügende Menge zusetzen, um das Jod zu lösen, oder auch ohne dies, weil sich das Jod beim Messen löst.

Bunsen bediente sich zur Chlordestillation des nebenstehenden Apparates (Fig. 84). Die absorbirende Flüssigkeit ist in dem umgekehrten

Fig. 84.



Bunsen's Chlordestillationsapparat.

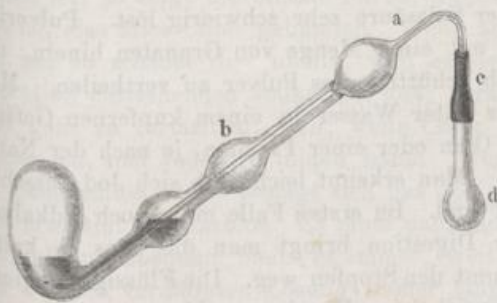
Retörtchen enthalten. Das Ende der Destillationsröhre ist durch ein Glasventil geschlossen. Dies ist eine kleine Glaskugel mit Stiel, welche so leicht ist, dass sie schwimmt, und also immer nach oben strebt. Mit dem Stiele steckt sie in der Röhre. Es soll dadurch das Zurücksteigen der Flüssigkeit vermieden werden, was wohl nicht immer genügend stattfindet. Auch ist es schwierig, das Ventil bei voller Beweglichkeit in den Hals der Retorte zu bringen, ohne dass es herausfällt.

Fresenius bediente sich zu demselben Zwecke des Apparates

Fig. 85. In dem Hals der Retorte sind einige Kugeln aufgetrieben, um die aus dem Bauche vertriebene Flüssigkeit aufzunehmen. Ebenso ist die Leitungsröhre mit einer Kugel versehen, um beim Zurücksteigen noch Zeit genug zu haben, die Röhre herauszuziehen. Das so gefürchtete Zu-

rücksteigen findet übrigens gar nicht statt, wenn die Flamme geschützt ist und nicht durch Luftzug von dem Kölbchen abgeweht werden kann.

Fig. 85.



Fresenius' Chlordestillationsapparat.

wegen ihres überall gleichen Durchmessers den aufsteigenden Blasen keinen Raum zum Platzen geben, und ein hohes Aufsteigen der entwickelnden Flüssigkeit sowie Anhängen des Pulvers an die Wände des Apparates bewirken.

Wenngleich die Chlordestillation mit Leichtigkeit nach der gegebenen Anleitung ausgeführt werden kann, so lässt sie sich doch in einer sehr grossen Menge von Fällen ganz umgehen und durch eine Digestion in einem hermetisch verschlossenen Glase ersetzen. So werden die chlor-sauren, jod- und bromsauren, chromsauren Salze, alle Hyperoxyde, Eisen-chlorid und eine Menge anderer Stoffe durch blosse Digestion mit Salz-säure und Jodkalium vollständig zersetzt, und nach dem Oeffnen des Gefässes hat man nur das ausgeschiedene Jod zu bestimmen. Man be-darf dazu Gläser von 30 bis 200 CC. Inhalt, ziemlich starken Wänden und einem sehr gut eingeschliffenen Glasstopfen. Dabei wird man wohl das letzte Einschleifen mit feinem Schmirgel gern selbst übernehmen und beim Drehen des Stopfens denselben immer etwas herausziehen, um das Schmirgelpulver zu verthei-len, damit es keine Ringe einschneide.

Fig. 86.



Digerirflasche zur Jodent-wicklung.

Das Glas wird während der Digestion in ein Gestell (Fig. 86) eingespannt, in welchem man den Stopfen fest auf das Glas schraubt. In einem hölzernen Brettchen stecken fest zwei Drähte, welche auf ihrer ganzen Länge mit einem Schraubengewinde versehen sind, um kleine und grosse Gläser darin einzuspannen. Zwei leicht laufende Schraubenmuttern pressen den Stopfen fest auf das Glas auf. Ehe man es zu Analysen gebraucht,

probire man es auf seinen dichten Schluss, indem man es einspant und ganz unter warmes Wasser versenkt. Herausdringende Luftblasen be-

merkt man leicht und muss dann durch besseres Einschleifen nachhelfen. In dieses Glas werden die zu untersuchenden Körper mit starker Salzsäure und einer genügenden Menge Jodkalium gebracht. Letzteres muss gelöst sein, da es sich in der Salzsäure sehr schwierig löst. Pulverige Körper bringe man zugleich mit einer Menge von Granaten hinein, um während der Digestion durch Schütteln das Pulver zu vertheilen. Man senkt das Digestionsglas ganz unter Wasser in einem kupfernen Gefässe und erwärmt dies auf einem Ofen oder einer Flamme, je nach der Natur des Körpers bis zum Kochen. Man erkennt leicht, ob sich Jod ausscheidet und ob die Körper gelöst sind. Im ersten Falle muss noch Jodkalium zugefügt werden. Nach der Digestion bringt man das Glas in kaltes Wasser, schüttelt um und nimmt den Stopfen weg. Die Flüssigkeit giesse man mit Nachspülen in eine weithalsige Flasche zur Messung, und wenn noch Jod ungelöst erscheint, so giesse man erst ab und dann neue Jodkaliumlösung hinzu, bis Alles gelöst ist. Die einzigen Fälle, wo die Digestion nicht an die Stelle der Destillation treten könnte, wären solche, wo neben der zu bestimmenden Substanz noch Eisen- oder Kupfersalze vorhanden sind, weil diese Körper aus Jodwasserstoffsäure Jod, aber nicht aus Chlorwasserstoff Chlor entwickeln. Andere Stoffe dieser Art scheint es nicht zu geben.

Die Operation der Jodbestimmung.

§. 99. Da die Jodlösung nicht die Berührung von geschwefeltem (vulcanisirtem) Kautschuk verträgt, weil sich Jodschwefel bildet und die Röhren hart werden, so muss man sie in eine Chamäleonbürette einfüllen, die entweder zum Neigen mit Blaserohr (Fig. 28, S. 21), oder zum Stehen mit Blasekugel (Fig. 30, S. 24) eingerichtet ist. Von der Jodlösung gebraucht man in der Regel kleine Mengen, um den Ueberschuss des unterschwefligsauren Natrons zurückzumessen. Man bringt sie in eine Chamäleonbürette, welche in 10tel CC. getheilt ist, von 30 bis 40 CC. Inhalt. Das unterschwefligsaure Natron fülle man in eine Quetschhahnbürette von grossem Inhalt. Mit diesen beiden Flüssigkeiten werden eine grosse Menge von sehr scharfen Bestimmungen gemacht.

Körper, welche Sauerstoff aufnehmen und die Jodstärke zu entfärben im Stande sind, wie schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, unterschweflige Säure, arsenigsaure Alkalien, alkalische Zinnlösungen, werden mit Stärkelösung versetzt und dann die titrirte Jodlösung zugesetzt, bis unter öfterem Schütteln der letzte Tropfen eine blaue Farbe hervorbringt. Diese zeigt an, dass der Körper kein Jod mehr aufnehmen kann, dass also freies Jod vorhanden ist, welches die Stärke blau färbt.

Die freies Chlor, aber keine unterchlorigsaure Alkalien enthaltenden Körper werden mit überschüssigem reinen Jodkalium versetzt, bis eine braune Lösung entstanden ist. Da Jod nur in unzersetztem Jodkalium löslich ist, so zeigt die braune Farbe, dass wenigstens ein Theil Jod gelöst ist, also alles Chlor gebunden. Wenn auch ein Theil Jod ausgeschieden ist, so schadet dies nichts, weil es sich nachher in dem durch die Operation entstehenden Jodkalium löst; gerathener ist es immer, diesen Fall ganz zu vermeiden, weil, wenn Chlor einen Augenblick im Ueberschusse ist, sich Jodsäure bilden kann. Wenn dagegen kein Jodkalium im Ueberschuss ist, so schlägt sich das Jod ganz heraus und die Flüssigkeit erscheint fast farblos. Es muss dann noch Jodkalium zugesetzt werden, allein unbequem bleibt es immer, weil das Jod sich in der durch den Versuch verdünnten Lösung immer langsamer löst. Man Sorge also dafür, das Jod ganz durch Jodkalium in Lösung zu bringen.

Es ist oben schon angeführt worden, dass wegen der verschiedenen Wirkung auf Chlor und Jod nur das letzte zur Messung kommen könne. Ein anderer Grund liegt auch darin, dass Chlor die Stärke zerstört und dann selbst als gebunden erscheint, nachdem es in Salzsäure übergegangen ist. Endlich ist auch Chlor sehr flüchtig, Jod dagegen viel minder.

Alle freien Sauerstoff enthaltenden Stoffe, welche mit Salzsäure Chlor geben, werden in der Regel mit Salzsäure destillirt und das entwickelte Chlor in Jodkalium aufgefangen. Es wird dadurch eine äquivalente Menge Jod in Freiheit gesetzt, und diese in bekannter Art gemessen. In vielen Fällen verfährt man auch so, dass man mit Salzsäure und Jodkalium digerirt und die abgekühlte Flüssigkeit unter die Bürette bringt. Die Ausführung dieser Arbeit wird unter den einzelnen Körpern beschrieben werden.

Alles bei dieser Analyse anzuwendende Jodkalium muss von jodsau-rem Kali frei sein. Da meistens das Jodkalium aus Jod und Aetzkali und durch nachheriges Glühen mit Kohle dargestellt wird, so können sich Spuren von Jodsäure wegen zu geringer Hitze oder nicht inniger Mischung mit der Kohle leicht der Zersetzung entziehen. Man erkennt die Jodsäure, wenn man das Jodkalium mit reiner Salzsäure versetzt und etwas erwärmt. Es scheidet sich dann Jod aus, die Flüssigkeit wird gelb und mit Stärkelösung versetzt blau. Die Entfernung der Jodsäure wäre nun eine sehr umständliche Arbeit, wenn man sie durch Schmelzen und Umkrystallisiren entfernen wollte. Man kann dies leicht in der folgenden Art ausführen. Man bereite sich eine kleine Menge Eisenjodür aus Eisenfeile und Jod durch Digeriren mit Wasser. Nun bringe man die gesättigte Lösung des Jodkaliums in eine Kochflasche, erwärme die Flüssigkeit und setze allmählig Eisenjodür zu. Es entsteht meist von selbst ein gelber Niederschlag von Eisenoxyd. Man füge noch mehr Eisenjodür und zuletzt etwas ätzendes Kali hinzu. Wenn der gebildete Niederschlag gelb ist, so fehlt es noch an Eisenjodür; ist er aber dunkelgrün, so wird er durch längeres Erwärmen ganz schwarz, scheidet sich ab und

die filtrirte Flüssigkeit ist frei von Jodsäure und ungeachtet der kleinen Menge freien Kalis zu gebrauchen, da immer bei der Destillation und Digestion Salzsäure hinzukommt. Ist aber die Menge des Aetzkalis zu bedeutend, so nehme man sie durch zugetröpfelte Eisenjodürlösung so lange weg, bis ein eingetauchter Glasstab das rothe Lackmuspapier nur unmerklich mehr bläuet. Endlich vermeide man immer, Stärkelösung zu concentrirten stark sauren Flüssigkeiten zu bringen. Die Stärke erleidet dadurch eine Veränderung, welche sie unempfindlich gegen Jod macht. Sie nimmt eine röthliche Färbung an, die durch unterschwefligsaures Natron nicht verschwindet. Man geht dann leicht über den richtigen Punkt hinaus *).

Bunsen's Methode.

§. 100. Die vorstehend beschriebene Methode fällt zum Theil mit der von Bunsen **) angegebenen zusammen. Bunsen misst Jod mit sehr verdünnter schwefliger Säure, und umgekehrt schweflige Säure mit sehr verdünnter Jodlösung. Die Grundlage der Messung ist der Gehalt von reinem Jod in einer Maasseinheit der Jodlösung. Die Messung mit Jod überhaupt war von Dupasquier zuerst angewendet worden, jedoch nur auf solche Stoffe, welche direct mit Jod gemessen werden können. Bunsen hat der Methode eine grosse Ausdehnung gegeben, indem er durch vorbereitende Operationen eine grosse Anzahl von Körpern in Aequivalente von Jod umsetzte und dann maass.

Freies Jod verwandelt schweflige Säure in Schwefelsäure, indem es 1 At. Wasser zersetzt, den Sauerstoff auf die schweflige Säure überträgt und selbst den Wasserstoff zu Jodwasserstoff aufnimmt; dagegen kann

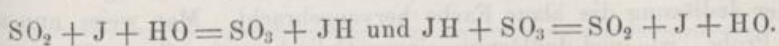
*) Bei allen Arbeiten mit Jod erhält man eine Menge Flüssigkeiten, worin das Jod mit Chlormetallen, Kupfer, Zink und anderen Stoffen verunreinigt ist. Um dasselbe wiederzugewinnen, sammelt man diese Flüssigkeiten in einem grossen weithalsigen Glase mit Aufschrift „Jodreste“. Um sie zu gut zu machen, versetzt man sie zuletzt mit Kalkmilch und dampft etwas ab, um alle Metalle zu fällen und die freien Säuren zu sättigen, dann filtrirt man, dampft ein und destillirt mit Braunstein und roher Salzsäure.

Sind die Flüssigkeiten sehr verdünnt, so kann man mit Kupfervitriol und unterschwefligsaurem Natron fällen, abfiltriren und den Niederschlag mit Braunstein und Salzsäure, oder mit Eisenchlorid und Salzsäure destilliren. Das Eisenchlorid stellt man aus Blutsteinpulver und roher Salzsäure dar.

Zur empfindlichsten Jodreaction dient wohl das Eisenchlorid, indem man es mit der etwas eingedampften Jodflüssigkeit und etwas Salzsäure in einem Probirröhrchen erwärmt, nachdem man vorher einen Streifen mit Stärke gelemtes weisses Schreibpapier in einen Stopfen befestigt und über der Flüssigkeit schwebend in einen Stopfen eingeklemmt hat. Man lässt das Gemenge längere Zeit in warmem Wasser stehen, wodurch sich die kleinsten Spuren Jod verrathen.

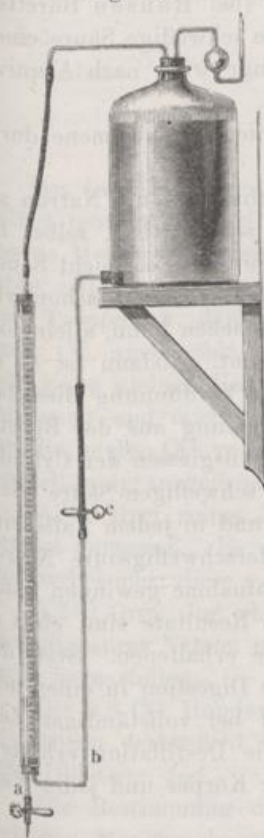
**) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 86, S. 265.

auch umgekehrt die Schwefelsäure die Jodwasserstoffsäure in schweflige Säure, Jod und Wasser zersetzen, je nach dem Grad der Concentration und der Massenwirkung:



Soll nur die erste Umsetzung stattfinden, so muss eine so grosse Verdünnung stattfinden, dass die schweflige Säure nur etwa 0,03 bis 0,04 von einem Procent beträgt. Dieser von Dupasquier nicht gekannte Um-

Fig. 87.



Des Verfassers Aufbewahrung
von Maassflüssigkeiten.

stand macht die ganze Methode illusorisch, wenn man zu grosse Concentration anwendet. Man muss also wegen dieser Verdünnung eine sehr grosse Menge von schwefliger Säure vorrätig haben, die nach Bunsen aus Cylindern, nach Fresenius aus hochgradigen Büretten auslaufen gelassen wird.

Ausser dieser Flüssigkeit besitzt man noch eine Jodlösung in Jodkalium von sehr schwachem Gehalt, um scharf messen zu können. Der Gehalt an freiem Jod wird nach einer Analyse festgestellt, oder besser durch Auflösen chemisch reinen Jods zu einem bestimmten Volum.

Schweflige Säure als Gegenstand der Analyse und Schwefelwasserstoff werden allein mit der Jodlösung gemessen, was sich von Dupasquier nur durch die jetzt erforderliche Verdünnung unterscheidet, in allen anderen Fällen wird Jod mit schwefliger Säure gemessen. Um diese grossen Mengen schwefliger Säure leicht abmessen zu können, bedient man sich des nebenstehenden Apparates Fig. 87. Die schweflige Säure ist in der grossen Flasche, jetzt auch mit einer Schichte Petroleum bedeckt, enthalten und fliesst durch ein Kautschukrohr unten in die Bürette ein. Dies hat den Zweck, dass die Säure, welche leicht Sauerstoff aufnimmt, nicht an den inneren Wänden der Röhre mit zu viel Luft in Berührung kommt. Die Bürette muss an

200 CC. fassen und kann von 10 zu 10 CC. getheilt sein. Alles Uebrige ist aus der Zeichnung klar.

Alle zu untersuchenden Körper, die kein freies Jod enthalten, werden in ein Aequivalent Jod umgesetzt. Chlor und Brom ohne Weiteres durch Zumischen von Jodkalium; alle anderen Körper, welche mit Salzsäure gekocht Chlor entwickeln, werden damit destillirt, das entwickelte

Chlor in Jodkalium aufgefangen und dann das in Freiheit gesetzte Jod gemessen. Die gelbe Farbe des Jods wird mit ganzen Cylindern der schwefligen Säure weggenommen, jetzt klare Stärkelösung zugesetzt, und mit der Jodlösung die blaue Farbe hervorgebracht. Man weiss nun aus einer Probe, wie viel Jodlösung einem Cylinder schwefliger Säure entspricht (t), dann wie viel Cylinder schwefliger Säure (n) angewendet wurden, und endlich wie viel Jodlösung man zurück gebraucht hat (t_1). n Cylinder schwefliger Säure entsprechen nt Jodlösung, davon gehen ab t_1 Jodlösung; es sind also $nt - t_1$ verbraucht. Kennt man nun den Gehalt (a) der Jodlösung in einer Maasseinheit (bei Bunsen Bürettengrade oder halbe CC.), so entspricht die zerstörte schweflige Säure einem Jodgehalt von $a (nt - t_1)$. Aus dieser Jodmenge wird nach Aequivalenten die Menge des anderen Körpers berechnet.

Von dieser Methode unterscheidet sich die hier angenommene durch folgende Punkte:

Statt der schwefligen Säure ist das unterschwefligsaure Natron angenommen. Letzteres hat die Vorzüge, dass es sehr haltbar, selbst bei starken Verdünnungen, ist, während die schweflige Säure so leicht Sauerstoff aufnimmt, dass man vom Vormittag auf den Nachmittag schon wieder den Titer nehmen muss, was zwar schnell geschehen kann, allein doch immer eine Mühe ist und Zeit in Anspruch nimmt. Sodann ist es an keine Verdünnung gebunden, indem es bei jeder Verdünnung dieselben Resultate giebt. Und endlich kann man die Messung aus der Bürette in einer Operation vollenden, während das öftere Ausgiessen der Cylinder bei der Flüchtigkeit und der Oxydirbarkeit der schwefligen Säure leichter Veranlassung zu Verlusten und Fehlern giebt und in jedem Falle eine grössere Mühe ist. Der Umstand, dass das unterschwefligsaure Natron nichts durch Verdunsten verlieren und durch Aufnahme gewinnen kann, ist nicht ausser Acht zu lassen. Die erhaltenen Resultate sind eben so scharf und richtig, wie die mit schwefliger Säure erhaltenen. Statt der Chlordestillation haben wir in vielen Fällen eine Digestion in einer hermetisch verschlossenen Flasche vorgezogen, und bei vollständiger Zersetzung eben so scharfe Resultate wie durch die Destillation erhalten. Bei der Digestion ist jede Berührung organischer Körper und jeder Verlust unmöglich.

Jod, freies und gebundenes.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. = 1 %	1 CC. zehntel- unter- schweflign. Natron ist gleich
88. Jod	J	127	1,27 Grm.	0,0127
89. Jodkalium . .	KJ	166,11	1,661 „	0,016611

1. Freies Jod.

Das freie Jod kann man natürlich mit zehntelunterschwefligsaurem §. 101. Natron bestimmen, weil dieses auf Jod gestellt ist. Man löst die abgewogene Menge in reinem Jodkalium auf, setzt Stärke zu und nimmt die Farbe mit zehntelunterschwefligsaurem Natron hinweg. Man rechnet einen Tropfen ab, den man an der Bürette abschätzen kann, wenn man einige CC. auströpfelt und die Anzahl der Tropfen zählt. Oder man giebt einen kleinen Ueberschuss von der zehntelunterschwefligsauren Natronlösung und erzeugt die blaue Farbe mit Zehnteljodlösung. Zieht man die letzten CC. von den ersteren ab, so bleibt der Werth des Jods in Zehntellösung ausgedrückt.

0,250 Grm. reines Jod wurden in Jodkalium gelöst und mit Stärke versetzt gemessen. Es wurden 19,7 CC. zehntelunterschwefligsaures Natron verbraucht; diese geben $19,7 \times 0,0127 = 0,2501$ Grm. Jod.

0,242 Grm. Jod ebenso behandelt erhielten 19,1 CC. zehntelunterschwefligsaures Natron und 0,3 CC. Hundertstel Jodlösung, um die blaue Farbe herzustellen.

Die 0,3 CC. Hundertstellösung sind $= 0,03$ CC. Zehntellösung, also im Ganzen verbraucht 19,07 CC. Diese mit 0,0127 multiplicirt geben 0,242189 Grm. Jod.

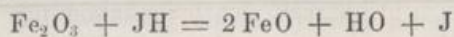
Die Bestimmung des Jods ist so ungemein scharf, dass man die kleinsten Mengen desselben mit der grössten Schärfe bestimmen kann. So wurden 0,0127 Grm. Jod aus einer eigens dargestellten Lösung mit einer Pipette herausgenommen. Sie erforderten 10 CC. $\frac{N}{100}$ -Lösung von unterschwefligsaurem Natron. Dies giebt genau 0,0127 Grm. Jod.

2. Gebundenes Jod.

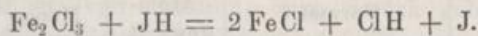
a. Mit Eisenchlorid.

