

IV.

Friedrich Mohr.

Arsenigsaures Natron gegen Jodlösung.

(Chlorometrie, Sulfhydrometrie).

Die im Folgenden zu beschreibende Methode der Oxydations- und Reductionsanalyse ist, wie die der vorangehenden Abschnitte, durch allmälige Verbesserungen und Zusätze zu derjenigen Vollkommenheit gekommen, welche sie jetzt besitzt.

Die erste Anwendung der arsenigen Säure zur Maassanalyse rührt wieder von Gay-Lussac*) her, welcher darauf ein chlorometrisches Verfahren gründete. Er löste die arsenige Säure in Salzsäure auf, versetzte die Lösung mit schwefelsaurer Indiglösung und gab nun Chlorkalk hinzu, bis das Verschwinden der blauen Farbe des Indigs ein leichtes Vorwalten des Chlors anzeigte. Dieses Verschwinden der Farbe tritt aber nicht plötzlich, sondern ganz allmähig ein, indem das örtlich zerstörte Pigment des Indigs durch einen Ueberschuss von arseniger Säure in einem anderen Theile der Flüssigkeit nicht wieder hergestellt werden konnte. Wenn der letzte Antheil arseniger Säure verschwand, war auch schon der grösste Theil der Indigfarbe zerstört. Es entstand daher eine Unsicherheit in der Beurtheilung des Endes der Operation, welche bei den Chlorkalkfabrikanten den Wunsch nach einer anderen Methode hervorrief.

Ein solches Verfahren ist denn auch von Penot**) mitgetheilt worden. Mit Beibehaltung der arsenigen Säure hat er das Verfahren von Gay-Lussac so verbessert, dass es nun gleichbleibende, scharfe

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. XVIII, S. 18.

**) Dingler's polyt. Journal, Bd. 127, S. 134 und Bd. 129, S. 286.

und richtige Resultate giebt. Er löst nämlich die arsenige Säure statt in Salzsäure in kohlensaurem Natron auf und findet das Ende der Operation durch Betupfung eines von ihm angegebenen Jodkleisterpapiers, wodurch ein blauer Flecken auf dem bis dahin weiss gebliebenen Papier entsteht. Nebenbei gesagt, ist das von Penot angegebene Jodnatrium-Kleisterpapier ganz unzweckmässig bereitet, weil es auch mit reinen Säuren einen blauen Flecken giebt, da es immer jodigsaures Natron enthält. Es muss also reines Jodkalium und Kleister zusammen angewendet werden. Penot hat hierbei zwei glückliche Griffe gethan, nämlich die äusserst empfindliche Jodreaction hinzugerufen zu haben, und statt der sauren Arsenikchlorürlösung eine neutrale oder basische Lösung des arsenigsauren Natrons angewendet zu haben. Die Bedeutung dieser letzteren Verbesserung hat Penot nicht vollständig erkannt.

Die Anwendung der arsenigen Säure in neutraler oder basischer Verbindung hat eine andere Bedeutung, als die blosser Veränderung des Lösungsmittels. Im arsenigsauren Natron hat die arsenige Säure eine weit grössere Verwandtschaft zu Sauerstoff, Chlor, Jod, als im freien Zustande oder im Arsenikchlorür.

Wenn man Stärkelösung mit Jod blau färbt und diese Flüssigkeit in arsenigsaures Natron giesst, so wird die Farbe augenblicklich vernichtet; löst man aber die arsenige Säure in Salzsäure, oder macht man die Lösung des arsenigsauren Natrons sauer, so geschieht dies nicht.

Die an Alkalien gebundene arsenige Säure ist demnach im Stande, der Jodstärke das Jod zu entziehen und selbst in Arseniksäure überzugehen, während das Jod sich in Jodwasserstoff verwandelt; die freie arsenige Säure kann dies nicht. Es ist deshalb auch möglich, in alkalischer Lösung die Jodreaction anzuwenden, während bei saurer Lösung der erste Tropfen von Chlorkalk, Chlorwasser, chromsaurem Kali die blaue Farbe erzeugt, was anzeigt, dass eine Oxydation der arsenigen Säure nicht stattfindet. Die blaue Farbe der Jodstärke wird von kohlensaurem Natron nicht aufgehoben; es ist deshalb zulässig, der arsenigen Säure eine grössere Menge kohlensaures Natron zuzusetzen. Die Nothwendigkeit dieses Zusatzes ergibt sich aus dem folgenden Versuche.

Wenn man sich eine normale Jodlösung von $\frac{1}{10}$ Atom (= 12,688 Grm.) Jod im Litre bereitet und eine normale arsenigsaure Natronlösung von $\frac{1}{20}$ Atom = 4,95 Grm. (weil die arsenige Säure 2 Atom Sauerstoff aufnimmt, wird die Hälfte eines zehntel Atoms genommen) arseniger Säure mit 14,5 Grm. krystallisirtem kohlensaurem Natron, so müssten beide Lösungen eigentlich äquivalent sein, d. h. sich in gleichen Volumen genau sättigen. Als ich nun 10 CC. arsenigsaure Natronlösung mit Stärke versetzte, trat bei Zusatz von 7 CC. Jodlösung schon die blaue Farbe ein. Es war nämlich das Jod in Jodwasserstoffsäure übergegangen und hatte einen Theil der arsenigen Säure vom Natron verdrängt. Die freie arsenige Säure entfärbt aber die Jodstärke nicht, und es trat die Reaction deshalb früher ein, entsprechend

