

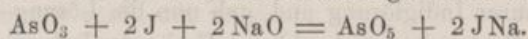
Sechster Abschnitt.

Arsenigsaures Natron gegen Jod.

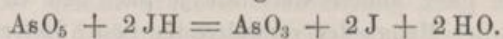
(Chlorometrie.)

Der chemische Vorgang.

Die arsenige Säure ($\text{AsO}_3 = 99$) hat eine sehr schwache Verwandtschaft zu Sauerstoff, Jod, Chlor. In reiner Lösung oder bei Gegenwart von Säuren können arsenige Säure mit Jod und Chlor zugleich nebeneinander in einer Flüssigkeit vorhanden sein; die Umwandlung in Arseniksäure geht nur theilweise vor sich. Bei Gegenwart von kohlensaurem Natron wird der freie Sauerstoff ebenfalls in reinen Lösungen nicht aufgenommen. Kommt aber zu einer Lösung der arsenigen Säure in kohlensaurem Natron Jod oder Chlor, so bildet sich Jod- oder Chlornatrium, und der Sauerstoff des Natrons wird auf die arsenige Säure übertragen:



Umgekehrt wird Arseniksäure in saurer Lösung von Jodwasserstoff in arsenige Säure und freies Jod umgesetzt:



Diese Zersetzung geht jedoch auch nicht bis zu Ende, wenn nicht das freie Jod durch Verflüchtigung entfernt wird.

In der ersten Formel wird die schwache Affinität der arsenigen Säure zu Sauerstoff durch zwei andere Affinitäten unterstützt; nämlich 1) durch die Affinität des Jods zu Natrium, welche Sauerstoff in Freiheit setzt, 2) durch die Affinität des Natrons zu der entstehenden starken Arseniksäure, welche die arsenige Säure veranlasst, den vom Natron ausgeschiedenen Sauerstoff aufzunehmen.

Wir haben es also ganz in der Gewalt, die vollständige Ueberführung der arsenigen Säure in Arseniksäure zu bewirken. Zu diesem Zwecke bedienen wir uns des überschüssigen kohlensauren Natrons. Reine

Alkalien würden diese Umsetzungen noch kräftiger bewirken, allein wegen ihrer entfärbenden Wirkung auf Jodstärke können nicht sie, sondern nur ihre kohlen-sauren Verbindungen angewendet werden.

Bringt man zu einer Auflösung von reinem kohlen-sauren Natron etwas Stärkelösung, so färbt 1 Tropfen Zehntel-Jodlösung diese Flüssigkeit lebhaft und dauernd blau. Reine kohlen-saure Alkalien üben also auf Jodstärke keine entfärbende Kraft aus. Das anzuwendende kohlen-saure Natron muss jedenfalls durch diese Probe auf seine Reinheit geprüft werden. Ein Gehalt von ätzendem Alkali, Schwefelmetall oder unterschwefligsaurem Salze giebt sich dadurch sogleich zu erkennen, dass einige Tropfen Jodlösung ohne Bläuung verschwinden. Dagegen wird die Jodstärke von arseniger Säure in kohlen-saurer Natronlösung sogleich entfärbt, weil das Jod zu Jodnatrium in eine neutrale Verbindung übergeht. Auf dieser Erscheinung beruht die Anwendung der Methode.

Es kann demnach Jod in Jodkalium gelöst und mit Stärke versetzt durch arsenigsaures Natron gemessen werden. Das Verschwinden der blauen Farbe ist das Ende der Zersetzung.

Chlor dagegen kann nicht mit Stärke zusammengebracht werden, und die Endreaction muss ausserhalb der Flüssigkeit erkannt werden. Man versetzt Chlor mit kohlen-saurem Natron und lässt arsenigsaures Natron zufließen, bis die Flüssigkeit auf Jodkaliumstärkepapier aufgesetzt keinen blauen Fleck mehr erzeugt. Dies ist die Chlorbestimmung in einer Operation. Oder man setzt einen kleinen Ueberschuss von arsenigsaurem Natron zu, und bestimmt diesen Ueberschuss mit Stärke und Zehntel-Jodlösung in der Flüssigkeit selbst ohne Betupfung, bis zum Erscheinen der blauen Farbe.

Die erste Anwendung der arsenigen Säure zur Maassanalyse rührt von Gay-Lussac*) her, welcher darauf ein chlorometrisches Verfahren gründete. Er löste arsenige Säure in Salzsäure auf, versetzte die Lösung mit schwefelsaurer Indiglösung und gab nun die Lösung des Bleichsalzes hinzu, bis das Verschwinden der blauen Farbe des Indigs ein leichtes Vorwalten des Chlors anzeigte. Wir wissen jetzt, dass diese Methode fehlerhaft ist, da sie ganz andere Resultate je nach dem Grade der Verdünnung und nach der Menge der vorwaltenden Säure liefert. Da Chlor und arsenige Säure neben einander in verdünnten Lösungen bestehen können, so ist das Verschwinden der Indigfarbe kein Zeichen, dass die arsenige Säure umgewandelt sei, und da ferner die Indigfarbe an der Einfallstelle der Chlorklösung immer theilweise zerstört wurde, so wurde die Farbe immer schwächer und das Ende der Operation war sehr undeutlich. Auf die deshalb geführten Klagen der Chlorkalkfabrikanten hat Penot**) das Verfahren verbessert, indem er die arsenige Säure in überschüssigem kohlen-sauren Natron löste, und statt des Indigos ein jodirtes Stärkepapier

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 18, S. 18. — **) Dingl. polyt. Journ. Bd. 127, S. 134 u. Bd. 129, S. 286; Bulletin de Société industr. de Mulhouse, 1852, Nr. 118.

anwendete. Eine wissenschaftliche Begründung der Methode und eine sehr ausgedehnte Anwendung derselben wurde in der ersten Auflage dieses Werkes gegeben. Durch die Zuziehung des unterschwefligsauren Natrons zur Maassanalyse sind die meisten Methoden auf diesen letzten Körper übergegangen, welcher den Vorzug hat nicht giftiger Natur zu sein und in saurer Lösung auf ausgeschieden Jod richtig zu wirken. Dagegen dürfte die eigentliche technische Chlorometrie viel passender dem arsenigsauren Natron verbleiben.

Bereitung der Maassflüssigkeiten.

Wir haben nur zwei Flüssigkeiten, nämlich

1) zehntelarsenigsaures Natron und 2) Zehntel-Jodlösung.

Die Jodlösung wird genau, wie im vorigen Abschnitt (S. 242) gezeigt wurde, aus 12,7 Grm. reinem Jod in reinem Jodkalium zu 1 Liter gelöst, dargestellt.