Nach der vorstehenden Methode wird nur freies Jod bestimmt. Es kann jedoch auch das gebundene Jod bestimmt werden, wenn man es

durch ein Verfahren in den freien Zustand versetzen kann. Zu diesem Zwecke bieten sich einzig die Eisenoxydsalze und das Eisenchlorid dar, welche durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in Eisenoxydul oder Eisenchlorür und Jod zerfallen:



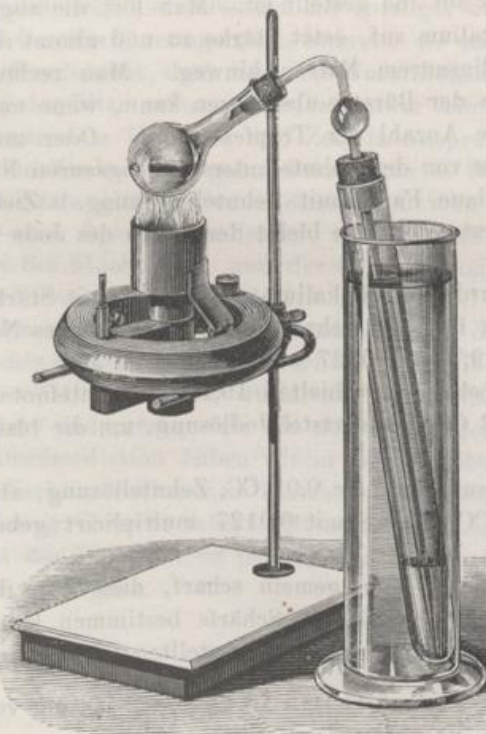
oder



Die Eisenoxydsalze verdanken diese Anwendung ihrer Eigenschaft, mit Salzsäure gekocht nicht in Chlorür und freies Chlor zu zerfallen. Alle anderen Körper, welche im Stande wären, das Jod auszuschcheiden, würden Chlor bilden und von diesem würde ein Theil mit übergehen und den Versuch unbrauchbar machen. Das Eisenchlorid ist jedem anderen Eisenoxydsalze vorzuziehen, auch darf freie Schwefelsäure nicht zur Destillation

verwendet werden, weil sie mit Jodkalium freies Jod und schweflige Säure erzeugt.

Die Jodverbindung muss ein Salz sein, worin das Jod als Salzbilder und nicht als Jodsäure vorhanden ist. Man bringt die gewogene Jodverbindung in eine kleine Kochflasche mit überschüssigem Eisenchlorid und etwas Salzsäure und schliesst die Flasche mit einem Korke, in welchen eine gebogene Glasröhre von mindestens 5 bis 6mm Weite und ohne Einschnürung an der Spitze passt. Der herabgehende Schenkel der Glasröhre hat eine Länge von 200mm und geht mit einem luftdurchlassenden Korke in eine Probirröhre von etwa 280mm Länge und 20mm Weite (Fig. 88).



Joddestillation.

In diese füllt man eine Lösung von Jodkalium, um das übergehende Jod zu lösen. Man senkt die verdichtende Probirröhre in einen aufrecht

stehenden Glaszylinder, der mit kaltem Wasser, zum Verdichten, gefüllt ist. Die Glasröhre taucht in diesem Falle nicht in die Jodkaliumlösung, wie in der Zeichnung, die für einen anderen Fall bestimmt ist, angedeutet ist, sondern sie mündet gerade abgeschnitten ohne alle Einschnürung in dem Luftraume dicht oberhalb der Jodkaliumlösung. Beim Erwärmen des Apparats füllt sich der leere Raum der Kochflasche mit violetten Dämpfen und bald geht Jod über, welches sich in schwarzen Krusten in der Röhre verdichtet. Aus diesem Grunde darf sie nicht zu eng genommen werden. Die nachfolgenden Wasserdämpfe verdrängen das Jod aus der Röhre, und dies löst sich in dem vorgeschlagenen Jodkalium. Sobald der Raum in der Kochflasche farblos erscheint, nehme man die Flamme weg und leere den Inhalt der Probirröhre in eine weithalsige Flasche. Man schlägt noch etwas Jodkalium mit Stärkelösung vor, und wiederholt die Kochung. Auf diese Weise verrathen sich die kleinsten Spuren von Jod durch die Bläuung der Stärke. Wenn nichts mehr übergeht und die kochende Flüssigkeit noch von Eisenchlorid etwas gelb gefärbt erscheint, ist alles Jod übergegangen. Man vereinigt sämmtliche Destillate, setzt Stärke zu und bestimmt das Jod in bekannter Weise. Von Eisenchlorid geht bei starkem Kochen leicht eine Spur über, welche ebenfalls in der Vorlage Jod ausscheidet, und dadurch das Resultat vergrößert.

Von einer Jodkaliumlösung, welche im Liter 1,308 Grm. Jodkalium, also im Cubikcentimeter 1 Milligramm gebundenes Jod enthielt, wurden 10 CC. so behandelt. Es wurden auf das ausgeschiedene Jod 7,7 CC. Hundertstel unterschwefligsaures Natron verbraucht. Diese 7,7 CC. Hundertstelflüssigkeit sind = 0,77 CC. Zehntelflüssigkeit, und die mit 0,0127 multiplicirt geben 0,009779 Grm. Jod, statt 0,010 Grm., welche darin enthalten waren.

Ebenso wurde 1 CC. derselben Flüssigkeit mit Eisenalaun destillirt, und darauf 0,76 CC. Hundertstel = 0,076 Zehntelflüssigkeit von unterschwefligsaurem Natron verbraucht. Dies giebt 0,0009652 Grm. Jod statt 0,001 Grm.

In der rückständigen Eisenlauge ist eine dem Jod entsprechende Menge Eisenoxydul vorhanden, welches man ebenfalls zur Bestimmung des Jods mit Chamäleon oder zehntelchromsaurem Kali benutzen kann.

b. Mit Kupfervitriol.

Die Bestimmung ist die umgekehrte der Kupferbestimmung. Kommt zu einem gelösten Jodmetall Kupfervitriol, so wird die Hälfte des Jods ausgeschieden und die andere Hälfte als Kupferjodür gefällt. Wird die ausgeschiedene Jodmenge mit unterschwefligsaurem Natron gemessen, so geht sie in Jodnatrium über, von dessen Jod die eine Hälfte ausgeschieden, die andere gemessen wird, und so fortschreitend wird die eine Hälfte des Jods zweimal gemessen, was ebenso viel bedeutet, als dass die ganze

Menge einmal gemessen wird. Es müssen demnach die gemessenen Jodmengen dem gebundenen Jod gleich sein und 1 CC. zehntelunterschwefligsaures Natron ist $= \frac{1}{10000}$ Atom Jodmetall.

0,5 Grm. Jodkalium mit überschüssigem Kupfervitriol gefällt und mit Stärkelösung versetzt, bis zum Verschwinden der Einfallstelle mit zehntelunterschwefligsaurem Natron austitriert, erforderten 29,8 CC. = 0,495 Grm. Jodkalium statt 0,5 Grm. Ein andermal 0,494 Grm. Was Genauigkeit betrifft, so kann die Methode nicht mit der Ausscheidung durch Eisenchlorid verglichen werden. Sie giebt leicht zu wenig.

c. Mit Untersalpetersäure.

Diese Methode ist von Fresenius*) vorzüglich für sehr kleine Mengen gebundenen Jods empfohlen worden. Man versetzt die Lösung mit einigen Tropfen einer Auflösung von Untersalpetersäure in Schwefelsäure oder auch mit rauchender rother Salpetersäure, fügt 4 bis 5 Grm. Schwefelkohlenstoff hinzu und schüttelt tüchtig um. Nachdem sich der Schwefelkohlenstoff vereinigt hat, giesst man die Flüssigkeit von demselben in ein anderes kleines Glas, fügt noch einmal Schwefelkohlenstoff hinzu und schüttelt um. Jetzt giesst man die jodfreie Flüssigkeit ab, vereinigt beide Mengen von Schwefelkohlenstoff und wäscht sie einigemal mit kleinen Mengen Wasser, die man jedesmal abgiesst. Den violett gefärbten Schwefelkohlenstoff bringt man mit Wasser in ein Stöpselglas, und fügt so lange $\frac{1}{10}$ oder noch besser $\frac{1}{100}$ unterschwefligsaures Natron hinzu, bis die violette Farbe durch Schütteln eben verschwindet. Man kann diesen Punkt mit der grössten Bestimmtheit erkennen.

Die Hauptschwierigkeit besteht in der Trennung des gefärbten Schwefelkohlenstoffs von der wässerigen Flüssigkeit. Durch das Schütteln vertheilen sich Tropfen des Schwefelkohlenstoffs, haften an den Wänden des Glases und schwimmen auf dem Wasser. Beim Abgiessen werden diese Tropfen mit entfernt und entgehen der Messung.

Es ist ferner die Ueberführung des Jods aus der Flüssigkeit in den Schwefelkohlenstoff hinein keine absolute, sondern nur eine sehr starke, wie zwischen Alkohol Wasser und Aether, wo mehrmaliges Waschen mit der trennenden Flüssigkeit (Schwefelkohlenstoff, resp. Wasser) nothwendig ist, um eine vollständige Trennung zu bewirken. So lange die überstehende Flüssigkeit noch eine bräunliche oder gelbliche Farbe zeigt, reagirt sie noch deutlich mit Stärkelösung. Es kann deshalb die Waschung mit Schwefelkohlenstoff erst als beendet angesehen werden, wenn die wässerige Flüssigkeit mit Stärke keine Bläuung mehr zeigt.

Die Messung des Jods im Schwefelkohlenstoff geht nicht so rasch wie in wässriger Lösung und muss in einem Schüttelgläschen geschehen.

*) Anleitung z. quantit. Analyse, 5. Aufl., S. 541.

Auch kann man Stärkelösung hinzufügen, wodurch die Reaction sich auch auf die wässrige Flüssigkeit erstreckt und viel sichtbarer ist. Schwefelkohlenstoff nimmt das Jod vollständiger in sich auf, als Chloroform. Von diesen waren vier Waschungen erforderlich, während mit Schwefelkohlenstoff zwei genügten, um die überstehende Flüssigkeit farblos zu machen. In demselben Verhältniss lässt sich aber auch das Jod schwerer aus dem Schwefelkohlenstoff herausziehen und messen. Um dies abzukürzen, muss man etwas Jodkalium zusetzen.

Bestimmung des Jods durch Oxydation.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. unterschwefl. Natron = 1 Prc. Substanz.	1 CC. unterschwefl. Natron ist gleich
90. $\frac{1}{6}$ Atom Jod .	$\frac{J}{6}$	21,166	0,21166 Grm.	0,0021166 Gr.

Die Bestimmung des gebundenen Jods, auf seine Ueberführung in §. 102. Jodsäure gegründet, ist von Golfier-Besseyre*) und von Dupré**) bearbeitet worden. Die Methode ist bei beiden dieselbe, nur ist der Indicator verschieden. Dupré giebt nicht an, dass ihm die Methode von Golfier-Besseyre bekannt war.

Versetzt man eine Lösung eines Jodmetalls mit Chlor, so scheidet sich zunächst Jod aus. Vermehrt man die Mengen des Chlors noch weiter, so bildet sich JCl , das bei noch weiterem Zusatz in JCl_3 oder durch Wasserzersetzung in die entsprechende Jodsäure JO_3 übergeht. Alle Chlorverbindungen des Jods, welche weniger Chlor als diese letztere enthalten, färben die Stärke blau, und den Schwefelkohlenstoff, das Chloroform, Benzin intensiv violett. Der Verbindung JCl_3 oder JO_3 geht diese Eigenschaft ab. Schüttelt man daher die Lösung eines Jodmetalls, der man nach und nach eine Lösung von Chlorwasser hinzufügt, mit chemisch reinem Schwefelkohlenstoff, Chloroform oder Stärke, so färben sie sich entsprechend violett oder blau. Bei fortgesetztem Chlorzusatz steigert sich die Färbung bis zu einem Maximum, nimmt dann allmählig wieder

*) Schwarz, Anleitung zur Maassanalyse. 1853, S. 114.

**) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 94, S. 365.

ab, bis sie endlich vollkommen verschwindet. Der Punkt des Verschwindens tritt plötzlich und mit der grössten Schärfe auf. Er bezeichnet die Grenze, wo das in der Flüssigkeit enthaltene Jod genau in JCl_5 , resp. JO_3 übergegangen ist.

Die beiden Beobachter unterscheiden sich in ihrer Methode darin, dass Golfier-Besseyre Stärke als Indicator zusetzt, und mit unterchlorigsaurem Natron die blaue Farbe verschwinden macht, dagegen Dupré wendet Chloroform und Schwefelkohlenstoff an, und ein sehr verdünntes Chlorwasser. Nach den von mir angestellten Vergleichsversuchen ist das Verfahren von Dupré besser und sicherer. Wendet man Stärke in saurer Lösung an, so entsteht nachher eine gelbe Färbung der Flüssigkeit von zerstörter Stärke; wendet man Stärke in alkalischer Lösung an, so zeigt die Flüssigkeit, auch wenn sie ganz entfärbt ist, mehrmals ein starkes Nachbläuen und über das Ende der Operation bleibt man ungewiss. Die Resultate bleiben hinter der richtigen Zahl zurück.

Es wurde folgende Bestimmung vorgenommen.

10 CC. Jodkaliumlösung, mit 0,010 Grm. Jodkalium Gehalt, wurden mit verdünntem Chlorwasser und Chloroform geschüttelt, bis die rothe Färbung des Chloroforms verschwunden war. Es waren 85,8 CC. Chlorwasser verbraucht worden. Um zu sehen, ob ein Ueberschuss von Chlor vorhanden sei, wurde erst doppelt kohlenaures Natron und dann Jodkalium zugesetzt. In neutraler und alkalischer Lösung zersetzen sich jodsaure Salze und Jodkalium nicht. Als eine Stärkelösung zugesetzt wurde, erschien die Flüssigkeit leicht blau. Die blaue Farbe wurde mit $\frac{1}{100}$ -unterschwefligsaurem Natron weggenommen und davon 1,2 CC. verbraucht.

30 CC. Chlorwasser, mit Jodkalium und Stärke versetzt, waren = 17 CC. $\frac{1}{100}$ -unterschwefligsaures Natron, also die angewendeten 85,8 CC. Chlorwasser = 48,62 CC. $\frac{1}{100}$ -Lösung. Davon gehen ab 1,2 CC., es bleiben also 47,42 CC. $\frac{1}{100}$ -Lösung zu berechnen = 4,742 CC. $\frac{1}{10}$ -Lösung und diese mit 0,00211 CC. multiplicirt geben 0,010036 Grm. Jod statt 0,010 Grm.

Man ersieht daraus, dass die Resultate im System ganz richtig sind. Um sich aber auch hiervon ganz unabhängig zu machen, kann man direct den Titer nehmen mit jener Jodkaliumlösung, welche 1,308 Grm. Jodkalium im Liter, also 0,001 Grm. gebundenes Jod im CC. enthält.

Von dieser Flüssigkeit pipettire man 10 oder 20 CC. in eine Stöpfelflasche von 200 bis 300 CC. Inhalt und lasse anfangs, ohne das Chloroform hinzuzufügen, aus der bis 0 gefüllten Bürette das Chlorwasser hinzufließen. Die Operation wird dadurch bedeutend beschleunigt, da sich die Substanzen vollkommen durchdringen, und nicht erst durch Schütteln in Berührung kommen. Man setze so lange Chlorwasser zu, als man auf einer Unterlage von weissem Papier noch den leisesten Stich von gelber Farbe sieht, dann setzt man Chloroform zu und schüttelt heftig. Das Chloroform reisst das Jod aus der wässerigen Flüssigkeit an sich, färbt sich leicht rosenroth und die Flüssigkeit wird farblos.

Oft ist das Chloroform noch röthlich gefärbt und wird durch heftigeres Schütteln farblos. Dies rührt von unvollkommener Durchdringung her und kann durch längeres Schütteln verhindert werden. Man erhält nun den Werth des Chlorwassers direct in Jod ausgedrückt. Gesetzt, man habe auf 0,010 Grm. Jod 85,8 CC. Chlorwasser verbraucht, so ist

$$1 \text{ CC. Chlorwasser} = \frac{0,010}{85,8} = 0,000116 \text{ Grm. Jod, wie im obigen Falle.}$$

Jede andere Anzahl CC. Chlorwasser berechnet sich nach dieser Zahl ohne Weiteres auf Jod.

Das lange Schütteln und die ohne dasselbe fehlende Durchdringung der Stoffe gab mir die Idee ein, das Chloroform ganz zu umgehen, und die Analyse in eine Restanalyse zu verwandeln.

Man bringe die gewogene Jodverbindung in eine Stöpselflasche und giesse aus einer 100 CC. Flasche oder Pipette einen Ueberschuss von Chlorwasser hinzu. An dem Verschwinden der gelben Farbe oder durch Betupfen von Stärkelösung auf einem Teller erkennt man, ob noch freies Jod vorhanden sei. Die Stärke darf nicht gebläuet werden. Jetzt setzt man doppelt kohlensaures Natron bis zur Neutralität und zuletzt Jodkalium zu. Es wird nun das überschüssige Chlor Jod ausscheiden, dagegen die gebildete Jodsäure nicht zersetzt werden. Man füge Stärke hinzu und nehme die blaue Farbe mit $\frac{1}{10}$ oder $\frac{1}{100}$ -unterschwefligsaurem Natron hinweg. Mit demselben Chlorwasser, womit die obige Analyse gemacht worden, wurde nach der Restmethode der Versuch wiederholt.

10 CC. Jodkaliumlösung = 0,010 Grm. Jod erhielten 100 CC. Chlorwasser, und es wurde einmal umgeschüttelt. Alle Farbe war verschwunden.

Es wurde etwas doppelt kohlensaures Natron, Jodkalium und Stärke zugesetzt und mit $\frac{1}{100}$ -unterschwefligsaurem Natron farblos titirt. Es wurden 8,9 CC. davon verbraucht. Nach dem obigen Titer sind 100 CC. Chlorwasser = 56,66 CC. $\frac{1}{100}$ -unterschwefligsaurem Natron; davon gehen ab 8,9 CC., bleiben 42,76 CC. $\frac{1}{100}$ - = 4,776 CC. Zehntellösung; und diese mit 0,0021166 multiplicirt geben 0,010108 Grm. Jod statt 0,010 Grm.

Würde man eine gleiche Menge Jod, als in dem Jodkalium enthalten war, im reinen Zustande abwägen und durch Chlornatron oxydiren, so würde man nur $\frac{5}{6}$ von der Menge gebrauchen, die zum Jodkalium erforderlich war, weil das Jod nicht auszuscheiden war. Da wir aber für freies Jod die vortrefflichsten Methoden haben, so ist es ganz ungeeignet, hier den Titer mit freiem Jod zu nehmen, abgesehen davon, dass es in den Flüssigkeiten nicht löslich ist, und also die Einwirkung sehr langsam vor sich gehen würde. Die Methode von Dupré eignet sich also vorzugsweise für kleine Mengen Jod in Jodmetallen.

Die von Dupré zur Begründung der Methode beigebrachten Controlanalysen von reinem Jodkalium grenzen an das Wunderbare. Sie sind mit so verdünnten Lösungen vorgenommen, dass Fällungen mit Palladium schon keine brauchbaren Resultate mehr gegeben haben würden. Die

Differenz zwischen dem gefundenen und dem im angewandten Jodkalium enthaltenen betrug im zweiten Versuch $\frac{1}{1000}$ Milligramm, und erreichte niemals 0,2 Milligramm.

Es bedarf kaum der Erwähnung, dass bei dieser Analyse alle Oxyde, welche von Chlor oder Jod afficirt werden, vorher entfernt werden müssen. Auch organische Substanzen, wie sie in jodhaltigen Mutterlaugen vorzukommen pflegen, verursachen eine Ungenauigkeit in der Titrirung, die einen zu gross gefundenen Jodgehalt bedingen, weil alles von der organischen Substanz in Anspruch genommene Chlor auf Rechnung des Jods gesetzt wird. Man wendet daher nach Dupré in solchen Fällen besser statt der beschriebenen Methode die folgende an, bei der die störende Einwirkung der organischen Substanz vermieden ist. Es genügt zu diesem Zwecke, die das Jodmetall enthaltende Flüssigkeit so lange mit Chlorwasser oder Chlornatron von unbestimmtem Chlorgehalt zu versetzen, bis die Entfärbung des Schwefelkohlenstoffs oder Chloroforms bei dem Schütteln eingetreten ist.

Bei diesem Punkte ist der gesammte Jodgehalt in JCl_5 verwandelt. Setzt man jetzt Jodkalium hinzu, so werden auf 1 At. JCl_5 gerade 6 At. Jod frei. Titirt man diese auf gewöhnliche Weise, so braucht man den gefundenen Jodgehalt nur durch 6 zu dividiren, um die zu bestimmende Jodmenge, welche in der Flüssigkeit enthalten war, zu erhalten. Zur Bestimmung des Jods eignet sich am besten die Zehntel-Lösung des unterschwefligsauren Natrons, nachdem man die Flüssigkeit stark verdünnt und mit Stärkelösung versetzt hat.

Im Ganzen scheint die Methode der Ausscheidung des Jods durch Destillation mit Eisenoxysalzen einfacher und sicherer.

§. 103.

Unterschweflige Säure.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. $\frac{1}{10}$ -Jodlösung = 1 Pc. Substanz.	1 CC. $\frac{1}{10}$ -Jodlösung ist gleich
91. 2 Atome unterschwefl. Säure	$2 \text{S}_2\text{O}_2$	96	0,96 Grm.	0,0096 Grm.
92. 2 Atome unterschwefligsaure. Natron	$2 (\text{S}_2\text{O}_2 + \text{NaO} + 5 \text{HO})$	248	2,48 "	0,0248 "

Das unterschwefligsaure Salz muss in neutraler Lösung vorhanden sein. Man setzt Stärkelösung zu und dann $\frac{1}{10}$ -Jodlösung, bis die blaue Farbe eben stehen bleibt. Es ist die schärfste aller maassanalytischen Bestimmungen, wie umgekehrt auch die Jodbestimmung.

Es wurden 0,248 Grm. oder $\frac{2}{1000}$ Atome des Salzes abgewogen, mit Stärke versetzt und mit $\frac{1}{10}$ -Jodlösung blau titirt. Es wurden genau 10 CC. davon verbraucht. 10 CC. Jodlösung stellen 10mal 0,0008 oder 0,008 Grm. Sauerstoff vor. Demnach nehmen 0,248 Grm. des Salzes 0,008 Sauerstoff durch Jod auf, oder 248 Grm. nehmen 8 Sauerstoff auf. Aus 2 At. unterschwefliger Säure, $2S_2O_2$, entsteht also S_4O_5 oder Tetrathionsäure.