der vorhandenen Menge Natrons. Wurde nun kohlen-saures Natron zugesetzt, so verschwand die blaue Farbe sogleich wieder und trat erst bei 10 CC. Jodlösung wieder ein, konnte aber auch nun durch einen fernerer Zusatz von kohlen-saurem Natron nicht mehr weggenommen werden. Es ist deshalb die stark alkalische Lösung des arsenig-sauren Natrons ein vortreffliches Maass für freies Chlor, freies Jod, Chlorkalk und dergleichen, und hierin besteht das Eigenthümliche der arsenigen Säure, dass sie, neben ihrer hoch anzuschlagenden Unempfindlichkeit gegen atmosphärischen Sauerstoff, bis jetzt der einzige Körper ist, welcher in einer alkalischen Lösung diese Oxydationsfähigkeit besitzt und gleichbleibend behält. Alle die anderen chlorometrischen Mittel, wie Eisenoxydul, Zinnchlorür, schweflige Säure, sind sauer und entwickeln aus dem Chlorkalk immer Chlorgas, welches der Messung entgeht. Otto sagt bei dieser Gelegenheit (s. Ausführliches Lehrbuch der Chemie 2. Aufl., Bd. 3, S. 426): „nach jedem Eingiessen der Chlorkalkflüssigkeit in die Eisenvitriollösung zeigt sich der Geruch des Chlors, besonders wenn die Eisenvitriollösung stark angesäuert wurde.“ Dieser Umstand vermindert offenbar die Genauigkeit der Methode, weil er je nach dem sauren Zusande der Eisenvitriollösung verschieden stark eintritt. Er findet natürlich auch bei Anwendung des sauren Arsenikchlorürs statt, und ich muss in diesem Falle der Ansicht Otto's ganz beistimmen, dass der Eisenvitriol der giftigen arsenigen Säure vorzuziehen sei. Wird aber die arsenige Säure in alkalischer Lösung angewendet, so findet dieser Verlust von Chlorgas gar nicht statt, und es ist die Möglichkeit gegeben, mit Vermeidung der Betupfungsmethode die äusserst empfindliche Jodreaction in der Flüssigkeit selbst hervorzurufen. Um diesen Preis muss ich der arsenigen Säure wieder den Vorzug geben, der durch ihre Titreständigkeit wesentlich erhöht wird.

Es findet bei dieser Reaction ein ganz ähnlicher Kampf der Verwandtschaften statt, wie bei dem Verfahren von Bunsen. Dort zersetzte sich schweflige Säure mit Jodlösung in Schwefelsäure und Jodwasserstoff, und bei einem anderen Concentrationsgrade ging Jodwasserstoff mit Schwefelsäure rückwärts in freies Jod und schweflige Säure über. Ganz ebenso ist es hier. Arsenige Säure und Jod gehen bei Gegenwart von Alkalien in Arsensäure und Jodmetall oder Jodwasserstoff über, dagegen zersetzen sich freie Arsensäure und Jodmetall oder Jodwasserstoff in freies Jod und arsenige Säure. Ich habe dieserhalb die folgenden Versuche angestellt.

Arsensäure, durch Abdampfen von arseniger Säure mit Salz- und Salpetersäure dargestellt, kann aufs Schärfste auf einen Rückhalt von arseniger Säure geprüft werden, wenn man sie mit kohlen-saurem Natron übersättigt, mit Stärkelösung versetzt und eine Jodlösung hinzufügt. Der erste Tropfen Jodlösung muss die blaue Farbe der Stärke hervorbringen. Verschwindet die blaue Stelle beim Umschütteln, so ist arsenige Säure vorhanden und es muss eine neue Oxydation eingeleitet

werden. Eine Arseniksäure, welche dieser Bedingung entsprach und bei dem ersten Tropfen Jodlösung sich blau färbte, wurde in Wasser gelöst und etwas Jodkaliumlösung hinzugefügt. Nach wenigen Augenblicken färbte sich die Flüssigkeit braun von ausgeschiedenem Jod.

Wurde vorher Stärkelösung zugesetzt, so entstand bald eine tief blaue Farbe.

Sehr verdünnte Arseniksäure, mit Stärkelösung und Jodkalium versetzt, zeigte keine Zersetzung. Wurden aber einige Tropfen Schwefelsäure zugefügt, so trat sogleich die blaue Farbe der Jodstärke auf. Den letzten Fall könnte man vielleicht durch die Wirkung der Schwefelsäure auf Jodwasserstoff erklären wollen; bei dem ersten Falle, wo reine Arseniksäure vorhanden war, ist dies jedoch nicht zulässig. Die Arseniksäure scheidet aus Jodkalium Jodwasserstoff aus, und dies zersetzt sich mit freier Arseniksäure, wie die blaue Färbung aufs Bestimmteste nachweist. Damit also die gebildete Arseniksäure, wie bei Bunsen die Schwefelsäure, nicht zurückwärts zersetzt werden könne, oder mindestens das Fortschreiten der normalen Zersetzung auf einem gewissen Punkte hemmen könne, wird hier wie dort die Wirkung der freien Säure durch die Gegenwart des Alkalis vernichtet.

Die arsenige Säure kann nicht gegen saures chromsaures Kali angewendet werden; in alkalischer Lösung wird das saure chromsaure Kali nicht davon zersetzt und in saurer Lösung hebt die arsenige Säure die Farbe der Jodstärke nicht auf.

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.