Die Lösung des arsenigsauren Natrons wird aus chemisch reinen Substanzen bereitet. Wenn die arsenige Säure rein ist, so stimmt die Lösung nach Atomgewichten bereitet, genau mit der Jodlösung. Es ist dann gleichgültig, welche der beiden Substanzen man als die Grundlage annehmen will, nur ist die Arseniklösung haltbarer, weil sie nichts flüchtiges enthält.

Ueber die Haltbarkeit der arsenigsauren Natronlösung sind mehrmal Bedenken erhoben worden, da sich Fälle zeigten, wo dieselbe rasch in Arseniksäure überging. Die Ursache dieser Verderbniss ist jetzt ermittelt und kann vollkommen vermieden werden.

Ich besass eine Arseniklösung, welche seit 4 Jahren ihren Titer behalten hatte und welche mit salpetersaurem Silberoxyd nur den licht canariengelben aber keinen braunen Niederschlag gab. Es wurde nun aus einer neuen Menge arseniger Säure eine Lösung bereitet und mit der älteren vereinigt. Nach drei Wochen waren beide verdorben und enthielten ansehnliche Mengen Arseniksäure. Als die letzte arsenige Säure sublimirt wurde, zeigten sich die äussersten Krusten des Sublimats roth, und diese Farbe verlor sich nach Innen zu immer mehr, bis die innersten Theile ganz weiss erschienen. Es enthielt also die arsenige Säure einen Antheil Schwefelarsenik, der sich im kohlensauren Natron zu Schwefelarsenik-Schwefelnatrium löste und durch seine Oxydirbarkeit die anderen Mengen ansteckte.

Es ist unerlässlich, dass sowohl die arsenige Säure, als das anzuwendende kohlensaure Natron vollkommen frei von oxydablen Stoffen, wie Schwefelarsenik, Schwefelnatrium, schwefligsaurem Natron, seien. Das

kohlensaure Natron prüft man in der Lösung mit Stärke und Jodlösung, von welcher der erste Tropfen eine bleibende Bläuung erzeugen muss; die arsenige Säure prüft man durch eine starke Erhitzung bis zur anfangenden Sublimation. Man nimmt dieselbe in zwei auf einander passenden Porzellanschalen vor, und erhitzt die untere bis ein Theil der arsenigen Säure sublimirt. Nach dem Abkühlen betrachtet man, ob die obere Schale einen rein weissen oder röthlichen Anflug zeige. Das Schwefelarsenik ist flüchtiger als die arsenige Säure und sublimirt deswegen zuerst. Was zuletzt aufsteigt ist reine arsenige Säure. Es liesse sich wohl ein Verfahren ausfinden, das Schwefelarsen zu zersetzen, etwa durch eine Sublimation mit etwas Eisenoxyd, allein da im Handel wirklich reine arsenige Säure vorkommt, so umgeht man gern eine solche Reindarstellung mit einem so giftigen Körper.

Die arsenige Säure muss auch vollkommen flüchtig sein, was durch Erhitzen auf einem Platinbleche oder Tiegel erkannt wird. Ist man genöthigt, eine pulverige arsenige Säure, auf deren Reinheit man sich nicht verlassen kann, anzuwenden, so muss man eine Sublimation vornehmen. Diese geschieht ganz gefahrlos in einem Glaskolben, der in einem Sandbade erhitzt wird. Die oberen Theile des Kolbens müssen gegen das Feuer geschützt sein, weil die arsenige Säure leicht schmilzt und wieder herunterrinnt. Man giebt langsames immer mehr verstärktes Feuer und lässt im Sandbade erkalten. Den Kolben sprengt man mit einer Sprengkohle unterhalb des Anfluges ab, lässt die Krusten mehrere Tage bedeckt stehen, wo sie sich leichter vom Glase lösen, und löst die sublimirte arsenige Säure mit der Vorsicht vom Glase los, dass keine Glassplitter hinein kommen, die von der glasigen Säure gar nicht leicht unterschieden werden können. Die reine Säure zerreiße man sogleich zu einem feinen Pulver, damit man diese unangenehme Arbeit nicht mehrmal zu verrichten habe, und bewahre sie in gut verschlossenen und bezeichneten Gläsern auf. Dass man die Sublimation in einem mit Schiebfenster verschlossenen Arbeitsorte vornehme, und auch bei Pulvern das Einathmen des Staubes vermeide, bedarf kaum angedeutet zu werden.

Das Atomgewicht des Arsenikmetalles ist 75; dazu kommen noch 3 At. Sauerstoff = 24, so dass das Atom der arsenigen Säure 99 ist. Da aber dieselbe zwei Atome Sauerstoff aufnimmt, so ist zu einer Zehntellösung nur die Hälfte von einem Zehntelatom oder $\frac{9,9}{2} = 4,95$ Grm.

abzuwägen und zu einem Liter in einfach kohlensaurem Natron zu lösen. Man bringe das gewogene Pulver in eine Kochflasche, gebe 10 bis 12 Grm. reines krystallisirtes kohlensaures Natron und etwa 200 CC. Wasser hinzu, und bewirke die Lösung durch Erhitzen bis zum gelinden Kochen. Die Kohlensäure entweicht erst jetzt lebhaft, das schwimmende Pulver sinkt unter und der pulverige Antheil vermindert sich zusehends. Man füge noch einmal 12 Grm. krystallisirtes kohlensaures Natron, im Ganzen also 20 bis 25 Grm., hinzu und koche bis zur vollständigen Lösung unter

Ersatz des verdunsteten Wassers. Man verdünne mit kaltem Wasser, filtrire in die Literflasche und fülle diese endlich an, indem man mit dem Rest des Wassers das Filtrum vollkommen auslaugt.

Die Lösung des arsenigsauren Natrons muss durch die Jodlösung geprüft werden. Man pipettire 10. CC. Arseniklösung in ein Becherglas, setze etwas Stärkelösung hinzu und lasse die Zehnteljodlösung aus der Stehbürette einfließen bis der letzte Tropfen blau macht. Wenn es an kohlen saurem Natron fehlt, so erscheint die blaue Farbe früher. Es muss deshalb geprüft werden, ob die blaue Farbe nach Zusatz von kohlen saurem Natron nicht mehr verschwinde. Tritt dies ein, so fahre man mit dem Zusatz der Jodlösung fort, bis die blaue Farbe nicht mehr durch kohlen saures Natron verschwindet.

Bei einem geringen Ueberschuss von kohlen saurem Natron verschwindet die blaue Farbe nur sehr langsam, bei grösserem Ueberschuss rasch und sicher. Man hat aber auch seine Natronlösung mit Stärke und Jodlösung, wie schon erwähnt, geprüft, ob sie allein im Stande wäre, die blaue Farbe zu zerstören.