Es dürfen natürlich keine andere Stoffe vorhanden sein, welche die Jodstärke entfärben. Man muss sich dieses Umstandes auf anderem Wege versichern, denn die Bürette ist kein Reagenz, sondern eine Wage.

Chlor, freies.

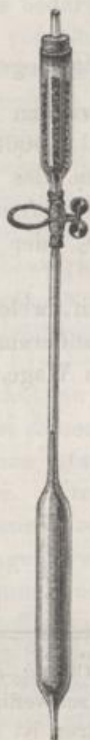
Namen.	Formel.	Atomgewicht.	1 CC. $\frac{1}{10}$ -unterschwefligs. Natron ist gleich
93. Chlor	Cl	35,46	0,003546 Grm.

Bei der Oxydation der unterschwefligen Säure durch Jod erhält §. 104. man eine Flüssigkeit, welche mit Barytsalzen keinen Niederschlag erzeugt, also keine Schwefelsäure enthält. Ganz anders verhält sich Chlor. Es entsteht sogleich Schwefelsäure, welche durch Barytsalze in saurer Lösung angezeigt wird. Wenn nichts anderes dabei entsteht, so überträgt 1 At. Chlor achtmal so viel Sauerstoff an die unterschweflige Säure als 1 At. Jod; denn 2 At. unterschweflige Säure, S_4O_4 , müssen noch 8 At. Sauerstoff aufnehmen, um in 4 At. Schwefelsäure ($S_4O_{12} = 4SO_3$) überzugehen, während sie nur 1 At. Sauerstoff aufnehmen, um in Tetrathionsäure (S_4O_5) überzugehen.

Fügt man dagegen dem freien Chlor eine überschüssige Menge Jodkalium zu, so verdrängt es daraus eine äquivalente Menge Jod, und diese kann nun mit unterschwefligsaurem Natron gemessen werden. Die Flüssigkeit enthält alsdann keine Schwefelsäure.

10 CC. Chlorwasser wurden aus einer Pipette in Jodkaliumlösung einlaufen gelassen und bis zum Verschwinden der gelben Farbe mit unterschwefligsaurem Natron versetzt. Es wurden 14,8 CC. davon gebraucht.

Fig. 89.



Pipette mit Saugröhre
für Chlorwasser.

Zum Vergleich wurden 15 CC. Arseniklösung in ein Glas gebracht, und 10 CC. Chlorwasser dazu gelassen, dann Stärkelösung zugesetzt und mit Jodlösung blau titirt. Es wurden 0,2 CC. Zehntel-Jodlösung gebraucht. Es sind also ebenfalls 14,8 CC. Arseniklösung verbraucht worden.

Lässt man das Chlorwasser erst in kohlensaures Natron laufen und setzt dann Jodkalium zu, so gebraucht man viel weniger unterschwefligsaures Natron. Es muss also reines neutrales Jodkalium und reines unterschwefligsaures Natron angewendet werden.

Zum Ansaugen des Chlorwassers bedient man sich einer Pipette, welche mit einem kalk- und glaubersalzhaltigen Röhrchen versehen ist, auf dessen Verbindung mit der Pipette die elastische Klemme sitzt (Fig. 89).

B r o m, freies.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	1 CC. $\frac{1}{10}$ -unterschwefligs. Natron ist gleich
94. Brom	Br	80	0,008 Grm.

§. 105. Das Brom bildet mit dem unterschwefligsauren Natron Schwefelsäure wie das Chlor. Es kann also nicht ohne Vermittlung von Jodkalium gemessen werden. Die Erscheinung ist wie bei Jod allein.

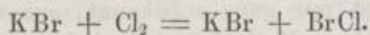
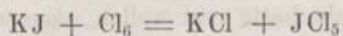
Jod und Brom, gebunden.

1 CC. $\frac{1}{10}$ -unterschwefligsaures Natron = 0,004 Grm. Brom.

Diese von Reimann *) im Laboratorium von Bunsen ausgeführte §. 106. Analyse schliesst sich an die Jodbestimmung von Dupré, die wir oben beschrieben haben.

Versetzt man eine Lösung eines Gemenges von Jodkalium und Bromkalium unter beständigem Schütteln nach und nach mit Chlorwasser von einem bestimmten Chlorgehalt, nachdem man so viel reines Chloroform zugesetzt hat, dass eine haselnussgrosse Menge zum Schütteln ungelöst bleibt, so nimmt das Chloroform eine blaue, bei grosser Verdünnung rosenrothe Färbung an, welche bei fortgesetztem Zusatz von Chlorwasser und stetem Umschütteln in dem Augenblick völlig wieder verschwindet, wo auf 1 At. des in der Lösung befindlichen Jodmetalls 6 At. Chlor zugesetzt sind. Ist ausser Jodmetall noch Brommetall vorhanden, so tritt bei weiterem Zusatz von Chlorwasser eine neue Reaction ein, indem das Chloroform nun gelb, dann orange, darauf wieder gelb und endlich, wo auf 1 At. Brom 2 At. Chlor verbraucht sind, gelblichweiss wird; dieselbe Färbung tritt auch in der wässerigen Flüssigkeit auf, wird aber für das Auge schon lange vorher nicht mehr wahrnehmbar, ehe die Bildung des Chlorbroms erreicht ist. Um den Punkt, wo die gelblichweisse Färbung eintritt, am besten beurtheilen zu können, setzt man die Flasche auf weisses Papier. Obgleich der Farbenübergang bis zur angegebenen Reaction ein allmäliger ist, so erlangt doch ein geübtes Auge leicht die Fähigkeit, die richtige Färbung zu erkennen. Fügt man, wenn die dem Einfach-Chlorbrom entsprechende Färbung erreicht ist, noch weiter Chlorwasser hinzu, so verschwindet die Farbe des Chloroforms vollständig, sobald sich Fünffach-Chlorbrom, BrCl_5 , gebildet hat. Die Entfärbung geschieht indess so langsam, dass sich dieser Punkt der Wahrnehmung entzieht.

Die beiden aufeinander folgenden Reactionen entsprechen daher den Zersetzungen:



Da man 2 At. Chlor auf 1 At. Brom gebraucht, so muss das Atom des Broms in der Tabelle halbirt werden, und 1 CC. $\frac{1}{10}$ -Jod oder unterschwefligsaures Natron ist = 0,004 Grm. Brom.

Obgleich die Methode auf keinen hohen Grad von Genauigkeit Anspruch machen kann, so ist sie doch anzuwenden, wo es sich um Bestim-

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 115, S. 140.

mung kleiner Mengen von Jod und Brom handelt, wie etwa zur technischen Prüfung von Kelp, Soolenmutterlaugen und ähnlichen. In Flüssigkeiten, welche organische Substanzen enthalten, kann die Bestimmung nur dann ausgeführt werden, wenn sie zuvor mit Aetznatron eingedampft und der erhaltene Rückstand in einer Silberschale geglüht ist.

Unterchlorigsaure Salze, Bleichsalze.

§. 107. Die Bestimmung des wirksamen Chlors in den Bleichsalzen durch Jod und unterschwefligsaures Natron bietet eigenthümliche Schwierigkeiten und Unregelmässigkeiten dar. Es kann natürlich nur von dieser Methode insofern die Rede sein, als es möglich ist, das wirksame Chlor durch Jodkalium in ein Aequivalent Jod umzusetzen.

Rudolph Wagner*) hat diese Methode vorgeschlagen und lebhaft empfohlen. Er bringt 10 Grm. Chlorkalk durch Schütteln mit Glasplittern zum Volum von 1 Liter, und nimmt zu einem Versuche 100 CC., welche 1 Grm. Chlorkalk enthalten. Seine Jodkaliumlösung enthält $\frac{1}{10}$ -Jodkalium und das unterschwefligsaure Natron ist die gewöhnliche Zehntel-Lösung mit 24,8 Grm. Salz im Liter. Er mischt 100 CC. der Chlorkalklösung mit 25 CC. Jodkaliumlösung, worin also 2,5 Grm. Jodkalium enthalten sind, was mehr ist als die doppelte nöthige Menge, setzt unter Umschwenken verdünnte Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction zu, und lässt nun die Lösung des unterschwefligsauren Natrons einfließen, bis vollkommene Entfärbung eingetreten ist. Die Umgehung der Stärkelösung ist ein Verzicht auf eine grössere Empfindlichkeit, da die Stärke bei freiem Jod in keiner Weise schädlich wirken kann.

Ich hatte in der 2. Aufl. dieses Werkes einige Einwendungen gegen diese Methode gemacht, die sich auf die an jener Stelle mitgetheilten Resultate gründeten. Hr. Wagner**) hat dagegen erwiedert, dass wenn ich mir die Mühe genommen hätte, seine Methode der Chlorkalkprüfung einer vorurtheilsfreien Prüfung zu unterwerfen, ich gefunden haben würde, wenn ich gerecht hätte sein wollen, dass meine Vorwürfe unbegründet wären. Es ist mir ganz unbekannt, aus welchen Gründen ich ein Vorurtheil gegen diese Methode gehabt haben sollte, an der ich einen so grossen Antheil habe, da ich sie an die Stelle der Bunsen'schen Methode gesetzt habe. Auch habe ich an jener Stelle bedauert und bedaure es noch lebhaft, dass die Methode unbrauchbar ist, ohne dass ich den Grund angeben kann, aus welchem sie unbrauchbar ist.

*) Dingl. polyt. Journ. 154, 146.

**) Ebend. 176, 131.

Eben so gut hätte Hr. Wagner die Versuche wiederholen können, welche ich mitgetheilt habe, und welche, wenn sie richtig beschrieben sind, die Unsicherheit der Methode beweisen.

Wenn Chlorgas von kohlensaurem Natron aufgenommen, sich nach der Methode nicht bestimmen lässt, so ist Grund genug vorhanden, auch dies für den Chlorkalk anzunehmen. Das nothwendige genaue Einhalten bestimmter Verhältnisse und Bedingungen ist immer ein Zeichen einer mangelhaften Methode, und mit diesen zwingenden Nebenrücksichten kann man auch mit entschieden fehlerhaften Verfahrensarten eine Reihe gleichbleibender Zahlen erhalten, wie Hr. Wagner sie an jener Stelle mittheilt. Dass er den Säurezusatz und die Verdünnung nicht geändert und variirt hat, lässt sich seinen Versuchen zum Vorwurfe machen. Nachdem ich jetzt die Methode ganz nach den Vorschriften des Hrn. Wagner ausgeführt habe, finde ich meine Einwendungen vollkommen bestätigt.

Es wurden 5 Grm. Chlorkalk mit Granaten zu 500 CC. aufgeschlemmt, und daraus jedesmal mit einer Pipette 10 CC. herausgenommen und die folgenden jedesmal der vorherigen Flüssigkeit zugesetzt. Auf diese Weise gleichen sich die Ueberschüsse einer Messung durch folgende wieder aus, und da das Jodkalium bei jeder Operation wieder hergestellt wird, so war ein neuer Zusatz desselben nicht nothwendig.

Die bei den einzelnen Proben für je 10 CC. Chlorkalklösung verbrauchten CC. der Messflüssigkeit waren 6,5; 3,5; 3,8; 4,6; 6. Eine andere Reihe ergab 7,1; 4,3; 4,6. 10 CC. derselben Lösung erst verdünnt und dann zersetzt erforderten 6 CC. und die folgenden 10 CC. nur 5 CC. 20 CC. erforderten erst 13 CC. und noch 20 CC. hinzugesetzt 8,6. Diese Zahlen weichen so scharf von einander ab, dass man nicht weiss, was man davon zu halten hat, als dass dabei ganz unbekannte Zersetzungen stattfinden, welche die Methode als unbrauchbar erscheinen lassen.

Ich hatte die raschen Wechsel der Zahlen früher einer möglichen Zersetzung eines vorhandenen Chlorates zugeschrieben. Hr. Wagner bemerkt nun, dass eine concentrirte Lösung von chlorsaurem Kali mit verdünnter Salzsäure keine Spur Chlor entwickle. Aber doch wenn Jodkalium dabei ist. Mischt man Jodkalium, Stärke und Salzsäure, so bleibt die Flüssigkeit farblos, setzt man nun ein Körnchen chlorsaures Kali zu, so färbt sie sich sogleich hellblau und nach kurzer Zeit tiefblau und schwarz. Ich will nicht darauf bestehen, dass die Zersetzung des Chlorates die alleinige Ursache der ungleichen Resultate ist, weil sie dieselbe nicht einmal genügend erklärt, da sie in der Kälte unbedeutender ist, als um die grosse Abweichung der Zahlen begreiflich zu machen. Auch ist die Gegenwart von Chlorsäure im Chlorkalk weder bewiesen noch wahrscheinlich.

Ich fand früher schon, dass wenn man Chlorwasser in kohlensaures Natron fließen lässt, dann Jodkalium zusetzt und nun das freie Jod mit arsenigsaurem Natron messen will, dieselben Anomalien, wie oben, eintreten. Es ist dies aber auch bei der Arsenikprobe ein ganz ungewöhn-

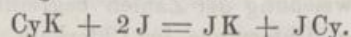
licher Weg, der gar nicht vorkommen kann, während er hier unvermeidlich ist. Es scheint demnach das Jodkalium die eigentliche Ursache der Unregelmässigkeit zu sein, indem sich möglicher Weise Jodsäure bildet, die nicht denselben Verlauf wie freies Jod zeigt. Reines Chlor setzt Jod frei, Atom für Atom, aber unterchlorige Säure nicht, sonst müsste durch Zusatz von Salzsäure zu dem Gemenge von Chlorkalk und Jodkalium die Farbe nicht von ausgeschiedenem Jod dunkler werden. Setzt man zu Chlorkalklösung Jodkalium in kleinen Mengen zu, so verschwindet die entstandene gelbe Farbe bald wieder, und man kann ansehnliche Mengen Jodkalium zusetzen, ehe die gelbe Farbe stehen bleibt. Erhitzt man nun in einem verschlossenen Glase, so bleicht die Flüssigkeit bald wieder aus, und zuletzt entsteht durch Jodkalium gar keine gelbe Färbung mehr. Es ist dies ein Beweis, dass im Jodkalium nicht nur das Kalium, wie es eigentlich sein soll, sondern auch das Jod oxydirt wird, und in der Unregelmässigkeit dieses Vorganges, welche von der Concentration und Menge abhängt, liegt die Ursache der wechselnden Zahlen.

Cyan in Verbindungen.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. $\frac{1}{10}$ -Jodlösung = 1 Pc. Substanz.	1 CC. $\frac{1}{10}$ -Jodlösung ist gleich
95. $\frac{1}{2}$ At. Cyan .	$\frac{C_2N}{2}$	13	0,13 Grm.	0,0013 Gr.
96. $\frac{1}{2}$ At. Cyankalium	$\frac{C_2N + K}{2}$	32,555	0,3255 „	0,0032555 „

§. 108.

Die hier zu beschreibende Bestimmung des Cyans in Verbindungen ist von Fordos und Gelis angegeben worden. Sie beruht darauf, dass Jodlösung von Cyankalium entfärbt wird, indem Jodkalium und Jodeyan nach folgendem Schema gebildet werden:



Es werden demnach 2 At. Jod auf 1 At. Cyan verbraucht, und wendet man Zehntel-Jodlösung (12,688 Grm. Jod im Liter) an, so stellt jedes Cubikcentimeter Zehntel-Jodlösung die Hälfte von $\frac{1}{10000}$ At. Cyan oder einer Cyanverbindung dar. Hat man eine unbekannte Jodlösung, so stellt man ihren Werth fest, indem man sie gegen zehntel-unterschweflig-

saures Natron abmisst, und nun die gebrauchten Cubikcentimeter Jodlösung, nach dem so gefundenen Titer auf Zehntel-Normallösung reducirt.

Die Erscheinung, welche das Ende der Operation anzeigt, besteht darin, dass die gelbe Farbe des Jods nicht mehr verschwindet, sondern dass sich ein leichter Stich ins Gelbe in der farblosen Flüssigkeit zeigt. Die Verfasser verbieten ausdrücklich die Anwendung von Kleister und die Hervorrufung der blauen Farbe der Jodstärke, indem dies nur ungenaue Angaben liefern würde. Obgleich hiervon eigentlich kein Grund einzusehen war, so haben mich Versuche doch belehrt, dass dem wirklich so ist.

Da in dem käuflichen Cyankalium noch andere Stoffe vorhanden sein können, welche auf die Jodlösung entfärbend wirken, so müssen diese Nebenwirkungen erst beseitigt werden, ehe man zur Messung des Cyans mit Jodlösung gehen kann. Es können im Cyankalium Aetzkali, einfachkohlensaures Kali und Schwefelkalium vorhanden sein. Die Verfasser beseitigen die Wirkung dieser Stoffe, indem sie der Lösung kohlensaures Wasser (oder, wie sie sagen, Selterswasser) zusetzen, wodurch diese Substanzen in Bicarbonate verwandelt werden.

Sie lassen 5 Grm. Cyankalium zu 500 CC. lösen, nehmen davon 50 CC., welche $\frac{1}{2}$ Grm. rohes Cyankalium enthalten, verdünnen es in einer geräumigen Flasche mit $1\frac{1}{2}$ Liter Wasser, setzen $\frac{1}{10}$ Liter kohlensaures Wasser zu. Dass sie hierbei eine besondere Jodlösung vorschreiben, versteht sich von selbst. Wir machen jedoch davon keinen Gebrauch, da uns unser System erlaubt, jede beliebige Jodlösung auf das Atomverhältniss zu reduciren.

Von einem käuflichen Cyankalium wurden zur Prüfung der Methode 5 Grm. zu 500 CC. gelöst, und davon jedesmal 5 CC. mit einer Pipette herausgezogen.

1. 5 CC. der Lösung, ohne Stärkezusatz und ohne Kohlensäure erforderten 1. 18,2 CC., 2. 18,2 CC. Jodlösung.

(Titer: 10 CC. $\frac{1}{10}$ -unterschwefl. Natron = 23,8 CC. Jodlösung).

2. 5 CC. mit Stärke ohne Kohlensäure 17,6 CC. Jodlösung.
3. 5 CC. ohne Stärke, mit Kohlensäure geschüttelt, 18 CC. Jodlösung.
4. 5 CC. mit Stärke und mit Kohlensäure 9,3 CC. Jodlösung.
5. 5 CC. mit Essigsäure übersättigt und mit Stärke versetzt. Der erste Tropfen Jodlösung machte blau.
6. 5 CC. mit Essigsäure ohne Stärke bis zur gelblichen Farbe 1,8 CC. Jod.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass die blaue Farbe der Jodstärke nicht gleichen Schritt hält mit der gelben Färbung durch reines Jod. Aus 1. und 3. geht hervor, dass die Sättigung mit Kohlensäure im Erscheinen der gelben Farbe nur einen Unterschied von 0,2 CC. Jodlösung machte; während 1. und 4. verglichen einen Unterschied von 8,9 CC. zeigen, und endlich zeigen die mit freier Säure übersättigten Lö-

sungen die blaue Farbe sogleich, die gelbe nach geringem Zusatze von Jodlösung.

Wenn nun auch die blaue Farbe als die mehr sichtbare Erscheinung immer etwas früher eintreten muss, so ist der Unterschied von 1. und 4. doch zu gross, um dies der grösseren Sichtbarkeit allein zuzuschreiben; und man muss zu der Annahme gelangen, dass das Jodecyan unter dem Einflusse von Säuren leichter die Stärkelösung färbt, als freies Jod für sich selbst sichtbar wird.

Vergleichen wir nun die absoluten Resultate mit jenen der Silbermethode.

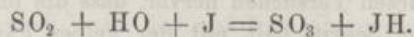
5 CC. Cyankaliumlösung gebrauchten nach Nr. 4 obiger Versuche 18 CC. Jodlösung, welche auf $\frac{1}{10}$ -Arseniklösung reducirt = 7,563 CC. $\frac{1}{10}$ -Arseniklösung sind. Da nun jedes Cubikcentimeter Zehntellösung = 0,003255 Grm. Cyankalium ist, so entsprechen den 7,563 CC. 0,02462 Grm. reines Cyankalium, welche in 0,050 Grm. rohen Cyankaliums enthalten sind, oder 49,2 Proc.

20 CC. der Cyankaliumlösung, welche 0,200 Grm. rohes Cyankalium enthalten, forderten nach Liebig's Methode 7,5 CC. $\frac{1}{10}$ -Silberlösung. Diese entsprechen nach den dem Capitel vorgesetzten Zahlen 0,09915 Grm. reinem Cyankalium, welche in 0,2 Grm. enthalten sind. Dies giebt 49,57 Proc. Es sind demnach die Resultate der beiden Methoden übereinstimmend, und es kann auch die Bestimmung des Cyans mit Jodlösung als eine zu richtigen Resultaten führende angesehen werden.

Schweflige Säure.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	1 CC. $\frac{1}{10}$ -Jodlösung
97. Schwefl. Säure	SO ₂	32	0,0032

§. 109. Die schweflige Säure zersetzt sich mit Jodlösung in sehr verdünnten Auflösungen nach der Formel



Diese Zersetzung findet vollständig statt, wenn die schweflige Säure so verdünnt ist, dass sie nach Bunsen nur vierhundertstel Procent der Flüssigkeit ausmacht. Umgekehrt zerfällt auch wieder Schwefelsäure und Jodwasserstoff in schweflige Säure und Jod, bei stärkerer Concen-

tration und bei vorwaltender Säure. Die Massenwirkung der Säure, welche sich bildet, wird durch die grosse Verdünnung aufgehoben. Bei nicht genügender Verdünnung bleibt die Wechselwirkung auf einer gewissen Stufe stehen, ohne ans Ende geführt zu werden.

Die Verdünnung der schwefligen Säure muss mit ausgekochtem und verschlossen erkaltetem Wasser geschehen, weil durch den absorbirten Sauerstoff ein Theil der schwefligen Säure oxydirt wird. Ob man der Bedingung der Verdünnung Genüge gethan, erkennt man aus der Analyse selbst. 100 CC. der verdünnten schwefligen Säure sollen höchstens 0,04 Grm. SO_2 enthalten; nun stellt aber 1 CC. Zehntel-Jodlösung 0,0032

schweflige Säure dar, folglich sind $\frac{0,04}{0,0032} = 12,5$ CC.