Bei diesen Versuchen mit arsenigsaurem Natron direct Chlornatron, Chlorkalk und Chlorwasser zu titrieren, glaubte ich das Penot'sche Verfahren dadurch zu verbessern, dass ich dem in bestimmter Menge abgemessenen arsenigsauren Natron Jodkalium und Kleister zusetzte und nun die chlorhaltige Flüssigkeit aus der Bürette hinzugab. Ich bekam jedoch dicht hinter einander so widersprechende Resultate, dass sie mich in Verzweiflung setzten, weil ich den Grund davon nicht sogleich fand.

Die Reaction war ja in beiden Fällen dieselbe, nur in meinen Versuchen ungleich bequemer angewendet. Auf 10 CC. arsenigsauren Natrons gebrauchte ich dicht hinter einander von demselben Chlorwasser 17,8, dann 21 und 29,5 CC., bis die blaue Farbe eintrat; ebenso gebrauchte ich von einem frisch bereiteten Chlornatron 9,3, dann 9,5 und 10,5 CC.

Der Grund dieser Ungleichheit liegt in der localen Wirkung des Chlors und Chlorkalks auf die Stärke. Je nachdem man mehr oder weniger Stärke zugeibt, oder beim Zugießen des Chlors einmal mehr verdünnt hat, oder stärker schüttelt, fallen die Zahlen ungleich aus.

Schüttelt man wenig, so wird örtlich Stärke vom Chlor zersetzt, nachdem die an jener Stelle befindliche arsenige Säure bereits oxydirt ist.

Es folgt also einfach aus diesen Thatsachen, dass man eine chlorhaltige Flüssigkeit nicht zu einer stärkehaltigen bringen darf, um die Jodreaction in der Flüssigkeit hervorzubringen. Es ging mir auch dadurch ein Licht auf, warum Penot die mühsame Methode der Betupfung annimmt, während doch die Reaction in der Flüssigkeit so nahe lag. Bei Penot bleibt der Kleister auf dem Papier und kommt nicht mit dem Chlorzusatz in Berührung, bis die Flüssigkeit gemischt und also auch das Chlor gebunden ist. Es giebt also die Penot'sche Methode richtige Resultate, obgleich sie wegen der Betupfung noch lange nicht bequem ist.

Bringt man das Chlorwasser in Jodkalium, so wird eine äquivalente Menge Jod ausgeschieden. Diese kann man ganz ruhig zu einer stärkehaltigen Flüssigkeit setzen, weil freies Jod die Stärke nicht zersetzt. Man müsste also die Operation mit einer titrirten Jodlösung zu beendigen suchen, wie dies auch Bunsen thut.

Mit Benutzung aller dieser Thatsachen lässt sich die Chlorometrie auf ein sehr genaues und sehr einfaches Verfahren zurückführen. Sie unterscheidet sich von den Methoden von Bunsen und Streng wesentlich dadurch, dass sie mit alkalischen Flüssigkeiten arbeitet, während jene Methoden ganz richtig saure Flüssigkeiten anwenden, da die vielen von ihnen hineingezogenen Metalloxyde in alkalischen Flüssigkeiten nicht löslich sind.

Chlor und Jod, die zu sauren Flüssigkeiten keine Affinitäten besitzen, werden aus eben diesem Grunde besser in alkalischen behandelt.

Vierzigstes Capitel.

Bereitung der Maassflüssigkeiten.

a) Zehend-Normal arsenigsaure Natronlösung.

Wir haben zwei Flüssigkeiten, welche sich wechselseitig zersetzen, 1) arsenigsaure Natronlösung, 2) Jodlösung.

Beide könnten als Grundlage dieser Methode genommen werden, da beide aus leicht rein zu beschaffenden und abzuwägenden Körpern dargestellt werden. Bunsen hat die Jodlösung als Grundlage genom-

men, nachdem er den Jodgehalt durch eine Gewichtsanalyse oder durch Vergleich mit saurem chromsaurem Kali bestimmt hat. Die Lösung des Jods in Jodkalium ist allerdings sehr beständig, was Zersetzung angeht, aber durchaus nicht, was Verflüchtigung betrifft. Selbst die verdünnteste Jodlösung haucht Joddampf aus, und bei etwas höherer Temperatur sieht man den leeren Raum der Flasche mit einem lichtrothen Dampfe gefüllt. Büretten, welche mit Steinkugeln bedeckt über Nacht gefüllt standen, zeigten in den oberen Schichten der Flüssigkeit eine merkbar lichtere Farbe durch Verdunstung von Jod. Die kleine Menge Flüssigkeit, welche unter dem Quetschhahn in den Ausflussröhren bleibt, ist am folgenden Tage fast ganz entfärbt. Wenn man eine mit Jodlösung gefüllte Flasche öfter geöffnet hat, was beim Einfüllen der kleinen Mengen in Büretten häufig vorkommen muss, so wird der Inhalt immer schwächer von Gehalt, wie ich es bei dem Titrennehmen gegen arsenige Säure immer gefunden habe. Es bleibt alsdann nichts übrig, als durch eine neue Analyse mit saurem chromsaurem Kali den Werth der Jodlösung festzustellen. Flüchtigkeit ist die schlimmste Eigenschaft eines zum Urmaass bestimmten Körpers. Da wir in der arsenigen Säure einen sehr leicht rein zu beschaffenden pulverigen, nicht hygroskopischen und nicht flüchtigen Körper besitzen, so geben diese äusseren Bedingungen der arsenigen Säure den Vorzug vor dem Jod, welches flüchtig und viel leichter mit Wasser und Chlor verunreinigt sein kann. Ich habe deshalb die arsenige Säure als Grundlage der Methode gewählt. Die arsenige Säure muss vollkommen rein sein. Die schärfste Probe, die man damit vornehmen kann, ist ihre absolute Flüchtigkeit. Man bringt einen kleinen Theil derselben auf einen Platinspatel oder ein Blech und verflüchtigt denselben mit einer Weingeistflamme in dem sogenannten geschlossenen Arbeitsorte. Es bedarf kaum der Erwähnung, dass man die aufsteigenden weissen geruchlosen Dämpfe sorgfältig zu vermeiden habe. Hat man keinen geschlossenen Arbeitsort, worin bloss die Apparate und Hände des Chemikers eingehen, sein übriger Körper aber davor bleibt, so halte man Lampe und Spatel in einen Ofen oder gut ziehenden Heerdraum. Wenn die farblose arsenige Säure vollkommen verfliegt, so kann sie ohne Weiteres angewendet werden. Die natürliche Gestalt der aus den Gifthütten erhaltenen arsenigen Säure in den porzellanartigen milchweissen Stücken, die in der Mitte noch häufig Reste der glasigen Säure haben, giebt genügende Sicherheit, dass nicht etwa andere flüchtige Stoffe, wie Salmiak, Schwefel vorhanden seien. Nicht flüchtige Stoffe werden durch den Sublimationsversuch verrathen. Man kann denselben auch in einer Probirröhre oder in einem kleinen Kölbchen vornehmen, in welchem Falle man jedes Entweichen von Dämpfen leicht vermeiden kann. Endlich ist es auch nicht schwierig, durch Sublimation sich eine ganz zuverlässig reine Substanz zu verschaffen.