Hat man auf 10 CC. der arsenigsauren Natronlösung genau 10 CC. Jodlösung verbraucht, so ist die arsenige Säure rein, und man kann die ganze Menge verbrauchen, ohne noch einmal den Titer zu nehmen. Bei wirklich reiner sublimirter Säure ist der Chlorkalkfabrikant der Jodlösung gar nicht mehr bedürftig und kann mit der Arseniklösung allein alle chlorometrischen Proben machen.

Statt der arsenigen Säure könnte man sich mit gleichem Erfolge einer Auflösung von Brechweinstein in Natronweinstein und kohlen saurem Natron, und ebenso einer Auflösung von Zinnchlorür in Natronweinstein und kohlen saurem Natron bedienen. Die letztere Lösung ist nicht haltbar, sondern der Oxydation unterworfen, und dadurch unbrauchbar. Die Antimonlösung ist ebenfalls unbrauchbar, weil sie nach längerem Stehen Absätze in der Flasche macht und beim Gebrauch durch Bildung von metaantimonsaurem Natron trübe wird. Es ist deshalb unter den einzig möglichen Körpern dieser Art keine Wahl übrig, und das arsenigsaure Natron muss beibehalten werden.

Im Ganzen ist die Reaction von Jod gegen arsenigsaures Natron nicht so rasch und bestimmt, wie gegen das unterschweflige saure. Aus diesem Grunde überträgt man so viele Methoden als möglich auf diesen Körper und hat der arsenigen Säure ausser der Chlorometrie nur wenige Fälle gelassen.

Das Jodkaliumstärkepapier.

- §. 136. Eine frisch bereitete klare Stärkelösung versetzte man mit etwas reinem Jodkalium und etwa halb so viel kohlensaurem Natron, zog sehr weisses dichtes Filtrirpapier durch diese Lösung, liess dasselbe trocknen und bewahrte diese Papierstreifen in einem Glase mit Glasstopfen auf. Penot hatte ein Papier aus Stärkelösung mit einer aus Jod und kohlen- saurem Natron bereiteten Jodnatriumlösung angegeben. Ein solches Papier wird auch durch Säuren blau, weil es sogenanntes jodigsaures Natron enthält. Wenn nun gleich bei der Chlorometrie saure Flüssigkeiten nicht vorkommen, so ist doch gar kein Grund vorhanden, zu diesem Zwecke nicht das chemisch reine und immer vorhandene Jodkalium an- zuwenden. Man Sorge aber dafür, dass an diesem Papiere keine trockene, unbenetzte Stellen bleiben, weil man durch diese sehr leicht irre geleitet werden kann, da man in ihnen nur gewöhnliches Papier betupft, welches keine Reaction geben kann. Das präparirte Papier wird sehr leicht gelb- lich und unscheinbar. Es ist bloss eingeführt, um das öftere Kochen der Stärke zu umgehen. Da wir aber jetzt in dem mit Kochsalz oder Chlor- zink bereiteten Stärkepräparat (S. 247) ein immer vorhandenes Reagenz haben, so bereitet man sich ein solches Papier viel leichter dadurch, dass man etwas dieser Stärkelösung mit einigen Tropfen Jodkaliumlösung ver- setzt, und auf einem Porzellanteller weisses Filtrirpapier damit tränkt. Die Reaction ist weit reiner und empfindlicher, als auf dem getrockneten Stärkepapier.

Die chlorometrische Operation.

- §. 137. Man hat das Chlor immer in einer alkalischen Lösung, sei es nun von Kalk oder von kohlensaurem Natron oder Kali. Nachdem man die zu prüfende Substanz in Lösung gebracht hat, lässt man die zehntel- arsenigsaure Natronlösung aus der Bürette einfließen und prüft von Zeit zu Zeit mit einem eingetauchten Glasstabe, ob die Flüssigkeit noch das Jodkaliumstärkepapier bläue. An der Intensität der hervorgebrachten Farbe erkennt man, ob man noch weit von dem Ziele entfernt sei, und ob man noch im Strahl oder tropfenweise zufließen lassen solle. Die immer mehr abnehmende Tiefe der blauen Farbe ist ein vortreffliches Zeichen, welches bei einiger Uebung die wirkliche Zahl der Betupfungen sehr vermindert. Gegen Ende giebt man tropfenweise zu und betupft zwi- schen jedem Zusatz. Sobald das Reagenzpapier nicht mehr gebläut wird, ist kein ungebundenes Chlor mehr vorhanden und die Operation beendigt.

Nun kann man aber doch leicht eine Operation überstürzen, wenn man nicht die nothwendige Ruhe und Geduld hat. Diesen Fehler kann man in verschiedener Weise verbessern.

Man macht sich eine solche Auflösung, dass man zwei oder drei Prüfungen vornehmen kann. Von der ersten Operation weiss man annähernd, bis zu welchem Punkte man mit Sicherheit gehen könne, so dass man nur einen kleinen Raum der Bürette tropfenweise durchzuarbeiten hat; oder man misst rückwärts mit Zehntel-Jodlösung, die der Lösung der arsenigen Säure äquivalent ist. Man setzt alsdann erst Stärkelösung zu, und dann Zehntel-Jodlösung, bis die blaue Farbe stehen bleibt. Die Tüpfeloperation ist dann in eine normale verwandelt, bei der man nur zuzusehen hat. Man zieht die Jodlösung von der Arseniklösung ab und berechnet den Rest auf Chlor.

Mit dem arsenigsauren Natron kann man alle Bestimmungen machen, welche in dem vorigen Abschnitt dem unterschwefligsauren Natron übertragen worden sind. Jedoch ist zu bemerken, dass bei den Destillationsanalysen das entwickelte Chlor nicht so sicher durch arsenigsaures Natron als durch Jodkaliumlösung aufgenommen wird, und dass sehr leicht Chlorgas durch eine 6 Zoll hohe Säule Flüssigkeit unverschluckt durchgeht. Man muss also eine ganz andere Absorptionsvorrichtung anwenden, in welcher das durchgegangene Chlor Zeit hat, sich allmählig zu binden.

Schlägt man gemessene Mengen arsenigsaures Natron zur Absorption vor, so muss man den Ueberschuss mit Jodlösung zurück messen; wendet man aber zur Absorption kohlenensaures Natron an, so kann man das Chlor in einer Operation mit der Arseniklösung durch Betupfung bestimmen, und hier wäre bei sich oft wiederholenden technischen Arbeiten die Ersparung des Jodkaliums zu erwähnen, die jedoch gegen die weit sichrere Bestimmung der andern Methode nicht in Anschlag kommt. Es werden deshalb hier auch alle früher dem arsenigsauren Natron übertragenen Bestimmungen weggelassen, bei denen die Methode keinen besondern Vortheil gewährt.

C h l o r.

§. 138.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	1 CC. Arsenik- lösung ist gleich
122. Chlor	Cl	35,46	0,003546 Grm.