Es sollen also auf 100 CC. der Lösung von schwefliger Säure nicht mehr als 12,5 CC. Zehntel-Jodlösung verbraucht werden müssen.

Die zu untersuchende Flüssigkeit wird mit Stärkelösung versetzt, und dann mit Zehntel- oder Hundertstel-Jodlösung blau titrirt. Der Farbenwechsel ist sehr scharf, und die Hundertstel-Jodlösung giebt noch sehr scharfe Reactionen. Hat man die vorgeschriebene Verdünnung erreicht, so wird nach dem Eintreten der blauen Farbe diese durch einen Zusatz von doppelt-kohlensaurem Natron nicht mehr weggenommen. Die schweflige Säure giebt dann gebunden oder frei dieselben Zahlen.

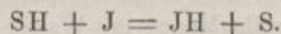
Bekanntlich hat Bunsen*) seine volumetrische Methode von sehr allgemeiner Anwendung auf diese Reaction gegründet. Es wird jedoch das ausgeschiedene Jod durch unterschwefligsaures Natron eben so sicher und viel leichter bestimmt.

Schwefelwasserstoff (Sulphydrometrie).

1 CC. Zehntel-Jodlösung = 0,0017 Grm. Schwefelwasserstoff.

Die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs durch eine titrirte Jodlösung mittelst der Stärkereaction ist zuerst von Dupasquier angewendet worden. Nachher hat sich Bunsen derselben Methode bedient, indem er nur den Titer der Jodlösung durch Analyse statt durch Abwägung bestimmte.

Schwefelwasserstoff wird durch Jod in ausgeschiedenen Schwefel und Jodwasserstoff verwandelt:



Diese Zersetzung geht, wie wir glauben, glatt auf. Insbesondere

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 86, S. 265.

Mohr's Titrirbuch.

ist zu bemerken, dass sich keine Schwefelsäure bildet. Rose^{*)} sagt darüber bei Gelegenheit, als er die Bildung von Schwefelsäure bei Zersetzung der jodsauren Salze durch Schwefelwasserstoff entdeckte: „Eine Mischung von freiem Jod mit Wasser wird bekanntlich durch Schwefelwasserstoffgas in Jodwasserstoffsäure unter Schwefelabsatz verwandelt, ohne dass sich dabei Schwefelsäure erzeugt. Wird indessen jene Mischung erhitzt, während Schwefelwasserstoffgas durch sie geleitet wird, so bildet sich eine geringe Menge Schwefelsäure.“

Der letzte Fall kann natürlich hier nicht vorkommen.

Aus diesem Grunde müsste voraussichtlich eine grosse Verdünnung des Schwefelwasserstoffs durch Wasser nicht angezeigt sein, wie bei der schwefligen Säure, wo sich Schwefelsäure bilden und der Conflict von Jodwasserstoff mit Schwefelsäure eintreten muss. Bunsen sagt in seinem mehrfach angeführten Aufsatz^{**)}, wo er erwähnt, dass die schweflige Säure nur in starker Verdünnung richtig könne gemessen werden, „man kann noch hinzufügen auch Schwefelwasserstoff.“ Dieser Ausdruck scheint eher eine Ansicht als eine Erfahrung auszudrücken, so wie denn auch in demselben Abschnitte 7 keine Bestimmungen von Schwefelwasserstoff vorkommen.

Da der gebildete Jodwasserstoff mit dem ausgeschiedenen Schwefel in keine Wechselwirkung treten kann, so ist die Nothwendigkeit einer Verdünnung vorab nicht einzusehen. Der Versuch zeigt jedoch, dass bei Anwendung concentrirter Flüssigkeiten eine rothe Färbung der Stärke eintritt, welche ungewöhnlich ist, und dass erst bei stärkerer Verdünnung die charakteristische schön blaue Farbe der Jodstärke hervortritt. Das Gleiche findet statt, wenn man vor dem Zulassen der Jodlösung eine kleine Menge gepulvertes doppelt kohlensaures Natron zugesetzt hat.

Zum Verdünnen des Schwefelwasserstoffwassers darf man jedoch nur ausgekochtes Wasser anwenden, welches verschlossen erkaltete.

Wenn die Jodlösung zu verdünntem, mit Stärkelösung versetztem Schwefelwasserstoffwasser gelangt, so entsteht an der Stelle des Einfließens die blaue Farbe der Jodstärke, welche durch Vermischen wieder verschwindet. Die Flüssigkeit trübt sich von ausgeschiedenem weissen Schwefel. Zuletzt lässt man nur tropfenweise zufließen, bis die blaue Farbe stehen bleibt. Man liest jetzt ab. Mit der Zeit verschwindet die blaue Farbe wieder, wahrscheinlich durch eine Wirkung des ausgeschiedenen Schwefels auf das freie Jod. Misst man kurz hintereinander gleiche Mengen desselben Schwefelwasserstoffwassers und beobachtet nicht dieselbe Verdünnung und dieselbe Art des Vermischens, so erhält man Differenzen, welche in der Methode selbst liegen.

So erforderten 20 CC. Schwefelwasserstoffwasser ohne Verdünnung 8,6 CC. Jodlösung; als dieselbe Menge mit Wasser verdünnt wurde, 9,4 CC. und als vorher etwas doppelt kohlensaures Natron zugesetzt war, 9,6 CC.

^{*)} Poggendorff, Annal. Bd. 47, S. 163.

^{**)} Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 86, S. 278.

Ein andermal wurden auf 20 CC. desselben Wassers allein 8,8 CC., nach starker Verdünnung 9,4, nach Zusatz von doppelt kohlensaurem Natron 9,8 CC. Jodlösung gebraucht. Diese Differenzen deuten an, dass die Zersetzung nicht immer genau in derselben Weise verlaufe und dass möglicherweise Fehler in der Methode liegen.

Unter der gewöhnlichen Annahme der regelmässigen Zersetzung werden die verbrauchten CC. Zehntel-Jodlösung mit 0,0017 multiplicirt. Eine Controle der Methode kann durch Hinzuziehung einer andern unzweifelhaft feststehenden Zersetzung gegeben werden, da man das Gewicht des Schwefelwasserstoffs direct nicht feststellen kann, sondern nur durch Zersetzungsproducte und Wägung oder Messung derselben. Eine solche Zersetzung bietet uns die normale Lösung der arsenigen Säure dar, wie wir unter diesem Körper sehen werden.

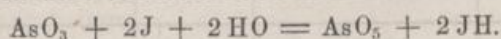
Bei der Bestimmung des Schwefelwasserstoffs durch Jodlösung in natürlichen Gewässern hat Lersch die Befürchtung geäussert, dass die Resultate bei Gegenwart salpetrigsaurer Salze zu niedrig ausfallen müssen, weil beide Reactionen sich einander entgegenwirken. Fresenius*) hat jedoch nachgewiesen, dass bei einem Kohlensäure und doppelt kohlensaures Natron enthaltenden Wasser die Resultate ganz gleich bleiben, man mag salpetrigsaurer Kali hinzufügen oder nicht.

Arsenige Säure.

($\text{AsO}_3 = 99$.)

1 CC. Zehntel-Jodlösung = 0,00495 Grm. arseniger Säure.

Die arsenige Säure in einer Lösung von überschüssigem einfach kohlensaurem Natron wird von freiem Jod in Arseniksäure umgewandelt: §. 111.



In saurer Lösung geht diese Zersetzung nur theilweise vor sich.

Man löst die feingepulverte Substanz in reinem einfach kohlensauren Natron durch Kochen auf, verdünnt, setzt Stärke zu und titrirt mit Zehntel-Jodlösung auf Blau. Die CC. mit obiger Zahl multiplicirt geben die arsenige Säure in Grammen. Man kann auch den Titer mit reiner arseniger Säure nehmen, die sich leicht darstellen lässt. In diesem Falle gehört die Analyse in den nächstfolgenden Abschnitt.

Da man aber die arsenige Säure selten fertig vor sich hat, sondern beim Ausscheiden dieselbe als Schwefelarsen, AsS_3 , erhält, so war es wünschenswerth, auch dieses Schwefelarsen sogleich durch eine titrimetrische

*) Dessen Zeitschr. f. analyt. Chem. 1, 246.

trische Operation bestimmen zu können. Eine solche ist von Gräger*) angegeben worden. Wenn man das ausgeschiedene und gewaschene Schwefelarsen vom Filter spritzt, ihm kohlenensaures Natron zusetzt und Stärke, so kann man durch Jod die arsenige Säure bestimmen. Es scheidet sich Schwefel aus, und es wird fünfmal soviel Jodlösung verbraucht, als wenn die arsenige Säure unmittelbar mit Jodlösung bestimmt worden wäre.

Die Lösung der arsenigen Säure ist mit $\frac{\text{AsO}_3}{2}$ dargestellt, und daraus entstehen durch Fällung mit Schwefelwasserstoff $\frac{\text{AsS}_3}{2}$. Um diese zu zersetzen, müssen für die $\frac{\text{S}_3}{2}$ $1\frac{1}{2}$ At. Jod eintreten, und um $\frac{\text{As}}{2}$ in $\frac{\text{AsO}_5}{2}$ zu verwandeln, nochmal $2\frac{1}{2}$ At. Jod eintreten, im Ganzen also $1\frac{1}{2} + 2\frac{1}{2} = 5$ At. Jod gegen 1 At. arsenige Säure. Gräger verbraucht auf 10 CC. $\frac{1}{10}$ -arsenige Säure 50,33 CC. $\frac{1}{10}$ -Jodlösung, was mit der Voraussetzung stimmt. Der Farbumschlag dauert aber sehr lange, und eine bereits blau gebliebene Flüssigkeit wird oft noch nach $\frac{1}{2}$ Stunde wieder farblos.

Antimonoxyd.

(SbO_3 .)

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Zehntel-Jodlösung = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Zehntel-Jodlösung ist gleich
98. $\frac{1}{2}$ At. Antimon	$\frac{\text{Sb}}{2}$	61	0,61 Grm.	0,0061 Grm.
99. $\frac{1}{2}$ At Antimonoxyd	$\frac{\text{SbO}_3}{2}$	73	0,73	0,0073

§. 112. Das Antimonoxyd verhält sich in alkalischer Lösung ganz wie die arsenige Säure. Die Jodstärke wird davon mit grosser Energie entfärbt. Es kann ebenfalls mit Hülfe weinsteinsaurer Salze in alkalische Lösung übergeführt werden.

*) Die Maassanalyse, S. 77.

Nehmen wir das Atomgewicht des Antimons nach den neuesten Bestimmungen von Dexter und Dumas zu 122, so hat der krystallisirte Brechweinstein als das reinste leicht darzustellende Antimonoxysalz die Zusammensetzung:

KO	47,11
SbO ₃	146
C ₈	48
H ₄	4
O ₁₀	80
HO	9
	334,11

und der Antimonoxidgehalt wäre $\frac{146 \cdot 100}{334,11} = 43,69$ Procent.

Da das Antimonoxyd, SbO₃, auch antimonige Säure genannt, wie die arsenige Säure 2 At. Sauerstoff aufnimmt, um in Antimonsäure, SbO₅, überzugehen, so kommt auch davon nur $\frac{1}{2}$ Atom in den Zahlen der Rubrik vor.

0,2 Grm. krystallisirter Brechweinstein erforderten genau 12 CC. Zehntel-Jodlösung. Dies giebt 0,0876 Grm. Antimonoxyd = 43,8 Procent; ein andermal 12,05 CC. = 43,81 Procent Oxyd.

Es ist unter allen Umständen erforderlich, dass sich das Antimonoxyd in einer durch kohlen-saures Alkali etwas übersättigten Lösung befinde. Brechweinstein löst sich ohne Fällung im kohlen-sauren Natron, weil er schon Weinsteinsäure enthält. Alle anderen Antimonoxysalze können durch einen Zusatz von *Tartarus natronatus* in Lösung gebracht werden.

Wie die übrigen Antimonverbindungen, wie Schwefelantimon und Antimonsäure in äquivalente Mengen Oxyd umgewandelt werden können, ist eine von der Bestimmung des Oxyds ganz unabhängige Frage. So kann man z. B. Schwefelantimon in Salzsäure lösen, den Schwefelwasserstoff wegkochen und dann mit *Tartarus natronatus* und kohlen-saurem Natron in Lösung bringen.

Man kann auch den Brechweinstein dadurch prüfen, dass man seine Jodwirkung mit einem gleichen Gewichte reinen Brechweinsteins vergleicht. Die gewonnenen CC. geben alsdann einfach den Procentgehalt durch eine Proportion.

Antimonoxyd lässt sich nicht durch Chromsäure bestimmen, weil sich in derselben Flüssigkeit ein Oxyd (Cr₂O₃) und eine Säure (SbO₅) bilden sollen.

Zur Bestimmung des Antimons empfiehlt Schneider*) dasselbe mit Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung zu fällen, das ausgewaschene Schwefelantimon mit Salzsäure zu zersetzen und den entwickelten Schwefel-

*) Pogg. 110, 634.

wasserstoff titrimetrisch zu bestimmen, indem man ihn in gemessener Menge von zehntel-arsenigsaurem Natron auffängt, und den Rest dieses Reagenses mit Jodlösung bestimmt. Es ist dies eine Schwefelbestimmung und Restmethode, während man bei demselben Verfahren das Antimon sehr leicht direct bestimmen kann. Das ausgewaschene Dreifach-Schwefelantimon zersetzt man in einem offenen Schälchen mit Salzsäure, bis jede Spur von Farbe verschwunden ist, setzt dann tropfenweise Wasser zu ohne eine Fällung von Algarothpulver zu veranlassen, löst in der Flüssigkeit einige Krystalle Seignettesalz, übersättigt mit kohlensaurem Natron und bestimmt das Antimon direct mit $\frac{1}{10}$ -Jodlösung und Stärke. Die Resultate sind direct und sehr genau.

Z i n n.

1 CC. Zehntel-Jodlösung = 0,0059 Grm. Zinn.

§. 113.

Das Zinn hat ein Oxyd, SnO , und eine Säure, SnO_2 . In der Ueberführung von Zinnoxydul in Zinnsäure hat man geglaubt genügende Anhaltepunkte zu finden, um das Zinn zu bestimmen. Man hat die Oxydation mit Chromsäure (Streng), mit Jodlösung und Chamäleon versucht, bei allen drei Oxydationsmitteln aber die seltsamsten Unregelmässigkeiten beobachtet. Bei zunehmender Verdünnung wurden immer kleinere Mengen des Oxydationsmittels verbraucht. Die Ursache dieser Unregelmässigkeit hat man wesentlich in dem im Wasser enthaltenen freien Sauerstoff zu finden geglaubt, allein mit Unrecht, denn diese Unregelmässigkeiten treten ein, wenn man fortwährend mit Zinnchlorürlösung selbst verdünnt, welche doch keinen freien Sauerstoff enthalten kann. Den eigentlichen Grund habe ich in der ersten Auflage bestimmt ausgesprochen. Dort heisst es I, S. 287: Dass das arsenigsaure Natron die Jodstärke entfärbt, muss offenbar der durch die vorhandene Basis erhöhten Affinität der arsenigen Säure zum Sauerstoff, um Arseniksäure zu bilden, zugeschrieben werden, gerade wie auch das Zink das Wasser nicht zersetzt, wenn nicht eine Säure vorhanden ist. Später hat Lenssen*) diesen Satz noch allgemeiner ausgesprochen und auch auf die Bildung von Oxyden in Säuren angewendet. Wenn durch die Oxydation eine Säure entsteht, z. B. Arseniksäure aus arseniger, so muss die Lösung neutral oder alkalisch sein, weil Anwesenheit von Alkali die Bildung von Säuren befördert; entsteht durch Oxydation ein Oxyd, wie aus Mangansäure das Manganoxydul, so muss die Flüssigkeit sauer sein. Will man z. B. Zinn-

*) Journ. f. prakt. Chem. 78, 193.

oxydul in saurer Lösung mit Jod bestimmen, so entsteht Zinnsäure und Jodwasserstoffsäure oder Zinnjodid, was selbst eine Säure ist. Es wird aber die Gegenwart alkalischer Körper die Bildung von Zinnsäure befördern, während die Gegenwart saurer Körper sie vermindert, und es geht deshalb in saurer Lösung die Bildung der Zinnsäure nicht bis zu Ende. Bei den meisten dieser Zersetzungen spielen verschiedene Affinitäten zugleich, und die Reaction hört auf, wenn die entgegenstehenden Affinitäten sich gerade das Gleichgewicht halten. Bei den guten und brauchbaren Methoden ist eine Reihe der Affinitäten so vorwaltend, dass die Zersetzung jedesmal bis zu Ende geht. Als Beispiele gelten: Uebermangansäure gegen Eisenoxydul, wo Manganoxydul und Eisenoxyd entstehen, zwei basische Körper, welche freie Säure verlangen; oder Chromsäure gegen Eisenoxydul mit demselben Grunde; ferner arseniksaures Natron und Jod, wobei Arseniksäure und Jodwasserstoffsäure entstehen, zwei Körper, die die Gegenwart von Alkali verlangen, um sich bis zu Ende zu bilden. Diese Vorbetrachtung war nothwendig, um das Weglassen des in der ersten Auflage vorhandenen grossen Capitels „Chromsaures Kali gegen Zinnchlorür“ zu erklären.

Die Zinnbestimmung durch Jod legt aber alle ihre Fehler ab, wenn sie in einer alkalischen Lösung geschieht. E. Lenssen^{*)} wurde auf ganz theoretischem Wege zu dieser Methode geführt. Das Zinnchlorür ist in einfach- und doppelt-kohlensaurem Natron löslich, wenn eine genügende Menge eines weinsteinsäuren Salzes vorhanden ist. Als solches wendet man am besten den Natronweinstein (*Tartarus natronatus*) an.

Man kann sich einer Auflösung bedienen, worin etwa 1 Theil *Tartarus natronatus* mit 3 Theilen wasserfreien kohlensauren Natrons gelöst sind. Auch kann man eine kleine Menge Natronweinstein in der Zinnlösung auflösen, und dann mit kohlensaurem Natron übersättigen. Sollte sich eine Trübung zeigen, so fügt man grössere Mengen der gemischten Flüssigkeit hinzu, und sobald sich alles gelöst hat, ist die Flüssigkeit zur Bestimmung fertig. Man fügt Stärkelösung hinzu und Zehntel-Jodlösung bis die blaue Farbe eintritt. Die Zahlen sind ganz übereinstimmend, man mag mit Wasser verdünnen oder nicht.

Um sich gegen jede Unrichtigkeit der Atomgewichte zu sichern, kann man in gleicher Weise den Titer mit reinem Zinn nehmen. Ein solches hat man entweder in dem reinen Bancazinn, oder man stellt es aus Zinnchlorür (Zinnsalz) durch Auflösen in Salzsäure, Filtriren und Ausfällen mit reinem Zink her. Das Zinn löst sich in starker Salzsäure mit Wasserstoffentwicklung. Allein diese Operation nimmt viele Zeit in Anspruch. Um das käufliche Bancazinn in eine passendere Form zu bringen, schmilzt man es in einem Tiegel und giesst es hoch herab in bewegtes kaltes Wasser. Es vertheilt sich dann in eine Menge kleiner unregelmässiger dünner Plättchen, die getrocknet ganz glänzend bleiben. Die

^{*)} Journ. f. prakt. Chemie [6] Bd. 78, S. 193.

Auflösung wird sehr beschleunigt, wenn man metallisches Platin mit dem Zinn in Berührung bringt, oder am besten, man legt das abgewogene Zinn (0,2 bis 0,4 Grm.) in einen Platintiegel, setzt starke reine Salzsäure hinzu, bedeckt mit einem Uhrglase und stellt den Tiegel in ein Sand- oder Wasserbad. Es löst sich alsdann das Zinn ohne alle Mühe vollständig sogar in der Kälte auf. Die Lösung wird in oben beschriebener Weise alkalisch gemacht und mit Zehntel-Jodlösung titirt. Den Titer bemerkt man auf der Etiquette. Die Methode giebt genaue Resultate.

Die Wechselwirkung zwischen Zinnchlorür und Eisenoxydsalzen schien eine Zeit lang sich zur Bestimmung des Zinns zu eignen, bis eine genauere Prüfung zeigte, dass dabei dieselben Unregelmässigkeiten, wie zwischen Chromsäure und Zinn stattfänden. Wenn nämlich Zinnchlorür das Eisenchlorid vollkommen zersetzte, so hätte man in der nachherigen Bestimmung des Eisenoxyduls durch Chamäleon oder chromsaures Kali ein Maass des Zinnchlorürs.

In concentrirten Lösungen von Zinnchlorür, denen man ein Körnchen Schwefelcyankalium zusetzt, wird die rothe Farbe der Reaction mit Eisenchlorid sehr bald zerstört und die Flüssigkeit wird farblos, ein Beweis, dass das Eisenchlorid vollkommen zersetzt ist. Gegen Ende der Operation bleibt die rothe Farbe stehen. Es fragt sich nun, ob noch Zinnchlorür vorhanden ist. Man findet dies, wenn man die Flüssigkeit verdünnt, Stärke zusetzt und dann Jodlösung hinzugiebt. Ist noch Zinnchlorür vorhanden, so tritt die blaue Farbe nicht sogleich ein, dagegen wohl, wenn kein Zinnchlorür mehr dagewesen ist.

Der Versuch zeigte, dass in concentrirten stark sauren Lösungen die Zersetzung so vollständig war, dass nur 1 oder 2 Tropfen Jodlösung die blaue Farbe hervorbrachten. In vorläufig sehr verdünnter Zinnlösung blieb aber neben der rothen Farbe des Schwefelcyaneisens so viel Zinnchlorür über, dass nun über 10 CC. Jodlösung angewandt werden mussten. Bringt man in grosser Verdünnung Zinnchlorür und Eisenchlorid zusammen, so kann man mit dieser Flüssigkeit beide Reactionen, das Verschwinden der Jodstärkefarbe und die Röthung durch Schwefelcyankalium zeigen. Sie können also unter Umständen neben einander ohne Zersetzung bestehen, und die Methode ist nicht zu gebrauchen.