Von dieser geprüften arsenigen Säure zerreiße man sich eine grössere Menge in einem Porzellanmörser zu feinem Pulver und bewahre es

in einem sehr starken, weithalsigen Glase, damit man beim Wägen mit dem Löffel ins Glas kommen kann. Den Pfropf verbinde man mit starkem Papier, bezeichne das Glas mit grosser Schrift auf auffallend gefärbtem Papier und zum Ueberfluss noch mit einem in die Augen fallenden Zeichen, Totenkopf oder Kreuz, kurz man Sorge dafür, dass nicht durch Versäumniss von Vorsichtsmaassregeln, die in eines Jeden Gewalt liegen, eine Verwechslung möglich werde, welche sehr ernstliche Folgen haben könnte. Namentlich wird man das Glas nicht in einem offenen Repositorium stehen lassen, sondern unter Schloss bewahren.

Zur Darstellung der Normalflüssigkeit stellt man das geöffnete Glas eine Nacht unter eine Glasglocke mit Chlorcalcium und wägt dann auf einer genauen Wage auf einem Schiffchen von einer der Länge nach gesprengten Glasröhre die nöthige Menge ab.

Das Atomgewicht des Arsenikmetalls ist 75; dazu kommen 3 Atom Sauerstoff = 24, so dass das Atomgewicht der arsenigen Säure 99 ist; zu einer Zehend-Lösung würden also 9,9 Grm. genommen werden müssen. Da aber die arsenige Säure (AsO_3), um in Arseniksäure (AsO_5) überzugehen, 2 Atom Sauerstoff aufnimmt, so müssen wir, um eine solche Flüssigkeit zu erhalten, von der 1 Litre $\frac{1}{10}$ Atom Sauerstoff aufnimmt oder abgibt, die Hälfte der obigen Zahl nehmen, also 4,95 Grm.

Es ist dies, so lange das Atomgewicht nicht geändert wird, die unveränderliche Normalzahl der arsenigen Säure für Zehend-Normalflüssigkeit. Man wäge also 4,95 Grm. reiner trockener arseniger Säure ab, bringe sie ohne Verlust in eine kleine Kochflasche und giesse eine klare Lösung von chemisch reinem kohlensaurem Natron hinzu. Dieses Salz muss in jedem Falle auf seine Reinheit von schwefligsaurem oder unterschwefligsaurem Natron geprüft werden. Man fügt ihm Stärkelösung zu und dann einen Tropfen Jodlösung. Es muss sogleich eine blaue Farbe entstehen. Sollte das kohlensaure Natron dieser Bedingung nicht entsprechen, so möchte es Aufenthalt veranlassen, wenn man es erst reinigen wollte. Ich ziehe dann vor, das doppelt kohlen-saure Natron anzuwenden, welches diese Salze nicht enthalten kann. Reste von schwefelsaurem Natron oder Chlornatrium schaden nicht. Mit Stärke und Jodlösung wird es augenblicklich blau. Man gebe ungefähr 10 Grm. doppelt kohlen-saures Natron hinzu und erhitze, bis sich die arsenige Säure unter Aufbrausen zu einer ganz klaren Flüssigkeit gelöst hat.

Anfänglich schwimmt das Pulver in kugelförmigen Massen auf der Flüssigkeit, welche aber bald bei zunehmender Wärme verschwinden. Die klare Lösung giesst man in eine Litreflasche, welche schon etwas destillirtes Wasser enthält, spült reichlich die Kochflasche nach, füllt endlich unter Beobachtung der Normaltemperatur bis zur Marke am Halse der Flasche an und vermischt durch heftiges Schütteln.