1000 CC. Chlorglas (bei 0° und 760^{mm} Bar.) wiegen 3,17 Grm.

1 Grm. Chlor " " " " " füllt 315,457 CC.

Chlorwasser wird aus der Pipette in kohlensaures Natron einlaufen gelassen und dann mit arsenigsaurem Natron durch Betupfen in einer Operation bestimmt.

Die Zahlen sind genau dieselben, als wenn man das Chlorwasser in Jodkalium gegossen und mit zehntel-unterschwefligsaurem Natron bestimmt hätte.

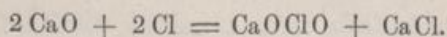
§. 139.

Unterchlorigsaure Salze.

(Bleichsalze, Labarraque'sche Flüssigkeit, *Eau de Javelle*, Chlorkalk.)

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Arsenlös. = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Arsenlösung ist gleich
123. Bleichsalze als freies Chlor betrachtet . . .	Cl	35,46	0,3546 Grm.	0,003546 Gr.

Das wichtigste der Bleichsalze ist der Chlorkalk. Derselbe hat für sich die Formel $\text{ClO} + \text{CaO}$. Er wird bereitet, indem Chlorgas in Kalkhydrat hineingeleitet wird, bis keins mehr aufgenommen wird. Es entsteht dadurch 1 Atom Chlorkalk und 1 Atom unterchlorigsaurer Kalk:



Es kann also in der Wirklichkeit der Chlorkalk niemals ohne 1 Atom Chlorkalk vorkommen.

Die bleichende Wirkung des Chlorkalks ist gleich seinem Gehalt an unterchloriger Säure ClO , und zwar wirkt das Chlor eben so stark wie der Sauerstoff, oder die bleichende Wirkung ist doppelt so gross als die des Chlors, welches in der unterchlorigen Säure enthalten ist.

Für die Technik ist es ganz gleichgültig, ob die Bleichkraft von diesem oder jenem Stoffe herkommt, und da wir einen conventionellen Ausdruck für die Stärke des Chlorkalks annehmen müssen, so ist es am zweckmässigsten, denselben auf den Gehalt an wirksamem oder freiem Chlor zu stellen. In der That ist aber auch diese Wirkung genau gleich jener Menge Chlor, welche bei der Bereitung des Chlorkalks in den Kalk

hineingeleitet wurde, indem das eine Atom Chlor, welches mit dem Calcium zu dem ganz unwirksamen Chlorcalcium vereinigt ist, den Sauerstoff des Atoms Kalk auf das andere Atom Chlor übertragen hat. Es ist also die Wirkung von $\text{ClO} = 2\text{Cl}$, welche zur Bereitung des Chlorkalks verwendet wurden. Wir haben also hierin ein Mittel, den höchsten möglichen Gehalt an wirksamem Chlor zu berechnen.

Der theoretisch reine Chlorkalk, zuzüglich des zum Löschen des Kalkes nöthigen 1 Atoms Wasser, ohne dessen Gegenwart sich kein Chlorkalk bildet, würde nach der Formel $\text{ClO} + \text{CaO} + \text{CaCl} + \text{H}_2\text{O}$ zusammengesetzt sein, und das Atomgewicht 135,92 haben. Hierin sind

2 At. wirksames Chlor = 70,92 enthalten. Dies beträgt $\frac{70,92 \times 100}{135,92}$

oder 52,16 Procent.

Ein Chlorkalk, welcher 52,16 Procent wirksames Chlor enthielte, wäre der absolut reine, wie er in der Wirklichkeit gar nicht vorkommt, da sich kein Chlorkalk vollkommen in Wasser löst. Es bietet uns aber diese Zahl den Anhaltspunkt für die Beurtheilung eines jeden Chlorkalkes.

Die Analyse der Bleichsalze mit arseniger Säure ist ungemein einfach und zuverlässig. Nachdem man die Flüssigkeit, wenn sie bereits in Lösung sind, abgemessen hat, lässt man Arseniklösung hinzu, bis das Betupfen eines Jodkaliumstärkepapiers keine blaue Flecken mehr erzeugt. Alsdann wird Stärkelösung zugesetzt und mit Jodlösung blau titirt.

Bei Chlorkalklösung entsteht anfänglich ein Niederschlag, der aber durch ferneren Zusatz von Arseniklösung wieder verschwindet. Das Resultat ist ganz dasselbe, wenn man die Chlorkalklösung erst mit kohlen-saurem Natron zersetzt und dadurch unterchlorigsaures Natron erzeugt. In der nun dauernd getrübbten Flüssigkeit erkennt man die Stärkereaction mit der grössten Leichtigkeit.

Fester Chlorkalk bedarf einer besonderen Behandlung, um vollständig aufgeschlossen zu werden. Er bildet nämlich mit Wasser einen zähen Schlamm, von dem sich Theile sehr leicht aller Wirkung entziehen. Es muss also eine vollkommene Vertheilung des Chlorkalks vorausgehen.

Man bringt den gewogenen Chlorkalk in einen mit gutem Ausguss, der mit Talg bestrichen wird, versehenen Porzellanmörser, zerreibt ihn erst trocken, dann mit Wasser und schlämmt die aufgelockerten Theile in eine Mischflasche mit weitem Halse. Die am Boden des Mörsers bleibenden festen Theile werden zerrieben und abgeschlämmt, bis der Mörser ganz rein und leer ist. Man vollendet dann die Arbeit wie oben. Diese Flüssigkeit ist immer trübe, was aber die Erkennung der Jodreaction nicht verhindert.

Noch zweckmässiger bedient man sich einer Schüttelflasche mit Granaten. Man wäge 3 Grm. Chlorkalk ab, bringe sie in die Schüttelflasche und schüttele das Pulver mit wenig Wasser zu einem feinen Breie. Man verdünne und giesse in eine 300 CC. Flasche ab; dann schüttele man

wieder den Rest und giesse immer wieder ab, so dass die Granaten zuletzt ganz rein und zum nächsten Gebrauche bereit in der Schüttelflasche zurück bleiben. Man fülle die 300 CC.-Flasche bis an die Marke an, mische durch Umschütteln und nehme jedesmal die Probe zur Untersuchung nach frischem Umschütteln heraus. Fresenius¹⁾ fand, dass die durch Absetzen geklärte Lösung einen zu geringen, der abgesetzte dickere Theil einen zu hohen Gehalt gegen die frisch gemengte Milch ausgiebt.

Von einem vorhandenen Chlorkalk wurden 3 Grm. durch Schütteln mit Granaten vertheilt, zu 300 CC. verdünnt, und davon zweimal 100 CC. besonders gemessen.

Die ersten 100 CC.	= 69,8 CC. Arseniklösung
Dagegen	0,6 CC. Jodlösung
	= 69,2 CC.

Die zweiten 100 CC. durch Betupfen = 69,2 "

Die dritten 100 CC. = 69,2 "

Die machen nach den Tabellen 0,24538 Grm. Chlor = 24,538 Procent Chlor.