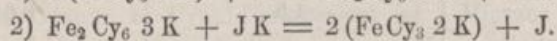
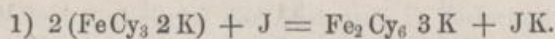
Um die Richtigkeit der Lenssen'schen Methode zu prüfen, wurden 0,2 Grm. reines aus Zinnchlorür durch Zink gefälltes Zinn in einem Platintiegel gelöst, mit weinsaurem Kali-Natron und kohlensaurem Natron alkalisch gemacht und dann mit Zehntel-Jodlösung ausgemessen. Es wurden 33,5 CC. verbraucht. Diese mit 0,0059 multiplicirt geben 0,19765 Grm. Zinn statt 0,2 Grm., also sehr nahezu dieselbe Zahl, und es stellt sich als sehr günstig heraus, dass die Zahlen im System richtig sind, während nach der Streng'schen Methode ein viel zu hohes Atomgewicht des Zinns herauskam.

Kaliumeisencyanid.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. zehntelunterschwefl. Natron = 1 Prc. Substanz.	1 CC. zehntelunterschwefl. Natron ist gleich
100. Kaliumeisencyanid . . .	$3 \text{KC}_2\text{N} + \text{Fe}_2 + 3 \text{C}_2\text{N}$	329,33	3,293 Grm.	0,032933 Gr.

Kaliumeisencyanid und Jodkalium zersetzen sich einander nicht. §. 114. Bringt man aber zu einer concentrirten Lösung beider Salze freie Salzsäure, so entsteht Ferrocyanwasserstoffsäure und freies Jod scheidet sich ab. Dies Verhalten ist von Ernst Lenssen *) zur Grundlage einer Bestimmung gemacht worden.

Es hat sich jedoch bei genauer Prüfung gezeigt, dass diese Zersetzung sehr von dem Grade der Verdünnung abhängig ist, und dass bei ungleichen Verdünnungen sehr abweichende Zahlen erhalten werden. Die Zersetzungsformeln sind:



Die Bedingungen dieser beiden Zersetzungen sind von C. Mohr in einer besondern Arbeit **) über die Einwirkung des Jodkaliums auf Kaliumeisencyanid nachgewiesen. In sehr verdünnten Lösungen kann Eisenchlorid und Ferridcyanwasserstoffsäure neben Jodwasserstoffsäure ohne Zersetzung bestehen. Es gilt also die Formel 1) für die Concentration, die Formel 2) für starke Verdünnungen. Ebenso kann bei Verdünnung und in der Kälte Blutlaugensalz neben freiem Jod bestehen. Durch Erwärmen geht die Zersetzung nach der entgegengesetzten Formel vor sich. Eine in der Kälte mit Jod gesättigte Blutlaugensalzlösung bedingt durch Erwärmen eine erneuerte Jodaufnahme unter Entstehung von Kaliumeisencyanid. Man kann die Flüssigkeit über der Spirituslampe abdampfen und den Process bis zu einer gewissen Grenze verfolgen, wo auch in der Siedhitze Jod ausgeschieden wird. Bringt man einen Tropfen dieser Lösung, bevor das letzterwähnte Stadium eingetreten ist, auf ein

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 91, S. 240.

**) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 105, S. 60.

mit Stärkekleister bestrichenen Papier, so sieht man erst beim Erkalten die Jodstärkereaction eintreten. Eine Lösung nach der angegebenen Vorschrift dargestellt, zeigt in der Hitze die rein gelbe Farbe des Ferridcyankaliums, beim Erkalten eine braunrothe von ausgedehntem Jod. Dieselben Erscheinungen, welche eine Kaliumeisencyanidlösung auf Jodkalium ausübt, findet man wieder, wenn man die beiden Salze in allmählig steigender Verdünnung mit concentrirter Salzsäure versetzt. An einer bestimmten Grenze angekommen, wird unter den angegebenen Bedingungen keine Jodausscheidung stattfinden. Die Erscheinung der Nachbläuung trat bei diesen Versuchen ein und nahm jede Sicherheit über die Endwirkung weg.

4 Grm. Kaliumeisencyanid wurden in 100 CC. Wasser gelöst und je 10 CC., enthaltend 0,4 Grm. Salz, in ein Becherglas auslaufen gelassen, und 0,5 Grm. Jodkalium, in 5 CC. Wasser gelöst, hinzugefügt. Nachdem die verdünnende Menge Wasser und wenige Tropfen concentrirter Salzsäure hinzugegeben waren, wurde die jodometrische Prüfung mit $\frac{1}{10}$ -unterschwefligsauren Natronlösung ausgeführt.

CC. Wasser.	CC. $\frac{2}{10}$ S ₂ O ₂ , Na O.	Gefundenes Gewicht Fe ₂ Cy ₆ , 3 K.
1) —	10,2	0,3359
2) —	10,1	0,3326
3) 10	3,1	0,102
4) 20	1,5	0,0461

Wenn man aber eine gewogene Quantität Kaliumeisencyanid mit Jodkalium in möglichst wenig Wasser löst und Salzsäure zugiebt, so kann man die Flüssigkeit reichlich verdünnen, ohne die Fehlerquelle zu berühren, die sich bei der vorhergehenden Versuchsreihe ausgesprochen hat.

Auf dieser Reaction beruht die von Lenssen angegebene Ferridcyanbestimmung, wonach die jodometrische Prüfung nach Bunsen's bekanntem Verfahren ausgeführt wird. Zur Controlirung dieses Verfahrens wurden 0,4 Grm. Substanz in wenig Wasser gelöst, mit Jodkalium und Salzsäure versetzt und in steigender Verdünnung das freigewordene Jod durch die unterschwefligsaure Natronlösung ermittelt.

CC. Wasser.	CC. $\frac{2}{10}$ S ₂ O ₂ , Na O.	Grm. Salz.	Procente.
1) —	12,5	0,4116	104,1
2) 50	12,2	0,4017	100,42
3) 100	11,9	0,3919	97,97
4) 150	12	0,3952	98,8
5) 200	12,4	0,4083	102,07

Beim Vergleichen der Zahlenwerthe zeigen sich merkbare Schwankungen in den Resultaten. Meistentheils erhält man eher etwas zu viel als zu wenig. Selbst die Beleganalysen von Lenssen gaben in mehreren Proben von $1\frac{1}{2}$ bis 2 Proc. über den wahren Gehalt hinaus. Als praktisches Resultat geht daraus hervor, dass man nicht vor dem Zusatze der Salzsäure verdünnen darf.

Es liess sich jedoch aus dem Verhalten des Zinkeisencyanürs zu Jod und dem des Zinkeisencyanids in salzsaurer Lösung eine Methode der Cyanidbestimmung ermitteln, welche von den störenden Umständen nicht berührt wird. Es tritt alsdann die Ausscheidung eines Körpers ein, welcher sich der Massenwirkung durch seine Cohäsion vollkommen entzieht. Da Zinkeisencyanür von freiem Jod nicht angegriffen wird und Zinkeisencyanid in Salzsäure etwas löslich ist, so findet bei Gegenwart von Jodkalium und Zinkvitriol der Austausch in fortschreitender Weise statt, bis alles Cyanür in Cyanid umgesetzt ist. Hieraus ergibt sich das praktische Verfahren, wonach die gewogene Menge Substanz in einer reichlichen Menge Wasser gelöst und Jodkalium in Substanz zugegeben wird. Man setzt nun Salzsäure zu, bis die Säure entschieden vorwaltend ist, und einen Ueberschuss einer eisenfreien Zinkvitriollösung, stumpft nach einiger Zeit mit einer kaltgesättigten Lösung von zweifach kohlen-saurem Natron so weit ab, dass ein mässiger Ueberschuss von letzterem Salze vorhanden ist.

Es ist nun alles Zinkeisencyanid in Zinkeisencyanür übergegangen und eine äquivalente Menge Jod in Freiheit gesetzt, welche auf den ausgeschiedenen Körper nicht wirkt, demnach keine Rückbildung zulässt und mit unterschwefligsaurem Natron gemessen werden kann. Man setzt demnach Stärkelösung hinzu und entfärbt mit unterschwefligsaurem Natron, oder man giebt von diesem einen kleinen Ueberschuss und geht mit Zehntel-Jodlösung rückwärts bis zur blauen Farbe.

Die vom unterschwefligsauren Natron entbläute Flüssigkeit enthält einen rein weissen Niederschlag (Zinkeisencyanür) ohne die geringste Beimischung von Gelb. Die Endreaction erscheint mit der grössten Schärfe und verschwindet nicht wieder.

Wenn man nicht anfangs mit Salzsäure ansäuert und rückwärts mit Natron abstumpft, so enthält der Niederschlag eine kleine Menge Zinkeisencyanid, und die Jodbestimmung zeigt auch einen Verlust. Die Begleitanalysen wiesen den hohen Grad von Genauigkeit nach, der sich nach diesem Verfahren erreichen lässt.

Fe_2Cy_6 , 3 K.	$\text{CC. } \frac{2}{10} \text{S}_2\text{O}_2, \text{NaO.}$	Gefunden.	Procente.
1) 0,478 Grm.	14,51	0,4808	100,58
2) 0,9785 "	29,43	0,97803	99,95
3) 0,5645 "	17,22	0,5670	100,45
4) 0,182 "	5,492	0,18146	99,70
5) 0,2715 "	8,28	0,2726	100,4

Mittel: 100,21

Es ist demnach hierdurch eine directe leicht auszuführende und sehr sichere Methode zur Bestimmung des Kaliumeisencyanids gefunden.

§. 115.

Z i n k.

Die Methode beruht auf der Umsetzung von Zinkeisencyanid mit Jodkalium in Zinkeisencyanür und freies Jod, wobei das freie Jod das Maass des Zinks ist. Diese Umsetzung findet in neutraler Lösung, leichter und schneller aber in saurer Lösung, statt.

Kaliumeisencyanid wird in neutraler Lösung von Jodkalium nicht zersetzt und auch nicht in essigsaurer Lösung, weil Essigsäure das Jodkalium nicht zersetzt, und die Umsetzung zwischen Jodwasserstoffsäure und dem Kaliumeisencyanid vor sich geht.

Zinksalze geben mit Kaliumeisencyanid einen gelben Niederschlag von Zinkeisencyanid, welcher in Säuren unlöslich ist. Bringt man diesen Niederschlag ausgewaschen mit Jodkalium und Stärkelösung, die in diesem Falle frisch und ohne Chlorzink bereitet sein muss, zusammen, so entsteht sogleich die blaue Farbe der Jodstärke. Lässt man nun hierzu $\frac{1}{10}$ unterschwefligsaures Natron fließen, so verschwindet die blaue Farbe und in der Flüssigkeit befindet sich der weisse Niederschlag von Zinkeisencyanür. Die Versuche gaben mit reinen Stoffen sehr übereinstimmende Zahlen, entsprachen jedoch bei wirklichen Zinkbestimmungen nicht

den gehegten Erwartungen. Die Fällung des Zinkes geschieht natürlich mit einem kleinen Ueberschuss von Kaliumeisencyanid, welcher durch einen Tüpfelversuch auf Filtrirpapier constatirt wird. Ein Ueberschuss von Kaliumeisencyanid sollte nun eigentlich in essigsaurer Lösung keine Einwirkung ausüben, allein es zeigten sich dennoch ungleiche Resultate. Die Abscheidung des Ueberschusses durch eine Filtration würde die Arbeit unbequem verlängern, da dieser Niederschlag sehr leicht durch das Filtrum durchläuft und die Flüssigkeit langsam ablaufen lässt.

Ebenso muss auch das Eisenoxyd aus der Zinklösung entfernt sein, und darf auch nicht als essigsaurer Eisenoxyd vorhanden sein, obgleich dies im reinen Zustande weder auf Jodkalium noch Kaliumeisencyanid wirkt.

Bei ungleichen Mengen überschüssigen Kaliumeisencyanids bei Zusatz von essigsaurem Natron wurden so ungleiche Zahlen erhalten, dass die Methode bis jetzt noch nicht empfohlen werden kann.

Q u e c k s i l b e r .

§. 116.

1 CC. Zehntel-Jodlösung = 0,020 Grm. Quecksilber,

1 CC. " " = 0,027102 " Quecksilberchlorid.

Nach Dr. Hempel. Diese Methode beruht auf der Ueberführung von Quecksilberchlorür in Quecksilberjodid mittelst freien Jods, und Rückmessung des nicht verbrauchten Jods mit unterschwefligsaurem Natron. Eine auf dieselben Körper bezügliche Aeusserung in der ersten Auflage dieses Werkes (II, S. 65) hatte den Fall vor Augen, diese Ueberführung in einer Operation zu bewerkstelligen, was allerdings nicht geht. Indem Hempel einen „bedeutenden Ueberschuss“ der Jodlösung anwandte, hat er die Schwierigkeiten der Methode beseitigt. Hat man Quecksilberoxydulsalze, so fällt man dieselben durch Salzsäure oder Kochsalzlösung und wäscht das gebildete Quecksilberchlorür auf einem Filtrum aus, spritzt es vom Filtrum in eine Flasche mit Glasstöpsel, und fügt aus einer Bürette Zehntel-Jodlösung hinzu, bis unter lebhaftem Schütteln das Quecksilberchlorür verschwunden ist. Tritt eine Ausscheidung von rothem Quecksilberjodid ein, so fügt man Jodkaliumlösung zu, bis sich die Flüssigkeit aufgehellt hat und nunmehr die Farbe des gelösten Jods zeigt. Jetzt setzt man Stärke zu, und nimmt die blaue Farbe mit zehntel-unterschwefligsaurem Natron weg, und dann wieder aus derselben Bürette Zehntel-Jodlösung bis die Jodstärkereaction eben wieder eintritt. Indem man die CC. des unterschwefligsauren Natrons von jenen der Jodlösung abzieht, erhält man den Werth des Quecksilbers in CC. Zehntel-Jodlösung ausgedrückt.

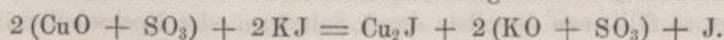
Hat man Quecksilberoxydsalze oder Chlorid, so muss dies erst in Quecksilberchlorür übergeführt werden. Im Falle die Flüssigkeit kein Chlor enthält, muss man etwas Kochsalzlösung zusetzen. Man löst nun in der Flüssigkeit eine genügende Menge Eisenvitriol auf und setzt Natronlauge bis zur alkalischen Reaction zu. In dieser alkalischen Lösung verwandelt das Eisenoxydul das Quecksilberchlorid in Chlorür. Nachdem öfters umgeschüttelt, fügt man verdünnte Schwefelsäure hinzu, und digerirt bis der anfangs schwärzliche Niederschlag ganz weiss geworden ist, d. h. bis alles gefällte Quecksilberoxydul in Quecksilberchlorür übergegangen ist. Man sammelt auf einem Filtrum, wäscht aus und verfährt nun wie oben.

§. 117.

K u p f e r.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. $\frac{1}{10}$ -unterschwefligs. Natr. = 1 Pc. Substanz.	1 CC. zehntel-unterschwefligsaures Natron ist gleich
101. 2 At. Kupfer	2 Cu	63,36	0,6336 Grm.	0,006336 Gr.
102. 2 At. Kupferoxyd	2 CuO	79,36	0,7936 „	0,007936 „

Versetzt man eine Lösung eines Kupferoxydsalzes mit Jodkalium, so scheidet sich Kupferjodür (Cu_2J) als ein schmutzig weisses Pulver ab und freies Jod löst sich in dem im Ueberschusse zugesetzten Jodkalium:



Auf diese Thatsache hin gründete de Haen*) seine Kupferbestimmungsmethode. Er wandte zur Bestimmung schweflige Säure und Jodlösung an, an deren Stelle wir das viel haltbarere und in gleichem Sinne wirkende unterschwefligsaure Natron anwenden. Die Ausscheidung des Jods beruht weniger auf einer mangelnden Affinität zum Kupfer, als in der Unlöslichkeit des Kupferjodürs, wodurch die Hälfte des Jods nothwendig ausser der Verbindung gesetzt wird. Es dürfen natürlich keine andere Stoffe vorhanden sein, welche ebenfalls Jod ausscheiden, wie Eisenoxyd, Chlor, salpetrige Säure, und ausserdem darf keine zu grosse Verdünnung vorhanden sein, in welchem Falle das Kupferjodür etwas löslich

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 91, S. 237.

ist und dann die zweite Hälfte des Jods aufnimmt. Geringere Verdünnungen von 100 CC. Flüssigkeit auf 0,5 Grm. Kupfer schaden nicht. Die Methode ist sehr anwendbar, wenn die schädlichen Stoffe entweder nicht vorhanden sind, oder leicht beseitigt werden können. Das Eisenoxyd wird schon im Laufe der Analyse durch zweimalige Fällung mit Ammoniak ausgeschieden, freies Chlor lässt sich wegkochen, und Salpetersäure kann durch vorsichtige Sättigung mit Ammoniak neutralisirt werden. Es lässt sich also die gewöhnlich vorhandene ammoniakalische Kupferlösung nach vorheriger Sättigung mit Salzsäure und Wiederauflösen des Niederschlags mit Salzsäure geradezu anwenden. Ganz besonders günstig wirkt ein starker Zusatz von Salmiaklösung, womit immer die richtigsten Zahlen erhalten wurden. Die ganze Operation der Ausscheidung des Jods und Bestimmung macht man am besten in einer Stöpselflasche, wie bei der Bestimmung des Silbers durch Kochsalzlösung. Das starke Schütteln bringt alle Theile in Berührung mit einander und befördert wesentlich die Ausscheidung des Kupferjodürs, und somit die Entstehung des freien zu messenden Jods.

Es wurden 0,3335 Grm. reines Kupfer in einer Stöpselflasche in Salpetersäure gelöst, die salpetrige Säure ausgeblasen, dann mit Ammoniak etwas gefällt und mit Salzsäure wieder eben die Fällung zur Lösung gebracht. Ausserdem wurde eine ansehnliche Menge Salmiaklösung zugesetzt, dann mit Jodkalium gefällt und das verschlossene Glas unter öfterem Umschütteln hingestellt. Es wurde Stärkelösung zugesetzt und die Entfärbung durch zehntelunterschwefligsaures Natron zuletzt tropfenweise vollendet. Man sieht das Ende der Erscheinung sehr schön daran, dass ein hineinfallender Tropfen auf der Oberfläche der Flüssigkeit noch durch eine lichtere Farbe sichtbar ist. Es wurden 52,6 CC. verbraucht. Diese mit 0,006336 multiplicirt geben 0,3333 Grm. Kupfer statt 0,3335 Grm.

Ein anderes Stück Kupferdraht wog 0,4916 Grm. Kupfer, und bei gleicher Behandlung wurden 77,6 CC. verbraucht. Diese geben 0,4916736 Grm. Kupfer, also mit sehr grosser Uebereinstimmung.

De Haen empfiehlt die Messung des Jods sogleich nach der Fällung vorzunehmen und nicht damit zu warten. Ich fand diese Vorschrift nicht richtig. Sehr häufig zeigt die Flüssigkeit ein Nachbläuen, nachdem sie schon einmal entfärbt war. Dies rührt offenbar von noch nachträglich ausgeschiedenem Jod her. Da ist es nun in jedem Falle richtiger, die Ausscheidung in einem verschlossenen Gefässe bei noch concentrirter Lösung vollkommen abzuwarten, als durch Zusatz des unterschwefligsauren Natrons die Flüssigkeit vor vollendeter Ausscheidung zu verdünnen, und dadurch der Ausscheidung selbst entgegen zu wirken. Die Methode ist sehr gut, wenn sie mit diesen Vorsichtsmaassregeln ausgeübt wird. Auch soll man einen Ueberschuss von Jodkalium vermeiden und lieber nach der Entfärbung noch einmal mit einigen Tropfen Jodkaliumlösung prüfen, ob genug davon vorhanden war. Eine überschrittene Messung kann man mit Zehntel-Jodlösung corrigiren und wieder in Ordnung bringen.

Trotz dieser günstigen Zeugnisse haben sich bei veränderten Verhältnissen Unregelmässigkeiten gezeigt, welche den Werth der Methode sehr beeinträchtigten. Meidinger beobachtete, dass frisch gefälltes und ausgewaschenes Kupferjodür freies Jod aufnehme. Carl Mohr fand dies bestätigt, und noch ferner, dass ein Ueberschuss von Jodkalium in merkbarer Weise auf den Niederschlag einwirkt. Setzt man zu Jodkaliumlösung eine schwach saure Lösung von Kupfervitriol, indem man diese tropfenweise zugiebt, so verschwinden die ersten Fällungen von Kupferjodür sogleich beim Vermischen. Es verhält sich demnach das Kupferjodür wie das Chlorür, welches mit Chlorkalium und Chlornatrium leicht lösliche Doppelsalze bildet. Eine Versuchsreihe mit reinem Kupfervitriol ausgeführt zeigte, dass die Resultate ansehnlich von dem wahren Werthe abwichen, wenn man die Verdünnungen stark änderte oder ungleiche Mengen Jodkalium im Ueberschuss zusetzte.

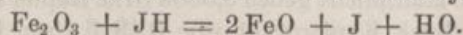
§. 118.

E i s e n.

1 CC. zehntelunterschwefligsaures Natron	=	0,0056	Grm. Fe,
1 CC. " " "	=	0,0072	" FeO,
1 CC. " " "	=	0,0080	" Fe ₂ O ₃ .

1) Durch Jodkalium und unterschwefligsaures Natron.

Wenn ein saures Eisenoxydsalz mit Jodkalium zusammenkommt, so zersetzen sich die Jodwasserstoffsäure und das Eisenoxyd:



Es ist dies ebenfalls eine von den unvollständigen Zersetzungen, wo die Grösse der Zersetzung von der Verdünnung abhängt. Die Umstände dieser Zersetzung sind von Carl Mohr *) in einer besonderen Arbeit entwickelt worden. Es geht daraus hervor, dass das Jod in sehr verdünnten Lösungen sich sogar mit dem Eisenjodür zu Jodid verbindet, und diese Affinität ist natürlich der Ausscheidung des Jods gerade entgegengesetzt. Es verliert jedoch die Methode alle diese Unarten, wenn man die Zersetzung durch Erwärmen befördert. Es ist mir dadurch gelungen, eine der einfachsten und schönsten Eisenbestimmungen aufzustellen **). Die gewöhnliche Maassbestimmung des Eisens beruht auf der Oxydation des Oxyduls zu Oxyd mittelst übermangansäuren Kalis oder chromsäuren Kalis. Dieser Bestimmung muss nothwendig die Reduction des Oxyds zu Oxydul vorausgehen, wenn das Eisen als Oxyd vorhanden ist. Wir haben

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 105, S. 53.