Ich habe diese Flüssigkeit ganz unempfindlich gegen atmosphärischen Sauerstoff gefunden, während ihr Fresenius eine bisher nicht beobachtete grosse Oxydirbarkeit zuschreibt. Ich habe Normalflüssigkeiten mit derselben arsenigen Säure bereitet, von sehr ungleichem Alter untersucht und sie absolut gleich stark gefunden. Sie geben mit Silberlösung reine hellgelbe Niederschläge ohne eine Beimischung von Rothbraun, welches die Farbe des arseniksauren Silberoxyds ist, und gebrauchen alle gleichviel Jodlösung, sowohl die 18 Monat als die zwei Stunden alte Flüssigkeit. Nachdem ich meine desfallsigen Beobachtungen schon vor längerer Zeit festgestellt hatte, prüfte ich das Verhalten nach fernerem 3 Monaten noch einmal und fand es vollkommen ungeändert, so dass ich die gut bereitete arsenigsäure Natronlösung als eine vollkommen titreständige Flüssigkeit ansehe. Wenn man aber arsenigsäures Natron mit einer kleinen Menge schwefligsauren Natrons versetzt und in offenen Gefässen stehen lässt, so dauert es nicht lange, dass man auch Arseniksäure in der Flüssigkeit findet. Indem das schwefligsaure Natron sich oxydirt, steckt es auch die arsenige Säure mit der Oxydationsbewegung an. Von derselben Lösung, welche ich bereits 10 Monate ohne Titreveränderung aufbewahrt hatte, brachte ich eine kleine Menge in einen Kolben und fügte einige Krystalle schwefligsaures Natron hinzu. Nach 14 Tagen gab die Lösung mit Silberlösung einen rothbraunen Niederschlag und mit Magnesiamixtur den charakteristischen grobkörnigen krystallinischen Niederschlag des arseniksauren Bittererde-Ammoniaks in reichlicher Menge. Unterschweifligsaures Natron hatte mir in 14 Tagen diese Erscheinungen noch nicht gezeigt, trat aber später auch damit ein. Reine Arseniklösung wurde in einem offenen Gefässe acht Tage lang in einen geheizten Trockenschrank gestellt, hatte aber in dieser Zeit nicht die kleinste Menge von Arseniksäure gebildet. Man ersieht hieraus die Nothwendigkeit, ein chemisch reines kohlensaures Natron zur Lösung anzuwenden, wozu sich dann wieder das doppelt kohlen-saure Salz empfiehlt.

Es ist demnach die von mir vorgeschlagene Combination die einzige, welche mit zwei ganz unveränderlichen Flüssigkeiten versehen ist. Beim Gebrauche der Arseniklösung hat man zuerst zu prüfen, ob sie genug Alkali enthalte. Man versetzt sie mit Stärkelösung und titirt sie mit Jodlösung blau. Jetzt fügt man eine kleine Menge reine kohlen-saure Natronlösung oder doppelt kohlen-saures Natron in Pulver hinzu und beobachtet, ob die blaue Farbe noch einmal verschwindet. Geschieht es, so muss man, um sicher zu sein, bei jeder Analyse einen Zusatz von kohlen-saurem Natron geben. Man kann dies auch ein für allemal bei der Darstellung der Normalflüssigkeit thun.

b) Die Jodlösung.

Man kann die Jodlösung beliebig stark machen oder ihr einen ganz bestimmten Titre geben. Die Jodlösung von unbekanntem Gehalt wird mit arsenigsaurem Natron gemessen und ihre Volumina darauf zurückgeführt. Es wäre demnach an sich jede vorhandene Lösung des Jods in Jodkalium brauchbar. Um jedoch eine hohe Genauigkeit zu erreichen, ist es zweckmässig, der Jodlösung eine bedeutende Verdünnung zu geben. Nimmt man die Jodlösung so stark, wie die des arsenigsauren Natrons, so ist sie noch so concentrirt, dass ein Tropfen zu viel eine intensiv blaue Farbe erzeugt. Bei der grossen Empfindlichkeit der Stärkereaction gegen Jod können wir den Vortheil einer starken Verdünnung benutzen.

Man kann jedes Jod, auch feuchtes oder chlorhaltiges gebrauchen, da die Stärke der Lösung nach einem Versuche bestimmt wird und das Chlor von dem Jodkalium gebunden wird. Es ist jedoch sehr zweckmässig, sich eines reinen trockenen Jods zu bedienen, wie man es auch im Handel haben kann, um sich durch eine einzige Wägung eine immer gleich starke Lösung bereiten zu können.

Das Atomgewicht des Jods ist 126,88, und es würden zu einer Zehend-Lösung 12,688 Grm. Jod abzuwägen und mit Jodkalium zu 1 Litre zu lösen sein. Diese Flüssigkeit ist noch so stark gefärbt, dass man bei Büretten von 15 — 16 Millimeter Dicke kaum mehr hindurchsehen kann, um den hohlen Spiegel der Flüssigkeit ablesen zu können; sie ist aber noch nicht tief genug gefärbt, um den dünnen und geraden Rand derselben am Glase ablesen zu können. Ich ziehe deshalb vor, den zehnten Theil dieser Menge oder 1,269 Grm. Jod abzuwägen, und diesen zu einem Litre zu verdünnen. Besitzt man eine grössere Flasche, etwa zu 5 Litre, und gebraucht man diese Flüssigkeit häufig, wie in chemischen Laboratorien, oder in Fabriken, welche gerade damit zu thun haben, so kann man sich bei der grossen Haltbarkeit dieser Flüssigkeit grössere Mengen mit einer Wägung machen und 6,344 Grm. Jod zu 5 Litre, oder 12,688 Grm. Jod zu 10 Litre auflösen.