Der Chlorkalk wird meistens im Handel nach Gay-Lussac'schen Graden verkauft. Der 100procentische Chlorkalk ist nach Gay-Lussac ein solcher, der 31,8 Procent Chlor enthält. Man kann deshalb die Grade leicht in Procente Chlor verwandeln, wenn man die Zahl der Grade mit 0,318 multiplicirt, und umgekehrt kann man die Procente in Gay-Lussac'sche Grade verwandeln, wenn man die Procente durch 0,318 dividirt. So würde der obige 24,538procentische Chlorkalk $\frac{24,538}{0,318}$ oder 77,16 Gay-Lussac'sche Grade haben. Eine dies für alle 100 Grade berechnende Tabelle ist von Dr. L. Müller in Dingler's polytechnischem Journal Bd. 129, S. 287 mitgetheilt worden. Mit den Crelle'schen Rechentafeln kann man diese Berechnung nur eben abschreiben, wenn man die Zahl 318 aufschlägt. Allein auch durch Addition kann man diese Berechnung leicht ausführen, wenn man nur die Tabelle für die ersten 9 Zahlen hat, die hier folgen mag:

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 118, 324.

Zahl.	Mal 0,318.	Dividirt durch 0,318.
1	0,318	3,1446
2	0,636	6,2892
3	0,954	9,4338
4	1,272	12,5784
5	1,590	15,7230
6	1,908	18,8676
7	2,226	22,0122
8	2,544	25,1568
9	2,862	28,3014

Wenn man $\frac{1}{0,318}$ oder 3,145 Grm. Chlorkalk abwägt, so sind die

verbrauchten CC. Arseniklösung unmittelbar Gay-Lussac'sche Grade.

Die Labarraque'sche Bleichflüssigkeit besteht aus unterchlorigsaurem Natron und kohlensaurem Natron. Man pipettire ein bestimmtes Maass davon ab, und vollende die Bestimmung unter der Bürette. Ebenso das *Eau de Javelle*, welches mit kohlensaurem Kali bereitet ist.

Es muss hier der besondere Vorzug der Arseniklösung vor dem unterschweifigsauren Natron hervorgehoben werden. Lässt man Chlorwasser in eine Lösung von kohlensaurem Natron fliessen, und setzt dann Jodkalium hinzu, so bekommt man mit unterschweifigsaurem Natron eine ganz andere Zahl, als wenn man das Chlorwasser in Jodkalium allein leitet. Bei arsenigsaurem Natron macht die Gegenwart von kohlensaurem Alkali gar keine Störung, und da dies bei Bleichsalzen niemals fehlt, so ist die Analyse mit Arsenik viel bestimmter und schärfer. Das Sättigen des kohlensauren Alkalis in Bleichsalzen ist gar nicht auszuführen, weil sich beim kleinsten Ueberschuss der Säure, selbst stellenweise sogleich, Chlor entwickelt.

Die Analyse mit arsenigsaurem Natron, wenn man das Chlor in kohlensaurem Natron aufnimmt, giebt genau dieselben Zahlen, wie das unterschweifigsaure Natron, wenn man das Chlor in Jodkalium auffängt. Diese Zahlen sind die richtigen, und es folgt daraus, dass das unterschweifigsaure Natron bei Gegenwart von kohlensauren Alkalien unrichtige Zahlen giebt.

Die Zusammensetzung der unterchlorigen Säure selbst kann ebenfalls nach diesem Verfahren bestimmt werden. Da man dieselbe nicht wägen kann, so leitet man eine unbestimmte Menge unterchlorigsaures Gas in eine gemessene Menge Arseniklösung hinein. Die unterchlorige Säure wird am leichtesten entwickelt, wenn man eine verdünnte ganz

reine Salpetersäure in eine überschüssige Menge einer Chlorkalklösung unter beständigem Umschütteln aus einer feinen Spitze einer Glasröhre fließen lässt und durch eine sehr gelinde Erwärmung im Wasserbade die Entwicklung des Gases bewirkt. Dasselbe wird von dem arsenigsauren Natron absorbiert, welches im Ueberschuss vorhanden ist. Man ergänzt die Flüssigkeit mit destillirtem Wasser bis zu 300 CC. Davon sticht man 100 CC. mit der Pipette heraus, und bestimmt die überschüssige arsenige Säure mit Jodlösung in bekannter Weise. Man erhält dadurch den oxydirenden Werth der Verbindung in Chlor ausgedrückt. Wie erwähnt wurde, ist in dieser Verbindung der Sauerstoff dem Chlor an Wirkung ganz gleich.

Die zweiten 100 CC. übersättigt man mit Salpetersäure und misst den Chlorgehalt durch Zehntel-Silberlösung. Man erhält so den wirklichen Chlorgehalt aus der Menge des zur Fällung verbrauchten Silbers. Auch kann man das Chlorsilber in bekannter Art auswaschen und wägen.

Es zeigt sich nun, dass der mit Silber bestimmte Chlorgehalt nur halb so gross ist, als der chlorometrisch bestimmte.

In gleicher Art können die übrigen Sauerstoffverbindungen des Chlors analysirt werden. Es ist nur die eine Bedingung zu leisten, dass die Verbindungen rein seien und kein beigemischtes Chlor enthalten. Die chlorige Säure, ClO_3 , wird in der Art dargestellt, dass man ein Gemenge von 15 Thln. feingeriebener arseniger Säure und 20 Thln. gepulverten chlorsauren Kalis, mit Wasser zu einem flüssigen Teige angemacht, mit einem Gemische aus 60 Thln. Salpetersäure von 1,33 specif. Gewicht und 20 Thln. Wasser übergiesst, das Gemenge in einen Kolben von 300 bis 400 CC. Capacität giebt, welcher damit bis zum Halse angefüllt werden muss, und ein Glasrohr damit in Verbindung bringt. Die Entwicklung beginnt bei 20°R. (25°Cent.) und es darf die Erwärmung im Wasserbade zu 36 bis 40°R. (45 bis 50°Cent.), aber nicht höher gesteigert werden. Die Operation ist beendet, wenn das Gemenge im Kolben sich entfärbt. Die anzuwendende Salpetersäure muss frei von Salzsäure und Schwefelsäure sein, welche heftige Erschütterungen des Apparates veranlassen. Man erhält den chlorometrischen Werth durch die Oxydation der arsenigen Säure und den Chlorgehalt durch Bestimmung mit Silber.