**) Ebendas. Bd. 113, S. 258.

oben die Reduction durch Zink kennen gelernt. Ausser der Schwierigkeit reines Zink zu haben, erfordert dieselbe längere Zeit und man hat kein rechtes Zeichen, dass die Reduction vollendet ist. Da in den meisten natürlichen Erzen das Eisen als Oxyd vorhanden ist, so wird die Arbeit bedeutend abgekürzt, wenn man das Oxyd durch eine sichere Operation zu Oxydul reduciren kann, welche die Bestimmung sogleich in sich schliesst. Das ist der Zweck der in Rede stehenden Methode.

Das zu bestimmende Eisen muss als Oxyd vorhanden sein und darf kein Oxydul enthalten. Man kann dies leicht durch Kaliumeisencyanid, welches damit keine blaue Farbe geben darf, prüfen, oder auch durch Chamäleonlösung, von welcher der erste Tropfen schon roth machen muss. Diese Bedingung lässt sich dadurch leicht erfüllen, dass man in die salzsaure Lösung des Eisensalzes einige Körnchen chlorsaures Kali, oder künstliches Manganhyperoxyd hineinwirft und durch Kochen den Chlorgeruch vertreibt. Das Manganhyperoxyd hat den Vorzug, dass man an dem Verschwinden der olivengrünen Farbe das Freisein von Chlor mit den Augen erkennt.

Die Lösung des gewogenen Eisensalzes bringe man in die mit gut schliessendem Glasstöpsel verschliessbare Flasche (Fig. 90) von 300 bis

Fig. 90.



Digerirflasche zur Jodentwicklung.

400 CC. Inhalt, setze etwas Salzsäure zu und eine genügende Menge Jodkalium. — Man verstopfe und setze das Glas längere Zeit einer Temperatur von 50 bis 60° C. aus, indem man es auf warmem Wasser schwimmen lässt. Man lässt etwas abkühlen, bis sich die meisten Joddämpfe verdichtet haben, öffnet den Stopfen, setzt etwas Stärke zu und giebt nun zehntel-unterschwefligsaures Natron zu bis zum Entfärben. Man erwärmt noch einmal, um zu sehen, ob eine Nachbläuung stattfindet. Auch diese nimmt man mit der Maassflüssigkeit hinweg, bis bei fernem Erwärmen die Flüssigkeit ganz farblos bleibt. Bei genügender Digestion ist die Zersetzung in $\frac{1}{2}$ Stunde vollständig.

Die Resultate sind sehr übereinstimmend und im System richtig.

Um die Methode auf die Constanz ihrer Resultate zu prüfen, bereitet man sich eine Lösung, welche im Liter 10 Grm. Eisen als Oxyd enthält. Eine solche stellt man am besten aus Eisenoxyd-Ammoniakalaun dar. Sein Atomgewicht ist 482 und diese Zahl enthält 2 Atome oder 56 Theile metallisches Eisen. Es berechnet sich die Menge, welche genau 10 Grm. Eisen enthält, zu 86,071 Grm. Löst man diese Menge in einer Literflasche unter Zusatz von 100 CC. reiner Salzsäure auf, so hat man eine Flüssigkeit, welche in jedem CC. 0,010 Grm. metallisches Eisen enthält. Unabhängig vom System und von der Richtigkeit der Zehntel-Lösung.

Mohr's Titirbuch.

sung des unterschwefligsauren Natrons kann man mit dieser Flüssigkeit den Werth der Maassflüssigkeit in Grammen von reinem Eisen bestimmen. Man pipettirt 20 oder 40 CC. in eine Stöpselflasche, setzt etwas Salzsäure und Jodkalium zu, erwärmt bei verschlossener Flasche und nimmt nun die Bestimmung in bekannter Weise vor. Man erfährt dadurch, wie viel CC. der unterschwefligsauren Natronflüssigkeit gleich 0,2 oder 0,4 Grm. reinen Eisens sind, also wie viel Eisen jeder einzelne CC. vorstellt, wenn man 0,2 oder 0,4 durch die Zahl der verbrauchten CC. dividirt.

10 CC. der Eisenalaunlösung = 0,10 Grm. Eisen erforderten 17,85 CC. Zehntel-Flüssigkeit = 0,09996 Grm. Eisen statt 0,1 Grm., 20 CC. erforderten 35,65 CC. = 0,1996 Grm. statt 0,2 Grm.

0,250 Grm. Eisendraht abgewogen in Salzsäure gelöst und mit Manganhypoxyd oxydirt erhielten 44,9 CC. = 0,251 Grm. Eisen.

1 CC. der Eisenlösung verbrauchte 17,8 CC. $\frac{1}{100}$ -unterschwefligsaures Natron = 0,009968 Grm. Eisen statt 0,010 Grm.

Wendet man eine unzureichende Menge Jodkalium an, so erscheint die blaue Farbe der Jodstärke ebenfalls, und wird auch durch unterschwefligsaures Natron weggenommen, allein man erkennt dann noch die gelbe Farbe des Eisenchlorids. Nach einiger Zeit überläuft die ganze Flüssigkeit mit der blauen Farbe wieder, und nimmt man diese wieder weg, so wiederholt sich dieser Vorgang so oft, bis zuletzt alles Eisenoxyd in Oxydul übergegangen ist, und die Flüssigkeit farblos erscheint. Man sieht also, dass zu der Umsetzung zwischen Eisenoxyd und Jodwasserstoff eine gewisse Zeit nothwendig ist, und zwar eine um so längere, je verdünnter die Flüssigkeit ist. Durch Wärme wird diese Zeit zwar abgekürzt, allein in der Wärme tritt auch die blaue Farbe der Jodstärke weniger rasch hervor als in der Kälte und es ist eine Einwirkung der freien Salzsäure auf die gebildete Tetrathionsäure zu befürchten.

Setzt man der Eisenlösung einige Tropfen Rhodankalium zu, so erscheint die bekannte blutrothe Färbung, und diese wird von dem unterschwefligsaurem Natron weggenommen und verschwindet endlich ganz. Allein die Einwirkung ist in der Kälte nicht rasch und in der Wärme findet eine Einwirkung auf das Rhodankalium statt, so dass man davon keinen nützlichen Gebrauch machen kann. Das einzig richtige Verfahren ist also das oben beschriebene: Zersetzung des Eisenchlorids mit überschüssigem Jodkalium und Salzsäure in der Wärme in geschlossenen Gefässen und Ausmessen nach dem Erkalten.

Die kurz vorher beschriebene Erscheinung hängt mit einer Bestimmungsmethode zusammen, welche Scherer vorgeschlagen hatte. Er lässt das unterschwefligsaure Natron in die Eisenchloridlösung einfließen, wodurch eine dunkle violette Färbung entsteht, die allmähig, in der Wärme etwas rascher, verschwindet. Das Ende der Operation sollte daran erkannt werden, dass keine violette Färbung mehr durch das Hypersulfit einträte. Der Versuch hat jedoch gezeigt, dass in diesem Falle schon viel

von dem letzteren im Ueberschuss vorhanden ist, und dass man eine ansehnliche Menge Jodlösung rückwärts gebrauchen muss, um mit Stärke die blaue Farbe zu erzeugen. Kremer und Landolt*) haben wirklich dies Rückmessen vorgeschlagen, und um die Wirkung der freien Säure auf die gebildete Tetrathionsäure zu mildern, stumpfen sie erst die freie Säure mit Natron ab, setzen aber dann überflüssiger Weise essigsaures Natron zu, und nehmen die rothe Farbe des essigsauren Eisenoxyds wieder mit Salzsäure weg. Da die ganze Einwirkung nur zwischen Eisenoxyd und Jodwasserstoffsäure stattfindet, so kann eine Säure, welche Jodkalium nicht zersetzt, auch hier keine Anwendung finden, und wirklich wird essigsaures Eisenoxyd weder von Jodkalium, noch von unterschwefligsaurem Natron zersetzt oder verändert. Es ist also auch ganz unrichtig, wenn einige Lehrbücher der Titrimethode die Sache so vorstellen, als wenn die schwachsaure Natur des essigsauren Eisenoxyds den richtigen Verlauf der Umsetzung bedinge. Die Kremer-Landolt'sche Methode würde also einfach darin bestehen, dass man mit kohlensaurem Natron den Ueberschuss der zur Lösung nöthigen Salzsäure abstumpfte, dann mit Ueberschuss von $\frac{1}{10}$ unterschwefligsaurem Natron einging, und zuletzt mit $\frac{1}{10}$ -Jodlösung zurückmässe. Damit bliebe die Bestimmung immer eine Restmethode und bei kleinen Mengen Eisen gar nicht anzuwenden, weil sich Differenzen zwischen grösseren Mengen auch gleichgestellter Flüssigkeiten immer ergeben, während die Messung des ausgeschiedenen Jods eine directe Methode ist, die nur eine Flüssigkeit gebraucht und bei Abwesenheit von Eisenoxyd auch gar keine blaue Farbe erzeugt.

Es hat nun ferner Oudemans jun.***) gesucht die Arbeit ohne vorherige Umsetzung mit Jodkalium durch einen Zusatz weniger Tropfen Kupfervitriollösung und Rhodankalium zu beenden. Diese Methode hat sich mir als vollkommen unbrauchbar herausgestellt, denn es entsteht immer gegen Ende ein trübmachender Niederschlag von Kupferrhodanür, der jede weitere Unterscheidung unmöglich macht. Wenn man trotz des Niederschlags mit unterschwefligsaurem Natron vollkommen die Farbe fortnimmt, und noch einige Tropfen Kupferlösung zusetzt, so vermehrt sich der Niederschlag bedeutend und es tritt wieder die rothe Farbe des Eisenrhodanids auf. Es hängt also die Menge des zuzusetzenden Hypersulfits von der Menge des zugesetzten Kupfervitriols ab. Dies ist wirklich die erste vorgeschlagene Methode, wo zwei Indicatoren mitspielen. Allein der Kupfervitriol ist an sich kein Indicator, sondern er spielt selbst in der Zersetzung mit, zerstört einen Theil des Hypersulfits, der nachher dem Eisenoxyd auf die Rechnung gesetzt wird. Wenn man Kupfervitriol mit unterschwefligsaurem Natron zusammenbringt, gelinde erwärmt und nun Rhodankalium zusetzt, so entsteht der graublaue Niederschlag, welcher dem Kupferjodür ähnlich sieht. Natürlich ist auf seine

*) Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 1, 214.

**) Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 6, 129.

Entstehung ein Theil des unterschwefligsauren Natrons verwendet worden, und das ist falsch bei einem Indicator. Dieser darf erst zu Worte kommen, wenn die Hauptoperation vollendet ist, wie bei Jodstärke, chromsaurem Silberoxyd und andern. Es liegt übrigens gar kein Bedürfniss zu dieser Abänderung vor, da schon viel schärfere Methoden existiren. Die Beurtheilung des Endes der Operation ist bei Oudemanns viel unsicherer, als bei jeder der anderen Methoden. Der Entdecker empfiehlt allerdings wenig Kupferlösung anzuwenden, allein er weiss ja auch nicht, wie viel Eisenoxyd er vor sich hat, und bringt also ein willkürliches Element in die Arbeit.

A. Winkler *) hat empfohlen, das Eisenchlorid durch eine Lösung von Kupferchlorür zu messen, bis die röthliche Färbung von einigen Tropfen Rhodan-Kaliumlösung verschwindet. Die Einwirkung geht schon in der Kälte vor sich, allein die geringe Haltbarkeit der Kupferchlorürlösung, die man kaum ohne blaue Färbung in die Bürette eingiessen kann, dürfte dieser Methode im Wege stehen. Das Titernehmen macht ungefähr so viele Mühe, wie eine Eisenbestimmung, und dies würde bei Eisenhütten als ein grosser Nachtheil angesehen werden.

b. Durch Zinnchlorür und Jodlösung.

Penny hatte schon das Zinnchlorür zur Reduction von Eisenchlorid benutzt und das Ende der Zersetzung daran zu erkennen geglaubt, dass ein Tropfen der Flüssigkeit mit Rhodankalium keine rothe Farbe mehr erzeugte. Einen Ueberschuss von Zinnchlorür konnte er dadurch nicht erkennen. Wallace **) benutzte das Zinnchlorür zur Reduction des Eisenchlorids und maass dann das Oxydul mit Chamäleon oder chromsaurem Kali. Auch hier kann leicht ein Ueberschuss von Zinnchlorür vorhanden sein, da im letzten Augenblicke die Farbe des Eisenchlorids schon sehr licht ist und die Einwirkung auch nicht so plötzlich vor sich geht, wie bei anderen Zersetzungen. Diesen Ueberschuss hat Fresenius ***) durch Jodtinctur zurückgemessen, und dadurch ein sehr brauchbares Verfahren zur Bestimmung des Eisens aufgestellt. Wenn man mit der grössten Vorsicht das Zinnchlorür bis zum Verschwinden der gelben Färbung tropfenweise zugiebt, so findet sich nach dem Erkalten, dass immer eine gewisse Menge Jodlösung zur Hervorbringung der blauen Farbe nothwendig ist, dass also Zinnchlorür im Ueberschuss vorhanden war. Die Zinnchlorürlösung bereitet man, wie schon bemerkt, am besten durch Auflösen von Stanniol oder in Wasser ausgegossenem Bancazinn in erwärmter reiner Salzsäure, wobei ein Stück hineingelegtes Platin sehr förderlich durch Bildung eines galvanischen Elementes wirkt. Käufliches festes Zinnchlorür löst sich niemals vollkommen klar, sondern zeigt im-

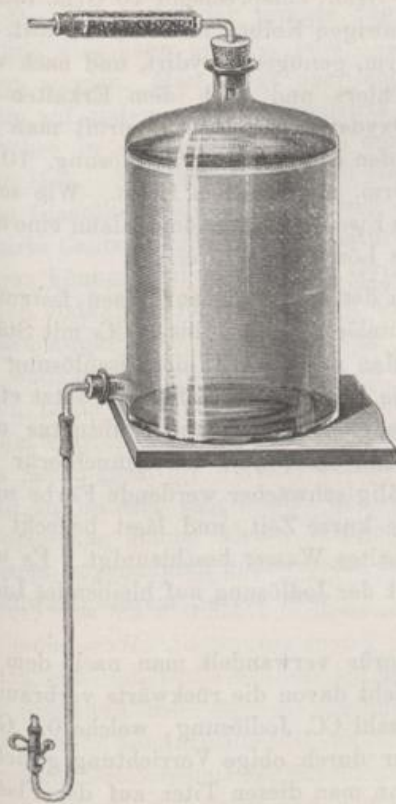
*) Journ. f. prakt. Chem. 95, 417; Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 4, 423.

**) Dingl. polyt. Journ. 149, 440.

***) Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 1, 26.

mer einen Niederschlag von Zinnsäure. Um dasselbe zu verwenden, fügt man Stanniol und Salzsäure hinzu, und erwärmt längere Zeit. Es klärt sich dann alles auf, und die Flüssigkeit kann filtrirt benutzt werden. Da sich Zinnchlorür sehr schnell oxydirt, so muss man öfter den Titer nehmen. Um dasselbe haltbarer zu machen, bewahre man es unter einer Schichte Petroleum, und gebe der Flasche zugleich eine Gestalt, welche erlaubt, Pipetten sehr leicht damit zu füllen. Eine mit Tubulus am Boden versehene Flasche, Fig. 91, ist mit einer Abflussröhre versehen, die unten umgebogen ist, und deren aufsteigender Schenkel mit einer Kautschukröhre und Quetschhahn versehen ist. Man steckt die Pipette mit

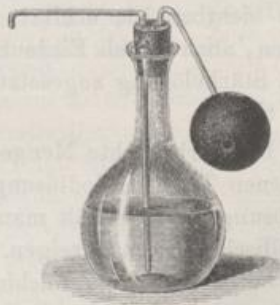
Fig. 91.



Aufbewahren von Zinnchlorür.

der Spitze in diese Kautschukröhre, öffnet den Quetschhahn und lässt die Flüssigkeit etwas über die Marke steigen, dann lässt man bis an die Marke ausfließen, und füllt die Pipette in das zu verwendende Gefäss aus. Auf der Zinnlösung schwimmt eine etwa 10^{mm} hohe Schichte von Petroleum, welche den Zutritt der Luft vollkommen abschliesst. Bei mehreren Titerstellungen in Zwischenräumen von mehreren Wochen fand sich der Titer so vollkommen gleich, dass man vielmehr eine kleine

Fig. 92.



Einfüllen von Zinnchlorür in die Bürette.

Abnahme der Jodlösung in der Bürette durch einen vermehrten Gebrauch derselben erkannte. Will man aus diesem Gefässe in eine Bürette ausfüllen, so setzt man ein kleines umgebogenes Glasröhrchen zuerst auf. Arbeitet man nur mit der Bürette, so kann man auch in einer gewöhnlichen cylindrischen Spritzflasche das Zinnchlorür aufbewahren, wo man

ebenfalls eine Schichte Petroleum auf die Lösung giesst. Durch Einblasen von Luft steigt die Zinnchlorürlösung vom Boden auch in die Steigröhre, und aus ihrem herabgehenden Schenkel in die Bürette. Auch dient dazu sehr gut die Flasche mit Kautschukugel, Fig. 92, mit Petroleumschichte.

Das Zinnchlorür ist hier nur der Vermittler und die eigentliche Maassflüssigkeit ist die Jodlösung, die einen bestimmten Titer haben muss, oder den man, in diesem Falle am besten auf metallisches Eisen, in Form von Chlorid gebracht, nimmt.

Die dazu dienende Eisenflüssigkeit stellt man entweder, wie oben (Seite 289) aus Eisenoxydammoniakalaun, oder aus reinem biegsamen Eisendraht dar, von dem man 10,03 Grm., entsprechend 10 Grm. reinem Eisen, in einem schiefliegenden langhalsigen Kolben in Salzsäure löst, mit chloresaurem Kali, von welchem 3,6 Grm. genügen, oxydirt, und nach vollständigem Wegkochen des freien Chlors und nach dem Erkalten auf 1 Liter bringt. Die vollständige Oxydation des Eisens prüft man auf einer Porcellanplatte mit einem Tropfen Kaliumeisencyanidlösung. 10 CC. dieser Flüssigkeit entsprechen 0,1 Grm. metallischem Eisen. Wie schon beschrieben geben 86,071 Grm. reiner Eisenoxyd-Ammoniakalaun eine eben so starke Flüssigkeit durch einfaches Lösen zu 1 Liter.

Man hat nun zuerst den Werth der Jodlösung auf Eisen festzustellen, nachdem man den Werth der Zinnlösung mit 1 bis 2 CC. mit Stärke gegen die Jodlösung bestimmt hat. Man misst 10 CC. der Eisenlösung mit einer Pipette ab, und lässt sie in eine Kochflasche einfließen, setzt etwas Salzsäure zu und bringt die Flüssigkeit auf einem Drahtnetze oder Eisenplatte zum gelinden Sieden, und lässt nun das Zinnchlorür aus der Bürette einfließen, bis die allmählig schwächer werdende Farbe nicht mehr sichtbar ist, erhitzt noch eine kurze Zeit, und lässt bedeckt abkühlen, auch durch Eintauchen in kaltes Wasser beschleunigt. Es wird dann Stärkelösung zugesetzt und mit der Jodlösung auf bleibendes Lichtblau titirt.

Die verbrauchte Menge Zinnchlorür verwandelt man nach dem gefundenen Titer in Jodlösung, und zieht davon die rückwärts verbrauchte Jodlösung ab, so erhält man die Anzahl CC. Jodlösung, welche 0,1 Grm. metallisches Eisen anzeigen. Bei der durch obige Vorrichtung gesicherten Haltbarkeit des Zinnchlorürs kann man diesen Titer auf der Flasche selbst notiren und eine Reihe von Tagen mit Sicherheit gebrauchen.

Bei der Analyse verfährt man in gleicher Weise. Das Eisenerz löst man durch längeres gelindes Kochen in reiner Salzsäure auf, oxydirt es erforderlichen Falles durch einige Körnchen chloresaures Kali, kocht das Chlor weg, und nimmt dann die Entfärbung durch Zinnchlorür in gelinder Siedhitze, wie oben, vor, und darauf die Rückmessung. Aus dem Titer der Jodlösung berechnet man das metallische Eisen.

So haben wir zur Bestimmung des Eisens einen Reichthum von aus-

gezeichneten Methoden, unter denen die Wahl schwierig ist. Es sind darunter vier ganz vortreffliche: 1) mit Chamäleon, 2) mit chromsaurem Kali und auf Oxyd gehend, 3) Jodkalium und Hyposulfit und 4) Zinnchlorür und Jodlösung.

O z o n.

§. 119.

1 CC. $\frac{1}{10}$ unterschwefligsaures Natron = 0,0008 Grm. Ozon.

Das Ozon oder der erregte Sauerstoff scheidet Jod aus Jodkalium aus, und dies kann mit $\frac{1}{10}$ oder $\frac{1}{100}$ unterschwefligsaurem Natron gemessen werden. Man fängt das Ozon in einer Lösung von reinem Jodkalium auf, indem man die ozonisirte Luft aus einer dünnen Spitze einer Glasröhre in den feinsten Blasen durch die Jodkaliumflüssigkeit durchgehen lässt. Man kann sich dazu einer in einen stumpfen Winkel gebogenen Glasröhre bedienen oder eines Liebig'schen Kugelapparates. Vulcanisirte Cautschukröhren sind natürlich zu vermeiden, und die Verbindungen können mit gebranntem Gyps hergestellt werden. Zu dem zeretzten Jodkalium fügt man etwas klare Stärkelösung und dann die $\frac{1}{100}$ Maassflüssigkeit bis zur Entfärbung.

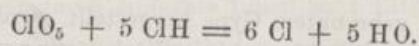
Jodkalium wird durch Ozon in freies Jod und reines Kali umgesetzt. Allein beide wirken auf einander, indem daraus jodsaures Kali und Jodkalium entsteht. Um dies zu verhindern, muss das Kali mit einer schwachen Säure gesättigt werden, welche nicht im Stande ist, Jodwasserstoffsäure zu bilden; eine solche ist die Kohlensäure. Man setzt bei der Ozonmessung immer kleine Mengen eines mit Kohlensäure gesättigten Wassers, sogenannten Sodawassers, hinzu, und misst zuletzt mit $\frac{1}{100}$ unterschwefligsaurem Natron aus.