Die mit reinem Jod so bereitete Flüssigkeit ist Hundert Normal, d. h. sie enthält in einem Litre $\frac{1}{100}$ Atom in Grammen, und man könnte direct alle Analysen darnach berechnen. Um jedoch nicht die Zahl der Systeme und Tabellen überflüssig zu vermehren, ist es vorzuziehen, die verbrauchten CC. sogleich auf arsenigsaures Natron zu reduciren, indem man das Komma um eine Stelle zur Linken rückt.

Jede Jodlösung muss auf die Zehend Normallösung des arsenigsauren Natrons gestellt werden. Man lässt aus derselben Bürette, die zum Messen dieser Lösung dient, 5 oder 10 CC. ausfliessen, versetzt sie mit frisch bereiteter Stärkelösung und etwas doppelt kohlensaurem Natron

und titirt sie mit der Jodlösung blau. Trifft dies genau zu, dass von der Jodlösung zehnmal so viel Cubikcentimeter als von der des arsenigsauren Natrons gebraucht wurden, so ist die Jodlösung genau Hundertnormal, und man zählt ihre Cubikcentimeter nach arsenigsaurem Natron, wenn man sie durch 10 dividirt. Trifft es nicht genau zu, so hilft man sich durch Anfertigung eines Täfelchens, welches nur so lange brauchbar ist, als man von derselben Flüssigkeit oder von einer von demselben Jod in gleicher Art bereiteten Vorrath hat.

In einem speciellen Falle wurde so verfahren:

1,27 Grm. Jod wurden zu 1 Litre gelöst und in eine lange Bürette eingefüllt.

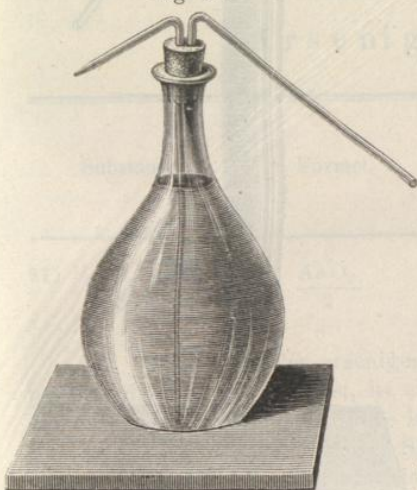
5 CC. arsenigsaures Natron erforderten

1) 50,6 CC. Jodlösung,

2) 50,6 „ „

demnach ist 1 CC. Jodlösung = $\frac{5}{50,6} = 0,09881$ CC. arsenigsaure Natronlösung, und es entsteht das Täfelchen:

Fig. 97.



Jodlösung.

CC. Jodlösung.	CC. Arseniklösung.
1	0,09881
2	0,19762
3	0,29643
4	0,39524
5	0,49405
6	0,59286
7	0,69167
8	0,79048
9	0,88929

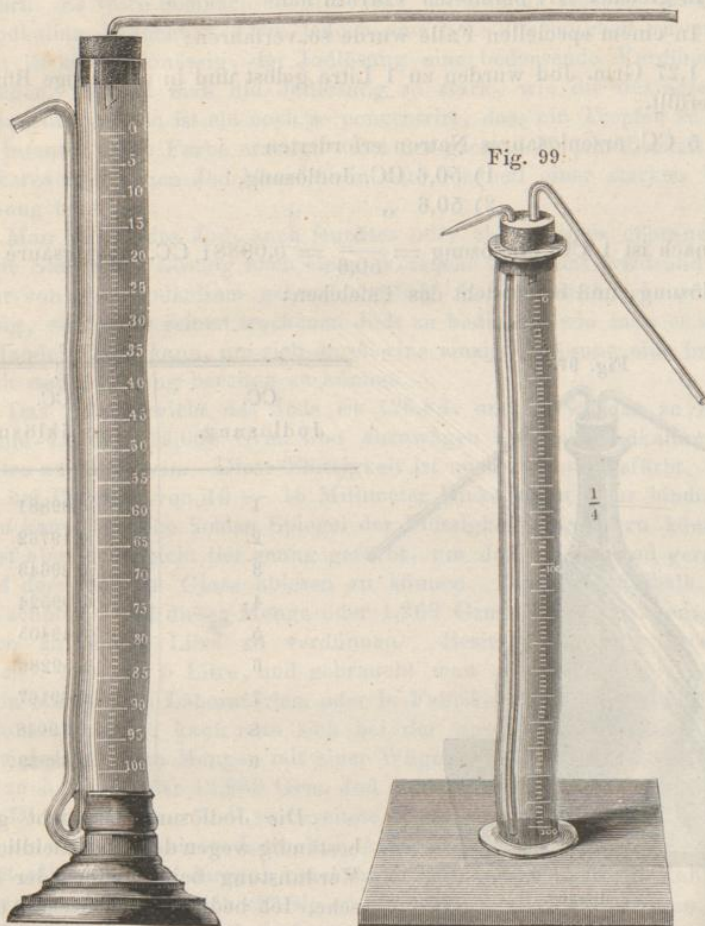
Die Jodlösung ist nicht ganz beständig wegen der unvermeidlichen Verdunstung beim Oeffnen der Flasche. Ich bediene mich deshalb auch

zur Aufbewahrung der Jodlösung einer Blaseflasche, wie sie bei Chalméon beschrieben wurde (Fig. 97). Diese Flasche wird niemals geöffnet, als wenn sie von Neuem gefüllt werden soll.