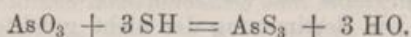
Wenn die Chlorsäure noch einer Bestimmung bedürfte, so könnte es ebenfalls nach dieser Methode geschehen. Eine Portion chlorsaures Kali mit starker Salzsäure durch Kochen zersetzt, giebt den Chlorgehalt und Sauerstoffgehalt chlorometrisch als Chlor gemessen. Zersetzt man eine gleich grosse Menge chlorsaures Kali durch vorsichtiges Glühen und bestimmt den zurückbleibenden Chlorgehalt mit Silber, so erhält man den wirklichen Gehalt an Chlor. Derselbe ist nur der sechste Theil von dem chlorometrisch gemessenen.

Schwefelwasserstoff.

1 CC. $\frac{1}{10}$ arsenigsaures Natron = 0,00255 Grm. SH.

1 At. arsenige Säure und 3 At. Schwefelwasserstoff zersetzen sich in §. 140.

1 At. Schwefelarsenik und 3 At. Wasser:



Diese Zersetzung ist so bestimmt, dass sie sogar zur Gewichtsanalyse angewendet wird. Das Schwefelarsenik ist das Aequivalent von 3 At. Schwefelwasserstoff. Schwefelarsenik kann jedoch nicht gut in kleinen Mengen mit Sicherheit gewogen und bestimmt werden. Dagegen finden wir die Menge des im Schwefelarsenik vorhandenen Schwefels und Arsens leicht durch Messen der nicht gefällten arsenigen Säure. Die Operation führt sich dann in folgender Weise aus.

Man lässt aus der Bürette eine bestimmte Menge der Zehntel-Arseniklösung in ein 300 CC.-Glas einfließen, und lässt das mit der Pipette gemessene Schwefelwasserstoffwasser direct hineinfließen. Man bemerkt meistens gar keine Farbenveränderung, bei concentrirtem Schwefelwasserstoffwasser eine schwach gelbe Färbung. Man schüttelt tüchtig um, giebt einige Tropfen reiner Salzsäure hinzu, so dass die Flüssigkeit entschieden sauer wird, was man mit blauem Lackmuspapier feststellt. Es entsteht sogleich ein Gerinnsel von gefälltem Schwefelarsenik und die Flüssigkeit wird vollkommen farblos. Sie darf nicht nach Schwefelwasserstoff riechen. Man füllt die 300 CC.-Flasche bis an die Marke mit Wasser an, was nicht ausgekocht zu sein braucht, da weder das Schwefelarsenik, noch die überschüssige arsenige Säure vom freien Sauerstoff verändert werden. Man filtrirt durch ein trockenes Filtrum in ein trockenes Glas, prüft vorläufig, ob das klare Filtrat mit Schwefelwasserstoff noch einen gelben Niederschlag erzeugt, also noch arsenige Säure enthalte, was nothwendig ist, misst 100 CC. vom Filtrat ab, bringt sie in einen Mischkolben, sättigt die freie Säure mit hineingeworfenem Pulver von doppelt kohlensaurem Natron, setzt Stärkelösung hinzu und misst die vorhandene arsenige Säure mit Jodlösung ab. Man wiederholt den Versuch mit anderen 100 CC. desselben Filtrats. Beide Resultate müssen fast absolut stimmen, wenigstens dürfen die Differenzen nicht grösser als $\frac{1}{10}$ CC. sein.

Ein Versuch, ob die Messung der arsenigen Säure ohne Abscheidung des Schwefelarseniks geschehen könne, gab die bestimmte Antwort, dass dies nicht geschehen könne. Das Schwefelarsenik löst sich nach und nach in der nothwendig alkalischen Flüssigkeit auf und giebt falsche Resultate. Das Nachbleichen der Jodstärke dauert dann sehr lange, während bei der reinen arsenigen Säure das erste Bleiben der blauen Farbe entscheidend ist.

Diese Bestimmungsart, welche ich bloss zur Controle der gewöhnlichen Methode erdacht hatte, bietet so viele Garantien und Vorzüge, dass ich sie an die Stelle der gewöhnlichen Methode setzen zu können glaube. Vom ersten Augenblick des Vermischens ist der Schwefelwasserstoff ausser aller Gefahr des Oxydirens und Verflüchtigens. Die alkalische Lösung der arsenigen Säure verschluckt das Schwefelwasserstoffgas mit grosser Lebhaftigkeit und bindet es augenblicklich. Sobald man mit Säure das Schwefelarsen gefällt hat, ist die Flüssigkeit und der Niederschlag ganz unveränderlich an der Luft geworden und man kann mit Ruhe fortarbeiten. Die Bestimmung der nicht gefällten arsenigen Säure und somit auch die der fehlenden, bietet die grösste Schärfe dar, da dieser Körper mit sich selbst gemessen wird und die Messung mit der Jodreaction endigt.

Endlich ist es noch als ein Vorzug anzusehen, der durch Verwandlung der directen Methode in eine Restmethode erlangt wurde, dass die Beendigung der Operation zwischen denselben Körpern wie bei allen anderen Analysen dieses Abschnitts stattfindet.

Die Berechnung der Resultate nach dieser Methode giebt zu einer Erläuterung der diesem Capitel vorangestellten Zahl Veranlassung.

Wenn arsenige Säure ($\text{AsO}_3 = 99$) oxydirt wird, wie in allen anderen Analysen dieses Abschnitts, so nimmt sie 2 At. Sauerstoff auf, da Arseniksäure AsO_5 ist. Es ist deshalb nicht der zehnte Theil des Atomgewichts, sondern die Hälfte des zehnten Theils oder 4,95 Grm. arsenige Säure zu einem Liter gelöst worden. Wenn hingegen arsenige Säure durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird, so giebt sie 3 At. Sauerstoff ab; sie wirkt also $1\frac{1}{2}$ mal so stark, als im ersten Falle, nämlich wie 3 : 2; folglich muss auch das Atomgewicht des Schwefelwasserstoffs anderthalb mal in Anrechnung gebracht werden. $1\frac{1}{2} \times 0,0017$ ist aber 0,00255.

Zur vergleichenden Prüfung beider Methoden wurden folgende Versuche gemacht. Titer: 10 CC. arsenigs. Natron = 38,5 CC. Jodlösung.

Zu 10 CC. Arseniklösung wurden 20 CC. Schwefelwasserstoffwasser gefügt, umgeschüttelt, nach einigen Augenblicken Salzsäure bis zur sauren Reaction hinzugefügt, zu 300 CC. verdünnt, filtrirt, vom Filtrat 100 CC. mit doppelt kohlensaurem Natron versetzt und mit Jodlösung gemessen.

1) 100 CC. = 11 CC. Jodlösung,

2) 100 " = 11 " "

3) 50 " = 5,5 " "

also 300 CC. = 33 CC. Jodlösung. Diese von 38,5 abgezogen, lassen 5,5 CC. Reducirt man diese auf arsenigsaures Natron nach dem vorstehenden Titer, so sind sie = 1,43 CC., und diese mit 0,00255 multiplicirt geben 0,0036465 Grm. Schwefelwasserstoff.