§. 120.

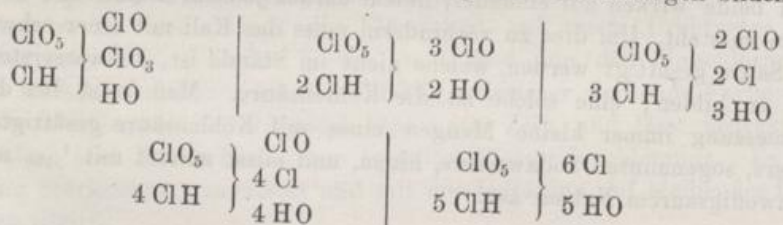
Chlorsäure.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. $\frac{1}{10}$ -unterschwefligs. Natron=1 Pc. Substanz.	1 CC. $\frac{1}{10}$ -unterschwefligsaures Natron ist gleich
103. $\frac{1}{6}$ At. Chlorsäure	$\frac{\text{ClO}_5}{6}$	12,577	0,1258 Grm.	0,0012577 Gr.
104. $\frac{1}{6}$ At. chlorsaures Kali .	$\frac{\text{ClO}_5 + \text{K O}}{6}$	20,428	0,2043 "	0,0020428 "

Chlorsäure wird durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure vollständig zersetzt, und es entstehen aus 1 Atom Chlorsäure immer 6 Atome Chlor:



Ob sich hier Zwischenstufen von unterchloriger oder chloriger Säure zuerst bilden, ist für das Endresultat ganz gleichgültig. Es könnten mit ungleichen Mengen Salzsäure sich die folgenden Zersetzungen bilden:



Bei überschüssiger Salzsäure tritt immer die letzte Zersetzung ein. Man bringt starke rauchende Salzsäure in das Zersetzungskölbchen des mehrfach erwähnten Destillationsapparates (Fig. 88, S. 258), wirft das gewogene chlorsaure Salz hinzu, verschliesst augenblicklich und leitet die Zersetzung durch Erwärmen ein. Zuletzt wird vollständiges Kochen gegeben, um alles Chlor überzutreiben.

Da das chlorsaure Salz 6 Atome Chlor ausgiebt, unsere Normalflüssigkeit aber nur $\frac{1}{10}$ Atom disponibeln Sauerstoff im Liter enthält, so tritt jedes CC. unterschwefligsaures Natron in der Tabelle mit dem sechsten Theil von $\frac{1}{10000}$ Atom auf.

Die chlorsauren Salze zersetzen sich durch Digestion mit starker Salzsäure und Jodkalium in dem Digestionsglase vollständig.

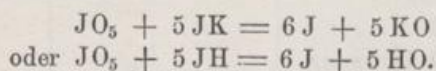
Es wurde 0,1 Grm. reines chloresäures Kali in dieser Art behandelt und das ausgeschiedene Jod erhielt erst 50,4 CC. $\frac{1}{10}$ unterschwefligsaures Natron und dagegen 1,4 CC. $\frac{1}{100}$ Jodlösung. Diese machen 0,14 CC. $\frac{1}{10}$ Jodlösung und von 50,4 CC. abgezogen, lassen sie 50,26 CC. zu verrechnen. Diese mit 0,0020428 multiplicirt, geben 0,10022 Grm. chloresäures Kali statt 0,1 Grm.

J o d s ä u r e.

§. 121.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. $\frac{1}{10}$ -unterschwefligsaures Natron = 1 Pc. Subst.	1 CC. $\frac{1}{10}$ -unterschwefligsaures Natron ist gleich
105. $\frac{1}{6}$ Atom Jodsäure	$\frac{JO_5}{6}$	27,83	0,2783 Grm.	0,002783 Gr.
106. $\frac{1}{6}$ Atom jodsaures Kali .	$\frac{JO_5 + KO}{6}$	35,68	0,3568 „	0,003568 „

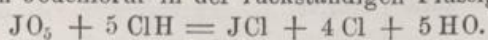
Versetzt man ein jodsaures Salz mit Jodkalium und dann mit Salzsäure, so scheiden sich 6 Atome Jod aus, welche in dem überschüssigen Jodkalium gelöst bleiben und mit $\frac{1}{10}$ unterschwefligsaurem Natron gemessen werden können:



Die Zersetzung geht nach Lösung der Substanzen und Vermischung augenblicklich vor sich und unmittelbar darauf kann schon die Bestimmung vorgenommen werden. Man kann aber immer die Stöpselflasche eine Zeit lang stehen lassen.

0,1 Grm. jodsaures Kali mit Jodkalium, Stärke und Salzsäure versetzt erforderten 28,3 CC. $\frac{1}{10}$ unterschwefligsaures Natron. Diese mit 0,003568 multiplicirt geben 0,10097 Grm. jodsaures Kali statt 0,1 Grm.

Eine andere Methode ist von Bunsen angewendet worden. Sie besteht darin, dass man das jodsaure Salz mit einem Ueberschuss starker Salzsäure destillirt und das übergehende Chlor in Jodkalium auffängt. Bei dieser Zersetzung gehen für jedes Atom Jodsäure 4 Atome Chlor über, während 1 Atom Jodchlorür in der rückständigen Flüssigkeit bleibt:



Da hier 4 Atome Jod durch die 4 Atome Chlor in dem vorgeschlagenen Jodkalium frei werden, so werden auch 4mal so viel CC. $\frac{1}{10}$ unterschwefligsaures Natron gebraucht werden, als dem einen Atom Jod in der Jodsäure entspricht. Es muss deshalb der Werth eines CC. Zehntel-lösung zu $\frac{1}{4}$ eines zehntausendstel Atoms genommen werden. Wenn Jodsäure $\text{JO}_5 = 167$ ist, so ist bei dieser Zersetzung

1 CC. $\frac{1}{10}$ unterschwefligsaures Natron = 0,00417 Grm. JO_5 ,

" " " = 0,005353 Grm. $\text{JO}_5 + \text{KO}$.

Das gebildete Jodchlorür ist aber immer ein flüchtiger Körper, der sich durch einen penetranten Geruch bemerklich macht. Wenn davon mit überdestillirt, so werden die Resultate falsch. Hier ist die Destillation nicht nur entbehrlich, sondern geradezu unsicherer als die Digestion, welche auch mehr Maassflüssigkeit gebraucht und dadurch schärfer misst.

Rammelsberg *) scheint diese Stelle in der zweiten Auflage des Titirbuchs nicht gekannt zu haben, indem er die verworfene Destillationsmethode ebenfalls durch eine Digestion mit Jodkalium und Schwefelsäure ersetzt. Die Wahl der Schwefelsäure ist aber gegen die von mir vorgeschlagene Salzsäure ein Fehler, da bekanntlich Schwefelsäure und Jodkalium sich schon bei ziemlicher Verdünnung in Jod und schweflige Säure umsetzen. Es war dies ja der Grund, warum Bunsen bei seiner Methode mit schwefliger Säure eine so starke Verdünnung der schwefligen Säure bis zu $\frac{4}{100}$ Procent vorschrieb. Man vermische nur eine Lösung von Jodkalium mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure und Stärkelösung, und man wird die blaue Farbe der Jodstärke erzeugen, während dies bei Jodkalium und Salzsäure niemals eintreten kann, als nach längerer Zeit durch atmosphärischen Sauerstoff. Dass Rammelsberg die Titirung des Jods mit unterschwefligsaurem Natron statt mit schwefliger Säure ebenfalls bewährt befunden hat, kann nach den zahlreichen Belegen in den früheren Auflagen dieses Werkes nicht Wunder nehmen.

*) Pogg. 135, 494.

B r o m s ä u r e.

§. 122.

Substanz.	Formel.	Atom- gewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. $\frac{1}{10}$ -un- terschwefligs. Natron = 1 Pc. Substanz.	1 CC. $\frac{1}{10}$ -un- terschweflig- saures Na- tron ist gleich
107. $\frac{1}{6}$ At. Brom- säure	$\frac{\text{Br O}_5}{6}$	20	0,2 Grm.	0,002 Gr.
108. $\frac{1}{6}$ At. brom- saures Kali .	$\frac{\text{Br O}_5 + \text{K O}}{6}$	27,85	0,2785 "	0,002785 "

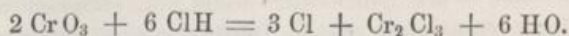
Die Zersetzung und Berechnung ist zuverlässig ebenso, wie bei Jod-
säure, und da auch ein Bromchlorür existirt, so ist die Digestion der
Destillation entschieden vorzuziehen.

C h r o m s ä u r e.

§. 123.

Substanz.	Formel.	Atom- gewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. $\frac{1}{10}$ -un- terschwefligs. Natron = 1 Pc. Substanz.	1 CC. $\frac{1}{10}$ -un- terschweflig- saures Na- tron ist gleich
109. $\frac{2}{3}$ At. Chrom	$\frac{2 \text{ Cr}}{3}$	16,746	0,1675 Grm.	0,0016746 Gr.
110. $\frac{1}{3}$ At. Chrom- oxyd	$\frac{\text{Cr}_2 \text{ O}_3}{3}$	25,49	0,2549 "	0,002549 "
111. $\frac{2}{3}$ At. einfach- chroms. Kali .	$\frac{2 (\text{Cr O}_3 + \text{K O})}{3}$	64,9	0,649 "	0,00649 "
112. $\frac{1}{3}$ At. doppelt- chroms. Kali .	$\frac{2 \text{ Cr O}_3 + \text{K O}}{3}$	49,19	0,492 "	0,004919 "

Wird ein chromsaures Salz, z. B. saures chromsaures Kali, mit einem Ueberschusse rauchender Salzsäure gekocht, so entweichen auf je 2 At. Chromsäure 3 At. Chlor:



Diese 3 At. Chlor machen in der Vorlage 3 At. Jod frei, welche gemessen werden. Es muss also für jeden CC. $\frac{1}{10}$ unterschwefligsaures Natron der dritte Theil eines $\frac{1}{10000}$ Atoms in Anrechnung gebracht werden, für eine Verbindung, welche 2 At. Chrom enthält. Enthält die Verbindung nur 1 At. Chromsäure, so wird nur halb so viel Chlor und beziehungsweise Jod frei. Es muss also dann der CC. doppelt so hoch oder $\frac{2}{3}$ eines $\frac{1}{10000}$ Atoms berechnet werden. Daraus erklärt sich die Rubrik. Die Berechnung auf metallisches Chrom und Chromoxyd ist zulässig, wenn man diese Körper erst durch eine chemische Operation in Chromsäure verwandelt und dann nach der Methode bestimmt hat.

Uebrigens besitzen wir auch in den Eisenoxydulsalzen ein Mittel, diese Bestimmungen mit der grössten Schärfe und auf reine chromsaure Salze bezogen auszuführen. Die chromsauren Salze werden aber auch durch Digestion mit Jodkalium und Salzsäure vollkommen zersetzt.

0,1 Grm. doppelt chromsaures Kali mit Jodkalium und Salzsäure im hermetisch verschlossenen Glase digerirt, erhielt 21,1 CC. $\frac{1}{10}$ -unterschwefligsaures Natron und dagegen 4,6 CC. $\frac{1}{100}$ -Jodlösung = 0,46 CC. $\frac{1}{10}$ -Lösung. Es sind also 20,64 CC. zu verrechnen, welche 0,1015 Grm. doppelt chromsaures Kali geben.

Ist Chromsäure in irgend einer Lösung vorhanden und zu bestimmen, so kann man sie mit Bleisalzen fällen, das chromsaure Bleioxyd, welches sehr unlöslich ist, auswaschen und durch Digestion mit Jodkalium und Salzsäure bestimmen. Es ist gleichgültig, ob hier Chlorblei und schwefelsaures Bleioxyd mit niederfalle, auch ob die Verbindung eine richtige Zusammensetzung habe. Es genügt, dass sie alle Chromsäure enthalte, die in diesem Falle allein bestimmt wird.

§. 124.

M a n g a n o x y d e.

1 CC. $\frac{1}{10}$ -unterschwefligsaures Natron = 0,0008 Grm. freier Sauerstoff.
 Bei $\text{Mn}_3 \text{O}_4$ 1 CC. " " = 0,00827 Grm. Manganmetall.
 Bei $\text{Mn}_3 \text{O}_4$ 1 CC. " " = 0,010657 Grm. Manganoxydul.
 Bei MnO_2 1 CC. " " = 0,04357 Gr. Manganhypoxyd.

Das Mangan hat folgende Oxyde:

Manganoxydul . . .	Mn O	= 35,57
Manganoxyd	$\text{Mn}_2 \text{O}_3$	= 79,14
Manganoxydoxydul .	$\text{Mn}_3 \text{O}_4$	= 114,71
Manganhypoxyd . .	Mn O_2	= 43,57

Von diesen enthalten die drei letztgenannten je 1 Atom freien Sauerstoff in einem Atom Oxyd, und geben mit starker Salzsäure gekocht 1 Atom Chlor aus, während das Oxydul MnO mit Salzsäure kein Chlor giebt, sondern einfach Manganchlorür bildet. Es können demnach die drei letztgenannten Oxyde mittelst der Destillation mit Salzsäure auf ihren Gehalt an freiem Sauerstoff geprüft werden. Man bringt eine gewogene Menge der Verbindung in das Destillationskölbchen (Fig. 88, S. 258), setzt rauchende Salzsäure zu, und treibt das entwickelte Chlor durch starkes Kochen in eine vorgeschlagene Jodkaliumflüssigkeit, nach dem oben beschriebenen Verfahren. Man misst das ausgeschiedene Jod mit zehntel-unterschweifigsaurem Natron, und multiplicirt die CC. mit 0,0008, um den freien Sauerstoff in Grammen zu erhalten.

Um das Manganmetall zu bestimmen, muss man eine Verbindung haben, in welcher der Sauerstoff ein bestimmtes Verhältniss zum Metall hat. Eine solche Verbindungsstufe ist in dem Manganoxydoxydul, Mn_3O_4 , gegeben, welche man durch heftiges Glühen aus jedem anderen Oxyde darstellen kann.

Man wäge also von dem zu untersuchenden Oxyde eine gleiche Menge wie oben ab, bringe sie in einen kleinen Platintiegel, und erhitze denselben so stark es die angeblasene Weingeist- oder Gasflamme leisten kann, also bis zur Weissgluth. Das erhaltene Oxyd, welches jetzt die Verbindung Mn_3O_4 enthält, bringe man mit Salzsäure in das Destillationskölbchen und treibe das Chlor in Jodkalium über und bestimme in gleicher Art das ausgeschiedene Jod. Da dies Oxyd 3 At. Metall enthält, so ist jeder CC. gleich dem zehntausendsten Theil von 3 At. Manganmetall oder = 0,00827 Grm. Mn. Man erhält also hierdurch das Manganmetall. Aus beiden Zahlen kann man die Zusammensetzung der Verbindung genau berechnen. Zunächst legt man dem Manganmetall diejenige Menge Sauerstoff zu, die ihm als Oxydul zukommt, nach dem Verhältniss $27,57 : 8 = Mn : x$. Vereinigt man beide Mengen Sauerstoff, so hat man Manganmetall und den ganzen Sauerstoffgehalt. Dividirt man diese Mengen durch ihre Atomgewichte, so werden die Quotienten ein einfaches Verhältniss zu einander haben, wenn die Verbindung eine einfache und bestimmte war. War dagegen ein Gemenge von Mn_2O_3 und MnO_2 vorhanden, wie die meisten natürlichen Braunsteine, so wendet man eine Berechnung an, wie sie im praktischen Theile unter Braunstein wird vorgetragen werden.

Das Manganoxydul aus der Destillation von Mn_3O_4 mit Salzsäure kann man auch direct mit der entsprechenden Zahl der Rubrik berechnen.

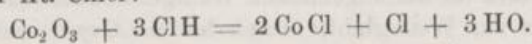
Diese Methode wird im praktischen Theil ausführlich beschrieben. Handelt es sich blos um den Gehalt an Mangan, so kann man das Oxyd glühen, und wenn es eisenfrei ist, mit Jodkalium und Salzsäure digeriren und bestimmen. Diese Methode ist besonders geeignet kleine Mengen von Mangan aus Mineralanalysen statt zu wägen, genau auszumessen.

§. 125.

K o b a l t o x y d.

Substanz.	Formel.	Atom- gewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. $\frac{1}{10}$ -un- terschwefligs. Natron=1 Pc. Substanz.	1 CC. $\frac{1}{10}$ -un- terschweflig- saures Na- tron ist gleich
113. 2 At. Kobalt .	2 Co	58,98	0,59 Grm.	0,0059 Gr.
114. 2 At. Kobalt- oxydul . . .	2 Co O	74,98	0,75 "	0,0075 "
115. 1 At. Kobalt- oxyd	Co ₂ O ₃	82,98	0,83 "	0,0083 "

Das Kobaltoxyd, auch wohl Hyperoxyd genannt, hat die Zusammen-
setzung Co₂O₃. Mit überschüssiger Salzsäure erhitzt, zerfällt es in 2 At.
Chlorür und 1 At. Chlor:



Es entspricht also 1 Atom frei gewordenen Chlor 2 Atomen Kobalt-
metall oder Oxydul, oder 1 Atom einer Kobaltverbindung, welche 2 Co
enthält. Man kann demnach die Zusammensetzung des Kobaltoxyds
durch die Jodanalyse leicht bestimmen. Zur analytischen Bestimmung
könnte man das Oxyd nach dem Glühen wägen. Die Titrirung hat keinen
praktischen Werth, weil man das Oxyd erst ausscheiden muss, und es
dann auch wägen kann.

§. 126.

N i c k e l o x y d.

Substanz.	Formel.	Atom- gewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. $\frac{1}{10}$ -un- terschwefligs. Natron=1 Pc. Substanz.	1 CC. $\frac{1}{10}$ -un- terschweflig- saures Na- tron ist gleich
116. 2 At. Nickel .	2 Ni	59	0,59 Grm.	0,0059 Grm.
117. 2 At. Nickel- oxydul . . .	2 Ni O	75	0,75 "	0,0075 "
118. 1 At. Nickel- oxyd	Ni ₂ O ₃	83	0,83 "	0,0083 "

Das Nickeloxyd hat dieselbe Zusammensetzung wie das Kobaltoxyd, und es gilt auch von seiner Zersetzung mit Salzsäure dasselbe, was vom Kobaltoxyd gesagt wurde. Man kann leichter die Zusammensetzung des Oxydes durch die Analyse feststellen, als sie zu seiner quantitativen Bestimmung verwenden. Denn hat man einmal das Nickeloxyd so ausgeschieden, dass man es in Hyperoxyd verwandeln könnte, so lässt es sich leichter durch die Wage bestimmen.

Eine Bestimmung des Nickelsesquioxides durch Einwirkung auf arsenige Säure nach Wicke*) bietet keine Vortheile dar, im Gegentheil hat sie den Nachtheil, dass die überschüssige arsenige Säure mit dem Nickeloxydul eine in alkalischer Lösung unlösliche Verbindung bildet, während die arsenige Säure nur in alkalischer Lösung gemessen werden kann. Es ist deshalb von allen Reductionsmitteln die arsenige Säure die am wenigsten passende, und unbedenklich dem Jodkalium mit Salzsäure nachzustellen.

C e r o x y d.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. $\frac{1}{10}$ -unterschwefl. Natron = 1 Pc. Substanz.	1 CC. $\frac{1}{10}$ -unterschwefl. saures Natron ist gleich
119. 3 At. Cer . .	3 Ce	138	1,38 Grm.	0,0138 Grm.
120. 3 At. Ceroxydul	3 Ce O	162	1,62 „	0,0162 „
121. 1 At. Ceroxydoxydul . . .	$Ce O + Ce_2 O_3$ $= Ce_3 O_4$	170	1,70 „	0,0170 „

Wird Ceroxydul in Kali vertheilt und Chlorgas hineingeleitet, so verwandelt es sich in Oxydoxydul von der Formel $Ce_3 O_4$. Wird dieses Oxyd mit starker Salzsäure gekocht, so löst es sich zu Cerchlorür, indem sich 1 At. Chlor auf 1 At. Ceroxydoxydul entwickelt. Da aber dieses Oxyd 3 At. Cer enthält, so sind für 1 At. Chlor 3 At. Cer in Ansatz zu bringen. Ist das Oxyduloxyd in irgend einer anderen Cerverbindung entstanden, welche nur 1 At. Cer enthält, so sind auch hier 3 At. Cer in Berechnung zu bringen.

*) Zeitschr. f. Chem. 8, 86; Fresenius Zeitschr. f. analyt. Chem. 4, 424.

Das Atomgewicht des Cers ist in Bunsen's *) Laboratorium bestimmt worden; die erhaltene Zahl weicht sehr bedeutend von der früher angenommenen ab. Während sie früher zu 58,216 ($H = 1$) angenommen wurde, ist sie nun zu $\frac{575,8}{12,5} = 46$ festgestellt worden.

Wenn man kleesaures Ceroxydul bei Luftzutritt in einem Platintiegel glüht, so bleibt nicht Oxyd, sondern dasselbe Oxydoxydul zurück, welches weiss ist und einen kaum bemerkbaren Stich in das rein citrongelbe hat, das nur bei Tageslicht bemerkbar ist. Erhitzt färbt sich dieses Oxyd tief orangeroth und nimmt nach dem Erkalten wieder unverändert seine ursprüngliche Farbe an. Das durch Glühen erhaltene Oxydoxydul wird von Salzsäure und Salpetersäure selbst beim Kochen wenig angegriffen. Dagegen wird es von Jodwasserstoffsäure unter Jodausscheidung leicht zersetzt. Man kann sich deshalb zu seiner Analyse, so wie auch des durch Chlorgas erzeugten, des Digestionsverfahrens mit Jodkalium und Salzsäure bedienen.

§. 128.

S a l p e t e r s ä u r e.

$$1 \text{ CC. } S_2O_3NaO = 0,0018 \text{ Grm. } NO_5.$$

Nachdem die Bestimmung des Eisenoxydes durch Jodkalium und unterschwefligsaures Natron gegeben war, lag es sehr nahe, die Salpetersäure durch das von ihr gebildete Eisenoxyd zu bestimmen. Es entstand dadurch eine directe Bestimmung, während die Methode von Pelouze nur eine Restbestimmung war, welche bei kleinen Mengen unsicher wurde.