Die Jodlösung kann aus Quetschhahnbüretten ausfliessen gelassen werden. Allein mit der Zeit werden die vulcanisirten Kautschukröhren steif, wahrscheinlich indem sich Jodschwefel in der Substanz des Kaut-

schuks bildet. Sie gehen dann beim Oeffnen des Hahns nicht mehr aus einander. Mit einigem Nutzen, jedoch nicht für alle Zeit, habe ich die Kautschukröhren inwendig mit Talg ausgestrichen oder mit der Auflösung von Guttapercha in Chloroform befeuchtet und trocken gelassen. Ich bediene mich deshalb auch zur Jodlösung der mit Blaserohr versehenen Stehbüretten, die ebenfalls nur beim Füllen geöffnet werden.

Fig. 98.



Stehbüretten zur Jodlösung.

Wenn man eine sehr verdünnte Jodlösung anwendet, so muss man sich einer ziemlich geräumigen Bürette bedienen, um nicht so oft nachfüllen zu müssen.

c) Das Jodkaliumstärkepapier.

Bei allen Destillationsanalysen muss man vor dem Zusatz von Stärkelösung sicher sein, dass arsenigsaures Natron im Ueberschuss vorhanden ist. Man findet dies, indem man mit der Flüssigkeit ein Papier betupft, welches mit einem Gemenge von Stärkekleister und Jodkalium bestrichen und getrocknet ist. Das dazu verwendete Papier darf keine Chlorbleiche haben, in welchem Falle es beim Trocknen von selbst blau wird. Penot hatte unrichtiger Weise ein mit Jod und kohlensaurem Natron bereitetes Stärkepapier empfohlen, was aber, da es jodigsaures Natron enthält, auch die Eigenschaft hat, mit reinen Säuren blaue Flecke zu geben. Es ist gar kein Grund vorhanden, das überall vorrätliche und allein richtige Jodkalium durch ein besonderes Präparat, was noch dazu unpassende Nebeneigenschaften hat, zu ersetzen. Man kann das Jodkaliumstärkepapier auch entbehren, wenn man ex tempore etwas Stärkelösung mit einigen Tropfen Jodkaliumlösung auf einem Porzellanteller mit dem Finger verstreicht.

Einundvierzigstes Capitel.

Arsenige Säure.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Arsen-Lös. = 1 Proc. Substanz.	1 CC. Arseniklösung ist gleich
91) $\frac{1}{2}$ At. arsenige Säure	$\frac{\text{As O}_3}{2}$	49,5	0,495 Grm.	0,00495 Grm.

Die Bestimmung der arsenigen Säure mit Jodlösung, die nach reiner arseniger Säure titrirt ist, ist ein Messen mit sich selbst. Das Maass der unbekannten arsenigen Säure ist die bekannte reine. Der einfachste Fall ist jener, wo schon arsenige Säure vorhanden ist, sei es im reinen oder gebundenen Zustande. Ist sie in alkalischer Lösung, welche allerdings keine andere gegen Jodlösung empfindliche Salze, wie schwefligsaure oder unterschwefligsaure enthalten darf, wovon man sich durch die bekannten Reactionen *) überzeugen muss, so misst man dieselbe mit

*) Erwärmen mit Salzsäure oder Schwefelsäure: Riechen nach schwefliger Säure zeigt diese an, Riechen darnach und trüb werden von ausgeschiedenem Schwefel zeigt unterschweflige Säure an.

einer Pipette ab, versetzt sie mit Stärkelösung und etwas doppelt kohlen-
saurem Natron, und titirt mit Jodlösung blau. Die verbrauchten CC.

Jodlösung werden auf $\frac{N}{10}$ arsenigsaure Natronlösung reducirt, und deren
Gehalt an arseniger Säure ist aus ihrer Bereitung bekannt.

Ist die arsenige Säure nicht in Lösung, so wird sie durch Kochen
mit doppelt kohlen- saurem Natron gelöst, mit Stärkelösung versetzt und
mit Jodlösung blau titirt. Die Berechnung ist dieselbe.

Es wurde 0,1 Grm. arsenige Säure, von derselben, welche zur Dar-
stellung der Normallösung dient, abgewogen, in doppelt kohlen- saurem
Natron durch Kochen gelöst und mit Stärke- und Jodlösung gemessen.
Es wurden 202 CC Jodlösung (Titre: 10 CC. ars. Natron = 99,6 CC.

Jodlösung; also 1 CC. Jodlösung = $\frac{10}{99,6} = 0,1004$ CC. ars. Natron
gebraucht. Die 202 CC. Jodlösung sind = 20,28 CC. arseniksaure Na-
tronlösung, und diese mit 0,00495 multiplicirt geben 0,1003 Grm. arse-
nige Säure statt 1 Grm.

0,1 Grm. derselben arsenigen Säure, am folgenden Tage in glei-
cher Art geprüft, brauchten ebenfalls 202 CC., geben also auch 0,1003
Grm. arsenige Säure.

Es wurde nun zunächst dies Verfahren zur Bestimmung der arseni-
gen Säure in dem käuflichen Realgar, Auripigment und weissen Arsenik
angewendet.

Wenn man rothes Realgar mit einfachem oder doppelt kohlen- saurem
Natron kocht, so bildet sich immer eine gewisse Menge arsenigschwe-
feliges Schwefelnatrium. Die filtrirte Flüssigkeit giebt mit Essigsäure
übersättigt einen gelben Niederschlag von Schwefelarsenik. Man konnte
nun so verfahren, dass man das Realgar mit kohlen- saurem Natron
kochte, dann nach dem Verdünnen und Erkalten mit überschüssiger Es-
sigsäure fällte und das Filtrat, mit kohlen- saurem Natron übersättigt, mit
Jodlösung austitirte.