Eine Wiederholung desselben Versuchs mit denselben Mengen gab genau dasselbe Resultat.

Es wurden nun 10 CC. Arseniklösung mit 40 CC. Schwefelwasserstoffwasser versetzt, und dann wie oben behandelt.

100 CC. = 9,2 CC. Jodlösung,

50 " = 4,6 " "

50 " = 4,6 " "

also 300 CC. = 27,6 CC. Diese von 38,5 CC. abgezogen, lassen 10,9 CC. übrig, diese auf arsenigsaures Natron reducirt geben 2,8311 CC., und diese mit 0,00255 multiplicirt geben 0,007219 Grm. SH, also in 20 CC., zu Vergleich mit obigem Resultat, 0,003609 Grm. SH.

Zum Vergleich wurden 20 CC. Schwefelwasserstoffwasser nach Dupasquier (S. 273) direct mit Jodlösung blau titirt und davon gebraucht

1) unverdünnt 6,8 CC. Jodlösung,

2) verdünnt 8,6 " "

3) verdünnt und mit doppelt
kohlsaurem Natron . . 8,7 " "

Diese drei abweichenden Zahlen berechnen sich zu

1) 1,766 CC. Arseniklös. = 0,0030022 Grm. SH,

2) 2,2338 " " = 0,003797 " "

3) 2,260 " " = 0,003842 " "

Es liegt demnach die mit Fällung von Schwefelarsenik erhaltene Zahl inmitten der mit directer Fällung erhaltenen Resultate. Das leidige Nachbleichen der direct mit Jodlösung behandelten Flüssigkeiten macht es ganz unmöglich zu erkennen, an welchem Punkte man stehen bleiben soll und abzulesen hat. Im Allgemeinen giebt die directe Bestimmung des Schwefelwasserstoffs mit Jodlösung höhere Resultate, als die Fällung mit arseniger Säure.

Vergleichen wir den inneren Werth beider Methoden, so beruht jene von Dupasquier auf einer Voraussetzung; jene durch Fällung von Schwefelarsenik beruht auf einer Gewichtsanalyse, da die arsenige Säure der Normalflüssigkeit abgewogen ist, und jede Bestimmung von arseniger Säure auf dieselbe Gewichtsbestimmung zurückführbar ist. Man könnte noch mehrere ähnliche Analysen ausdenken, welche in gleicher Art auf eine Gewichtsanalyse gegründet wären. Beispielsweise: Wenn man das Schwefelwasserstoffwasser mit Zehntel-Normal-Silberlösung vermischt, und im Filtrat das nicht gefällte Silber durch titrirte Kochsalzlösung bestimmt; oder wenn man mit Kupferchloridlösung fällt, und den Rest des Kupfers nach einer der vielen Kupferanalysen, z. B. mit Jodkalium, bestimmt; oder wenn man mit alkalischer Bleilösung absorbirte, und im Filtrate den Rest des Bleies durch Chromsäure oder Kleesäure fällt und bestimmt. Aber alle diese Methoden haben nicht nur keinen Vorzug gegen die Arsenikanalyse, sondern stehen noch bedeutend zurück.

Von besonderem Nutzen ist die Methode bei Bestimmung gasförmigen Schwefelwasserstoffs, weil die alkalische Arseniklösung dieses Gas sehr vollständig bindet. Man kann jedoch auch das Gas von verdünntem ätzendem Kali absorbiren lassen und nachher die Arseniklösung hinzufügen.

Um den Schwefelwasserstoffgehalt des gewöhnlichen Leuchtgases quantitativ nach dieser Methode zu bestimmen, wurde der nebengezeichnete Apparat (Fig. 94) und das zu beschreibende Verfahren angewendet.

Das Gas wurde aus dem gewöhnlichen Brenner *a* eines Wohnzimmers hergenommen. In die Oeffnung, worin der eiserne Brenner steckte, wurde eine gebogene Glasröhre mit Kork luftdicht eingesetzt und ein dünnes Kautschukrohr darüber gezogen, welches die Gasleitung mit den Absorptionsgefäßen verband. Es sind dies zwei kleine Setzkölbchen *b* und *b'*, die mit einer verdünnten, aber sehr reinen Aetznatronflüssigkeit

Fig. 94.



Schwefelwasserstoffbestimmung im Leuchtgas.

halb gefüllt sind. Diese Flüssigkeit muss, nach vorheriger Sättigung mit Salzsäure, durch Stärkezusatz und Jodlösung geprüft werden, ob sie frei von schädlichen Stoffen, Schwefelnatrium, unterschwefligsaurem oder schwefligsaurem Natron ist. Alle diese Körper entfärben Jodstärke. Es muss also der erste Tropfen Jodlösung die Probe blau färben. Eine mit Wasser gefüllte Woulff'sche Flasche, *C*, die man auch durch jeden messenden Gasbehälter ersetzen kann, saugt das Gas durch

Ausfliessen von Wasser an, und die in Literflaschen (*d*) gemessene Menge des ausfliessenden Wassers zeigt den cubischen Raum des durch die Aetznatronlange gegangenen Gases an. Man kann Wärme und Luftdruck in speciellen Fällen notiren und beachten. Nachdem man die Kautschukröhren bis an den Apparat mit Gas gefüllt hat, verbindet man beide, öffnet den Wasserhahn an der grossen Flasche und lässt das Gas circuliren. Der luftdichten Beschaffenheit aller Verbindungen muss man sich vorher durch bekannte Operationen versichert haben. Das Gas dringt in kleinen Blasen durch die beiden Kölbchen und giebt auf diesem Wege seinen Schwefelwasserstoffgehalt vollständig ab, und zwar schon in der ersten Flasche *b*. Als ich drei Flaschen vorgelegt hatte, waren die zweite und dritte selbst bei sehr starkem Strom ganz frei von Schwefelwasserstoff, und es dient also hier die zweite nur zur Sicherheit, dass kein Gas verloren gegangen ist. Man lässt das Wasser tropfenweise rasch aus der Flasche fallen. Nachdem man 3 bis 4 Liter Wasser hat ausfliessen gelassen, unterbricht man die Operation und geht an die Bestimmung.

Man öffnet zuerst die letzte Flasche *b'*, lässt 5 CC. zehntelarsenigsaure Natronlösung zufließen und übersättigt schwach mit Salzsäure. Bleibt die Flüssigkeit ungefärbt und ungetrübt, so ist kein Schwefelwasserstoff in dieser Flasche. Man öffnet dann die erste Flasche *b*, lässt 10 CC. Arseniklösung hinzu und übersättigt mit Salzsäure. Es wird in den entsprechenden Fällen ein Gerinnsel von gelbem Schwefelarsenik entstehen. War auch in der zweiten Flasche *b'* eine Trübung bei zu raschem Durchgehen des Gases, so vereinigt man beide Flaschen, notirt aber auch die in beiden zugesetzten Mengen der Arseniklösung. Man fällt nun eine 300 CC.-Flasche mit der sauren und trüben Flüssigkeit an, und filtrirt dann ab; von dem Filtrat misst man zweimal 100 CC. Flüssigkeit ab, übersättigt schwach mit kohlensaurem Natron und titirt mit Stärke und Jodlösung blau, oder man filtrirt die ganze Menge, wäscht aus, übersättigt mit kohlensaurem Natron und bestimmt wie oben.