Die Salpetersäure, NO_5 , wird von Eisenoxydul in der Art zersetzt, dass 3 At. Sauerstoff an 6 At. Eisenoxydul treten und damit 3 At. Eisenoxyd bilden, während Salpetergas, NO_2 , entweicht. Zur Zersetzung von 1 At. Salpetersäure gehören also 6 At. eines Eisenoxydulsalzes, weil die Salpetersäure 3 At. Sauerstoff abgibt und das Eisenoxydul nur $\frac{1}{2}$ At. Sauerstoff aufnimmt. Als Eisenoxydulsalz dient am besten das bereits bekannte schwefelsaure Eisenoxydul-Ammoniak, und es würden für 1 At. Kalisalpeter ($= 101,11$) $6 \times 196 = 1176$ Gewichtstheile dieses Salzes nöthig sein. Dies beträgt die 11,63fache Menge des Kalisalpeters, also im höchsten Falle die 12fache Menge. Da ein Ueberschuss des Eisenoxydulsalzes vorhanden sein muss, dieser aber das Wegkochen des Salpetergases erschwert, so hat man diesen Ueberschuss in allen Fällen

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 105, S. 45.

möglichst klein zu nehmen. Die Zersetzung muss wegen des nachher anzuwendenden Jodkaliums mit Salzsäure bewirkt werden, während man bei der späteren Messung mit Chamäleon besser Schwefelsäure anwenden würde.

Die Operation wird in folgender Weise ausgeführt. Das abgewogene zu prüfende salpetersaure Salz bringe man in eine kleine Kochflasche von 100 bis 150 CC. Inhalt, welche mit einem Kautschukventil versehen ist. In den einmal durchbohrten Stopfen von Kautschuk setzt man eine nicht unter 6^{mm} weite Glasröhre, die unten schief abgeschliffen ist, und am äusseren Ende mit einem Kautschukrohr von etwa 50^{mm} Länge versehen ist. Diese Röhre ist oben mit einem massiven Glasstabe geschlossen; sie muss wenigstens eine Wandstärke von 3^{mm} haben. In den mittleren Theil macht man mit einem scharfen und mit Speichel befeuchteten Messer einen Längsschnitt von 7 bis 8^{mm} Länge, indem man die Röhre über den Finger legt und nun die eine Seite der Wand durchschneidet.

Fig. 93.



Flasche mit Kautschukventil.

Es bildet dieser Schnitt ein sehr gut schliessendes Ventil, indem er Dämpfe von innen nach aussen entweichen lässt, dagegen keine Luft eindringen lässt, weil sich die beiden Schnittflächen fest aufeinander drücken. Es muss auch die Röhre deshalb so dick von Wand sein, damit sie den Druck der Atmosphäre tragen kann, ohne selbst platt gedrückt zu werden. Es eignet sich dazu das schwarze Kautschuk nicht gut, weil es auf der Schnittfläche wieder so stark adhärirt, dass sich der Schnitt schliesst, wodurch nachher ein Platzen der Kochflasche eintreten kann. Das vulcanisirte Kautschuk dient besser zu diesem Zwecke, und in jedem Falle untersucht man vor dem Gebrauche den Schnitt, ob er noch offen ist.

Nachdem die Substanz, die genügende Menge Eisenoxydulsalz und eine bedeutende Menge Salzsäure in der

Flasche ist, beginnt man mit der Zersetzung auf einer kleinen Flamme. Beim Erwärmen färbt sich die Flüssigkeit grünlich braun, und unter heftigem Kochen treibt man das Stickoxydgas vollständig aus, was man daran erkennt, dass die Flüssigkeit die rein gelbe Farbe des Eisenchlorids ohne Stich ins Grüne angenommen hat. Man lässt im Allgemeinen etwa die Hälfte der Salzsäure wegekochen. Nachdem man die Flamme entfernt hat, dauert das Kochen noch eine Zeit lang fort, und wird durch Einsetzen der Flasche in kaltes Wasser noch einmal wegen des Vacuums sehr stürmisch. Nach einigem Abkühlen entfernt man den Stopfen mit Gewalt und

wirft eine entsprechende Menge Jodkalium in die Flasche, und bedeckt die Flasche mit einem Glastrichter, welcher unten zugeschmolzen ist und mit kaltem Wasser gefüllt ist, um Verdunstung von Jod zu verhindern. Das Ganze lässt man einige Zeit warm stehen, um die Umsetzung zwischen Eisenchlorid und Jodwasserstoff zu vollenden. Nach vollständigem Erkalten hebt man den Trichter ab, spritzt seine Spitze ab, fügt Stärkelösung hinzu, und titirt das freie Jod mit $\frac{1}{10}$ -unterschwefligsaurem Natron auf farblos. Nachdem dies eingetreten, lässt man noch eine Zeit lang in gelinder Wärme stehen, um zu sehen, ob die blaue Farbe zurückkehrt, und nimmt sie mit einigen Tropfen der Maassflüssigkeit wieder weg.

Da die Salpetersäure 3 At. Sauerstoff abgibt, die Lösung des unterschwefligsauren Natrons aber auf 1 At. Jod gestellt ist, so hat 1 CC. dieser Flüssigkeit nur den Werth von $\frac{1}{3}$ eines $\frac{1}{10000}$ Atoms Salpetersäure, ist also $= \frac{0,0054}{3} = 0,0018$ Grm. NO_5 und ebenso, wenn man das salpetersaure Salz selbst berechnen will, $\frac{1}{30000}$ Atom des salpetersauren Salzes.

Es wurden 0,390 Grm. Kalisalpeter mit Eisenvitriol und Salzsäure gekocht und mit Jodkalium zersetzt und dann zuletzt mit 117,3 CC. $\frac{1}{10}$ -unterschwefligsaurem Natron entfärbt. Das Atomgewicht des Kalisalpeters zu 101,11 macht 1 CC. der Flüssigkeit $= \frac{101,11}{30000} = 0,00337$ Grm. Kalisalpeter, und diese mit 117,3 multiplicirt geben 0,395 Grm. Kalisalpeter statt 0,390 Grm.

Ebenso erforderten 0,270 Grm. Kalisalpeter 80,4 CC. der Maassflüssigkeit, und diese Menge entspricht $80,4 \times 0,00337 = 0,270948$ Grm. Kalisalpeter.

0,5 Grm. salpetersaurer Baryt enthalten nach der Formel 0,206 Grm. Salpetersäure. Es wurden 111,6 CC. $\text{S}_2\text{O}_2, \text{NaO} + \text{aq.}$ verbraucht. Diese entsprechen $111,6 \times 0,0018 = 0,20088$ Grm. Salpetersäure.

Diese Resultate sind sehr befriedigend und haben den Vorzug, directe Messungen und keine Restbestimmungen zu sein.

Salpetrigsaure Verbindungen in natürlichen Wässern.

§. 129. Schönbein*) hat auf die grosse Verbreitung salpetrigsaurer Salze in der Natur aufmerksam gemacht, und Lersch**) hat dieselben in den Burtscheider Thermalwässern aufgefunden. Er wandte zur Nachweisung

*) Journ. f. prakt. Chem. 84, 227.

**) Die Burtscheider Thermen; Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 1, 244.

Jodkaliumkleister und verdünnte Schwefelsäure an, nachdem er sich auf das Sorgfältigste von der Reinheit der Reagentien versichert hatte. Trotzdem scheint diese Methode nicht richtig gegriffen zu sein, weil, wenn auch alle Reagentien vollkommen rein sind, dennoch die blaue Farbe der Jodstärke hervortreten kann. Der Grund liegt in der Schwefelsäure selbst. Es ist bekannt, dass Bunsen die Verdünnung der schwefligen Säure auf $\frac{4}{100}$ Procent treiben musste, wenn nicht rückwärts aus der gebildeten Schwefelsäure und dem Jodkalium schweflige Säure und freies Jod entstehen sollte. Man braucht nur reines Jodkalium und Stärkelösung in ziemlicher Verdünnung zu mischen und dann einige Tropfen Schwefelsäure zuzusetzen, so tritt sogleich starke Bläuung auf. Es ist nun nirgendwo im obigen Falle gesagt, dass die Verdünnung bis auf $\frac{4}{100}$ Procent gebracht worden sei, und ohne diese Vorsicht sind alle Resultate zweifelhaft. Es durfte unbedingt keine Schwefelsäure, sondern nur Salzsäure oder vielleicht Phosphorsäure angewendet werden. Reiner Salpeter, Jodkalium und Stärke geben mit Salzsäure keine Färbung, wohl aber mit Schwefelsäure. Zur vergleichweisen Bestimmung der salpetrigen Säure würde man reines Jodkalium, welches mit Salzsäure und Stärke allein keine Reaction zeigt, zufügen, so dass es in jedem Falle im Ueberschuss vorhanden wäre, dann Salzsäure und Stärke und die entstandene Bläuung durch $\frac{1}{100}$ -unterschwefligsaures Natron messen. Der Zersetzungs Vorgang ist nicht ganz ermittelt, aber offenbar muss die salpetrige Säure Sauerstoff abgeben. Bei der Einwirkung von Chromsäure und übermangansaurem Kali wird die salpetrige Säure zu Salpetersäure oxydirt, es findet also der umgekehrte Vorgang statt.

T r a u b e n z u c k e r .

Der Traubenzucker hat in alkalischer Lösung eine reducirende Kraft, §. 130. wie schon aus seiner Anwendung zur Versilberung bekannt ist. Alle seine Bestimmungsmethoden gründen sich auf die Anwendung eines Körpers, welcher Sauerstoff abgeben kann. In der Fehling'schen Methode wird Kupferoxyd zu Oxydul reducirt, und das Verschwinden der blauen Farbe der alkalischen Kupferlösung ist das Zeichen der beendigten Operation.

Von anderen Körpern mögen noch die folgenden erwähnt werden.

- 1) Chamäleon in alkalischer Lösung wird reducirt, da aber andere organische Körper dasselbe thun, so lässt sich darauf keine Bestimmung gründen.

- 2) Chromsaures Kali mit Kali wird braun unter Bildung von Chromoxyd. In saurer Lösung wirkt es nicht.

Man hat kein deutliches Zeichen der beendigten Reduction, welche überhaupt langsam und nur durch Kochen vor sich geht.

- 3) Weinsteinsaure alkalische Eisenoxydlösung enthält nachher Oxydul, wenn man ansäuert und mit Chamäleon prüft. Die Flüssigkeit wird dunkel von Farbe, allein es tritt kein deutliches Zeichen der fortschreitenden oder beendigten Operation ein.

- 4) Kaliumeisencyanid.

Dieser letztgenannte Körper ist von Gentele (Dingler's polyt. Journ. Bd. 152, S. 68 und 139) zur Bestimmung des Traubenzuckers und indirect des Rohrzuckers vorgeschlagen und mit schönen analytischen Belegen unterstützt worden. Er fand, dass 1 Grm. Rohrzucker, durch Erwärmen mit Salzsäure in Traubenzucker übergeführt, 10,980 Grm. Kaliumeisencyanid zu reduciren im Stande ist. Er lässt deshalb eine Flüssigkeit bereiten, die in 100 CC. 10,980 Grm. Kaliumeisencyanid und $5\frac{1}{2}$ Grm. Kalihydrat enthält, von welcher Flüssigkeit jeder Cubikcentimeter 0,01 Grm. Rohrzucker anzeigt. Giesst man von dieser Flüssigkeit eine kleine Menge in eine Lösung von Traubenzucker, welche auf 60° C. erwärmt ist, und schüttelt dann um, so verschwindet die gelbe Färbung nach einiger Zeit, bei 80° C. fast augenblicklich. Wenn die gelbe Färbung, die durch Reduction in das sehr wenig gefärbte Blutlaugensalz übergeht und anfänglich ganz unsichtbar ist, nicht mehr verschwindet, so ist die Operation beendigt.

Das Kaliumeisencyanid hat die Eigenschaft, in sehr verdünnter Lösung lebhaft gelb zu färben, in concentrirter Lösung aber nicht merklich tiefere Färbung hervorzurufen. Löst man es in einer Porzellanschale mit Hülfe von Wärme auf, so bemerkt man niemals, dass am Boden eine tiefer gefärbte Flüssigkeitsschicht sich bildet.

Bei der Prüfung dieser Methode kam es zunächst darauf an, die Deutlichkeit des Zeichens zu constatiren. Man kann im vorliegenden Falle damit zufrieden sein, indem man nach einiger Uebung darüber ziemlich sicher ist, ob die Färbung von nicht zerstörtem Cyanid- oder von dem neugebildeten Blutlaugensalz herrührt.

Die zweite Bedingung ist die, dass die Zahlen bei gleichen Verhältnissen gleich, bei ungleichen proportional seien. Zu diesem Zwecke wurde eine einprocentige Stärkezuckerlösung aus reinem, trocknen Stärkezucker, den ich der Gefälligkeit des Herrn Anthon in Prag verdanke, angefertigt, und andererseits eine Kaliumeisencyanidlösung von 100 Grm. auf das Liter.

20 CC. Zuckerlösung = 0,2 Grm. Zucker mit Aetzkali versetzt und dann nach Zusatz von Kaliumeisencyanidlösung in einer Porzellanschale bis zum Entfärben erwärmt, erforderten bei fortschreitendem Zusatze des

Reagenz 16 CC. Kaliumeisencyanid = 1,6 Grm. Salz, woraus 1 Grm. Stärkezucker = 8 Grm. Kaliumeisencyanid.

40 CC. Zuckerlösung = 0,4 Grm. Zucker waren = 35,4 CC. = 3,54 Grm. Kaliumeisencyanid.

1 Grm. Stärkezucker = 8,85 Grm. Kaliumeisencyanid.

Es wurden nun umgekehrt 5 Grm. Kaliumeisencyanid in verdünntem Aetzkali gelöst und Zuckerlösung bis zu Entfärbung zugegeben. Es wurden verbraucht 38 CC. = 0,38 Grm. Zucker.

1 Grm. Stärkezucker	= 13,15 Grm. Kaliumeisencyanid
5 " Kaliumeisencyanid = 36 CC. = 13,8	" "
5 " " = 35,4 " = 14,1	" "
5 " " = 32,8 " = 15,2	" "
5 " " mit	
starkem Aetzkali = 27,6 " = 18,1	" "

0,5 Grm. Stärkezucker wurden in verdünntem Aetzkali gelöst, dann etwas Kaliumeisencyanidlösung zugesetzt und bis zur Entfärbung erwärmt. Nun wurde immer in kleinen Mengen zugesetzt, um die Temperatur möglichst niedrig zu halten. Gegen Ende geht die Entfärbung immer langsamer vor sich, und bei einem Zusatze von 50,2 CC. = 5,02 Grm. blieb die Flüssigkeit schwach gelb gefärbt. Darnach wäre

1 Grm. Stärkezucker = 10,04 Grm. Kaliumeisencyanid.

Man ersieht aus obigen Resultaten, dass die Verhältnisse zwischen Stärkezucker und dem Kaliumeisencyanid keine feste unwandelbare sind, dass bei umgekehrter Behandlung auch ganz andere Zahlen erhalten werden. Dies ist allerdings bei der Fehling'schen Methode auch der Fall, und es scheint wenigstens die Gentele'sche Methode hierin keinen Vorzug zu besitzen.

Wenn aber die zu untersuchenden Flüssigkeiten gefärbt sind, so werden sie meistens durch die Wirkung des freien Alkali noch tiefer gefärbt, und in diesem Falle ist es unmöglich, das Ende der Erscheinung wahrzunehmen. So z. B. war die Zuckerbestimmung in einem Malzextract geradezu unmöglich, während sich nach der Kupfermethode ganz leicht der Gehalt an Zucker ermitteln liess.

§. 131. Selensäure, Mangansäure, Eisensäure, Bleihyperoxyd, Silberhyperoxyd, Vanadinsäure.

Alle diese Stoffe und andere ähnlich zusammengesetzte, wenn sie mit Salzsäure Chlor entwickeln, können entweder durch die Destillation mit Salzsäure, oder durch die Digestion mit Jodkalium und Salzsäure bestimmt werden. Es kann wenigstens ihre Zusammensetzung genau ermittelt werden. Zu der Berechnung giebt immer die Zersetzungsformel den Anhaltspunkt. Es sind für jedes CC. $\frac{1}{10}$ -unterschwefligsaures Natron so viele zehntausendstel Atome des mit dem Sauerstoff verbundenen Körpers zu berechnen, als in der Substanz auf 1 Atom entwickeltes Chlor Atome dieses Körpers enthalten sind.

A l k a l o i d e.

§. 132. Nach einer Beobachtung von Prof. Rudolph Wagner werden die Alkaloïde durch eine Lösung von Jod in Jodkalium vollständig gefällt. Der braungelbe, oft harzig zusammenklebende Niederschlag enthält das Jod im freien Zustande, nicht Wasserstoff vertretend, da es mit Stärkelösung die blaue Farbe erzeugt. Gleichwohl lässt sich das Jod nicht in dem Niederschlage durch Stärke und unterschwefligsaures Natron bestimmen, da wegen der Schwerlöslichkeit des Niederschlags die Bindung des Jods sehr lange dauert, oder gar nicht vollendet werden kann. Aus diesem Grunde musste die Bestimmung in eine Restanalyse verwandelt werden. Nach Wagner werden Strychnin, Narcotin, Morphin, Chinin, Cinchonin, Anilin, Veratrin, Aconitin, Brucin, Atropin, Bebeerin gefällt, dagegen nicht Caffein, Theobromin, Piperin, Harnstoff.

Die genannten Basen sollen das Jod aus der Lösung so vollständig fällen, dass in dem Filtrat durch Stärkelösung kein Jod mehr angezeigt wird.

Der Niederschlag soll das Jod in constanter Menge enthalten, was allerdings der Angelpunkt der ganzen Methode wäre.

Das allgemeine Verfahren besteht darin, dass man die Lösung des Alkaloids mit Zehntel-Jodlösung fällt, bis die überstehende Flüssigkeit nach der Abklärung eine deutliche gelbe Farbe von überschüssigem Jod zeigt. Man filtrirt bedeckt, setzt dem Filtrat Stärkelösung zu, und bestimmt das freie Jod mit zehntelunterschwefligsaurem Natron. Vorläufig musste man den Titer mit gewogenen Mengen der reinen Substanz nehmen.

Die mitgetheilten Beläge genügen noch nicht, um die Methode vollkommen zu begründen, insbesondere ist der Umstand nicht untersucht ob freie Säure oder Mineralsäure das Resultat nicht ändern.

Um vorläufig die Constanz der Resultate zu prüfen, wurden folgende Versuche angestellt.

- 1) 0,1 Grm. Strychnin in Salzsäure gelöst und nach der Vorschrift behandelt, erhielten 6,867 CC. $\frac{1}{10}$ -Jodlösung (durch Correction berechnet) und dagegen 0,79 CC. $\frac{1}{10}$ -unterschwefligsaures Natron; also 0,1 Grm. Strychnin = 6,077 CC. $\frac{1}{10}$ -Jodlösung.
- 2) 0,1 Grm. Strychnin ebenso behandelt, erhielten 9,472 CC. $\frac{1}{10}$ -Jodlösung und 2,368 CC. unterschwefligsaures Natron; also 0,1 Grm. Strychnin = 7,104 CC. $\frac{1}{10}$ -Jodlösung.
- 3) 0,2 Grm. Strychnin in Essigsäure gelöst, erhielten 15,51 CC. $\frac{1}{10}$ -Jodlösung und 3,651 CC. unterschwefligsaures Natron; danach 0,1 Grm. Strychnin = 5,929 CC. $\frac{1}{10}$ -Jodlösung.

Danach wäre der Gehalt des Jodstrychnins an Jod nicht so constant, als es die jodometrische Analyse erfordert.

Die Filtrate vom Jodstrychnin gaben mit Ammoniak keine Fällung, enthielten also kein Strychnin mehr. In einem neutralen Strychninsalz bringt der erste Tropfen Jodlösung eine Fällung hervor; enthält die Lösung aber freie Salzsäure, so löst sich der Niederschlag von mehreren Tropfen Jodlösung wieder auf.

Man wird deshalb von dem Entdecker erwarten können, dass er die Methode nach allen Richtungen hin ausarbeite und sicher stelle.

Jodometrische Säurebestimmung.

Wenn man 1 At. jodsaures Kali und 5 At. Jodkalium zusammen §. 133. auflöst, so erhält man eine Flüssigkeit von der grössten Empfindlichkeit gegen Säuren. Selbst die schwächsten Säuren, welche Jodkalium für sich nicht zersetzen, wirken in dieser Combination jodausscheidend, weil die Verwandtschaft des Sauerstoffs in der Jodsäure zu dem Kalium im Jodkalium sehr leicht das Uebergewicht erlangt, sobald das zu bildende Kali durch irgend eine Säure selbst beschäftigt wird.

Aus $\text{JO}_3\text{KO} + 5\text{JK} + 6\text{Acid}$ entsteht $6\text{J} + 6\text{KO Acid}$.

Essigsäure, Ameisensäure, selbst Kohlensäure treibt unter diesen Bedingungen 6 At. Jod aus, und da auch 6 At. Säure gesättigt werden, so ist das ausgeschiedene Jod das Aequivalent der frei gewordenen und nun gebundenen Säure. Mengt man die obige Mischung mit Chlorzinkstärke, so findet nicht die geringste Reaction statt, kömmt aber dazu die kleinste

Menge Säure, etwa dass man einen Glasstab in verdünnten Essig taucht und abschleudert und eintaucht, so wird die ganze Flüssigkeit blau.

Das ausgeschiedene Jod kann man mit $\frac{1}{10}$ -unterschwefligsaurem Natron messen, und man erhält bei dieser acidimetrischen Operation die Schärfe der Jodmessung. Pipettirt man $\frac{1}{10}$ -Kleesäure in das Gemenge, so braucht man ganz genau dieselbe Menge $\frac{1}{10}$ unterschwefligsaures Natron, weshalb es nicht nothwendig ist, noch Zahlen anzuführen. Leitet man kohlenensaures Gas in obiges Gemenge der Jodsalze mit Stärke, so bemerkt man im ersten Augenblick wenig Veränderung, nach kurzer Zeit ist aber das Gemenge ganz blau durch ausgeschiedenes Jod. Man kann auch die Natur eines Salzes durch diese Reaction leicht ermitteln. So giebt z. B. zweifach chromsaures Kali damit keine Spur von Bläuung, ein Beweis, dass dieses Salz kein saures ist.