Aus dem eben beschriebenen Apparat wurden 6 Liter Wasser ausfliessen gelassen und es waren also 6 Liter Gas durch die Absorptionsgefässe circulirt. Diese waren mit verdünntem Aetzkali gefüllt. Nur die erste Flasche enthielt Schwefelwasserstoff, die beiden folgenden (es waren diesmal drei) blieben ganz frei davon. Es wurden 5 CC. Arseniklösung hinzugelassen und mit Salzsäure übersättigt. Es entstand ein ziemlich bedeutender flockiger Absatz von Schwefelarsenik. Das Ganze wurde filtrirt, und in dem mit kohlensaurem Natron übersättigten Filtrat die noch vorhandene arsenige Säure mit Jodlösung (Titer: 5 CC. Arseniklösung = 12,5 CC. Jodlösung) bestimmt. Es wurden 3,15 CC. Jodlösung gebraucht. Diese berechnen sich zu 1,26 CC. Arseniklösung. Ziehen wir diese von den zugegebenen 5 CC. ab, so bleiben 3,74 CC. Arseniklösung als Maass des Schwefelwasserstoffs. $3.74 \times 0,00255$ giebt 0,009537 Grm. Schwefelwasserstoff in 6 Liter gemeinen Steinkohlengases. Ich machte noch

einen Versuch, das Leuchtgas direct durch Jodlösung hindurchgehen zu lassen, und theile den Verlauf dieser Operation mit.

Von den drei Absorptionsflaschen enthielt die erste eine gemessene Menge Jodlösung, die beiden folgenden Stärkelösung mit Wasser verdünnt. Als das Gas durchströmte, färbte sich die zweite Flasche blau von dem aus der ersten Flasche übergerissenen Joddampfe, die dritte Flasche blieb aber farblos, zum Beweis, dass Stärkelösung kein Jod flüchtig hindurchgehen lässt.

In der ersten Flasche schied sich allerdings auch Schwefel aus, allein es entstand aus anderen flüchtigen Substanzen des Leuchtgases mit dem Jod ein Gerinnsel und ein theerartiger Absatz an den Wänden der Flasche, dass man hier eine normale Zersetzung nicht voraussetzen konnte. Eine Messung des rückständigen Jods gab auch ein weit höheres Resultat, als die Fällung durch Arseniklösung. Ich halte deshalb diese Methode für nicht anwendbar.

A m m o n i a k

durch bromirtes unterchlorigsaures Natron.

§. 141. Diese von Krocke und Dietrich *) angegebene Methode besteht darin, dass das Ammoniaksalz durch eine mit Brom versetzte Lösung von unterchlorigsaurem Natron vollständig bis zur Entbindung von Stickgas zersetzt wird, und der Rest des Oxydationsmittels durch arsenigsaures Natron zurückgemessen wird.

Die bromirte Flüssigkeit wird in der Weise dargestellt, dass man 1 Theil krystallisirtes kohlen-saures Natron in 15 Thln. Wasser löst und so lange Chlor einleitet, bis es nicht mehr aufgenommen wird. Die Flüssigkeit wird mit so viel einer 25procentigen Aetznatronlösung versetzt, bis sie beim Reiben zwischen den Fingern die Haut sogleich schlüpfrig macht. Zu dieser Lauge wird so viel Brom gesetzt, bis die Lösung eine citronengelbe Farbe angenommen hat. Es ist also ein Gemenge von unterbromig- und unterchlorigsaurem Natron und etwas freiem Brom. Die bromirte Lauge zersetzt sich leichter, als die bloss gechlorte, weshalb man den Bromzusatz eben nur vor dem Gebrauche macht. Die arsenigsaure Natronlösung kann die bereits S. 315 beschriebene Zehntel-Flüssigkeit sein.

Man hat nun zuerst den Titer der bromirten Lösung festzustellen. Man nimmt mit der Pipette 10 CC. heraus, und lässt das zehntel-arsenigsaure Natron aus der Bürette einfließen, bis ein mit einem Glasstab herausge-

*) Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 3, 64.

nommener Tropfen auf Jodkalium-Stärkepapier keinen blauen Fleck mehr hervorbringt. Nach diesem Titer berechnet man die verbrauchte Menge der bromirten Flüssigkeit auf die Zehntel-Lösung des arsenigsauren Natrons. Letztere Flüssigkeit ist auf 1 At. Sauerstoff gestellt, da aber das Ammoniak 3 At. Wasserstoff abgiebt, so sind 3 CC. arsenigsaures Natron $= \frac{1}{10000}$ Atom Stickstoff oder Ammoniak; und folglich ist jedes CC. der arsenigsauren Natronlösung $= \frac{0,0014}{3} = 0,0004666$ Grm. Stickstoff und gleich $\frac{0,0017}{3} = 0,000566$ Grm. Ammoniak.

Die mitgetheilten Probeanalysen gaben sehr befriedigende Resultate.

Salpetersäure

durch Umsetzung in Ammoniak und dann nach der vorigen Nummer.

Da sich die Salpetersäure auf verschiedene Weise in Ammoniak um- §. 142.
setzen lässt, so lag es nahe, auch diese Säure auf dem eben beschriebenen Wege volumetrisch zu bestimmen. Die Anwendung eines Zinkeisenelementes in alkalischer Lösung verlangt eine lange Zeit; es empfiehlt sich deshalb besser die Verwandlung in freier Säure, welche auch zuerst angewendet worden ist. Es ist auch ganz zweckmässig, Stücke Platin hinzuzufügen, wodurch ein galvanischer Strom entsteht und die Zersetzung um so rascher fortschreitet, oder wenn man eine grosse Platinschale zur Verfügung hat, so kann man die ganze Operation darin vornehmen. Es ist nothwendig, dass sich immer noch Wasserstoff entwickle. Die Zersetzung ist in einigen Stunden beendet. Die Flüssigkeit wird nun mit kohlensaurem Natron alkalisch gemacht, und nach Anleitung des vorigen Artikels mit gemessener bromirter unterchlorigsaurer Natronlösung im Ueberschuss versetzt, und der Rest mit $\frac{1}{10}$ arsenigsaurem Natron zurückgemessen. Der Vortheil dieses Verfahrens beruht wesentlich darin, dass man das Ammoniak nicht erst zu destilliren und aufzufangen hat.