0,2 Grm. Realgar wurden so behandelt und die arsenige Säure an
Natron gebunden, mit Jodlösung bestimmt. Es wurden 24 CC. Jodlö-
sung (Titre: 10 CC. arsenigs. Natron = 101 CC. Jodlösung) gebraucht.
Die 24 CC. Jodlösung sind = 2,376 CC. arsenigsaures Natron, und
diese, mit 0,00495 multiplicirt, geben 0,01176 Grm. arsenige Säure.

Dies Realgar enthielt also $\frac{0,01176 \cdot 100}{0,2}$ oder 5,88 Proc. arsenige
Säure.

Es zeigte sich, dass die mit essigsaurem Natron versetzte arsenige
Säure ebenso viel Jodlösung gebrauchte, als die mit kohlen- saurem Na-
tron übersättigte. In der That ist dies auch einleuchtend, weil die gebil-
dete Arseniksäure an das Natron des essigsauren Natrons treten kann und
Essigsäure in Freiheit setzt, welche ihrerseits die Arseniksäure nicht
blosslegen kann. Es ist demnach ein Gemenge von arseniger Säure mit

essigsaurom Natron ebenso wie arsenigsaures Natron zu betrachten. Es bot sich deshalb das essigsaure Natron. als ein sehr zweckmässiges Lösungsmittel für die arsenige Säure dar, wenn diese mit Schwefelverbindungen des Arsens gemengt ist. In der That lösen die essigsauren Alkalien im Kochen die arsenige Säure geradeso wie kohlessaure Alkalien auf, während sie die Schwefelverbindungen nicht angreifen,

0,2 Grm. Realgar wurde mit essigsaurom Natron, welches mit Stärkelösung versetzt, durch Jodlösung sogleich blau gefärbt wurde, gekocht, die Lösung mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt, zu 300 CC. verdünnt und davon abfiltrirt. 100 CC. des Filtrats erforderten 8,2 CC. Jodlösung, im Ganzen also 24,6 CC. Jodlösung vom letzten Titre. Diese 24,6 CC. sind demnach gleich 2,435 CC. Arseniklösung, und diese mit 0,00495 multiplicirt, geben 0,012053 Grm. = 6,026 Proc. arsenige Säure.

Auripigment. Lichtgelbe Massen, wie sie im Handel vorkommen, stellten sich als fast reine arsenige Säure heraus.

0,2 Grm., mit doppelt kohlessaurem Natron gekocht, lösten sich ganz auf. Mit Essigsäure übersättigt, gab die Lösung keinen Niederschlag. Sie wurde zu 300 CC. verdünnt, 50 CC. herauspipettirt und mit Jodlösung von letzten Titre gemessen. Es wurden 64 CC. gebraucht; noch einmal 50 CC. gebrauchten 64 CC.; 25 CC. gebrauchten 32 CC. Es würden also im Ganzen 6 mal 64 = 384 CC. Jodlösung gebraucht worden sein. Diese berechnen sich zu 38 CC. Arseniklösung, und diese, mit 0,00495 multiplicirt, geben 0,188 Grm. oder 94 Procent arsenige Säure.

Zum Vergleich wurden 0,2 Grm. Auripigment mit essigsaurom Natron gekocht, zu 300 CC. verdünnt und davon 50 CC. abgemessen. Sie forderten jedesmal 66 CC. Jodlösung, im Ganzen also 6 mal 66 = 396 CC. Jodlösung = 39,2 CC. Arseniklösung = 0,194 Grm. oder 97 Proc. arsenige Säure. Es gab hier die Methode mit essigsaurom Natron ebenfalls etwas mehr als jene mit kohlessaurem Natron.

Dasselbe zeigte sich auch mit reiner arseniger Säure. 0,2 Grm. derselben bestimmten sich, als sie in essigsaurom Natron gelöst wurden, in zwei Versuchen zu 0,208 und 0,205 Grm. statt 0,200 Grm. arseniger Säure. So lange man die Normalarseniklösung mit kohlessaurem Natron bereitet, möchte auch bei den Analysen die Anwendung dieses Salzes dem essigsauren vorzuziehen sein.

Da Arsenik bei Analysen fast immer als Schwefelarsenik ausgeschieden wird, und dieses nicht direct gewogen werden kann, sondern entweder durch eine Analyse auf seinen Schwefelgehalt untersucht wird, oder nach vollständiger Oxydation als arseniksaure Ammoniak-Bittererde zur Wägung kommt, so wäre ein Verfahren sehr wünschenswerth, den Schwefelarsenik durch eine einfache Maassanalyse zu bestimmen. Ich habe mehrere Methoden versucht, aber noch nicht die richtigen Resultate erhalten.

Man kann den Schwefelarsenik in Ammoniak lösen, durch Verdunsten in einer Porzellanschale getrennt vom Filtrum wieder gewinnen. Mit verdünnter Salpetersäure behandelt, wird dieser Niederschlag zwar in weissen Schwefel verwandelt, allein ein Theil Arsenik ist dann auch in Arseniksäure übergegangen. Diese mit schwefliger Säure zu reduciren gab mir keine Resultate, wie ich sie voraus wusste und erhalten musste, wenn die Analyse richtig sein sollte.

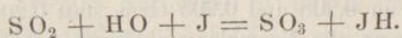
Ich fällte auch die ammoniakalische Lösung des Schwefelarseniks mit salpetersaurem Silber, den Rest des Silbers mit Salzsäure, übersättigte nach dem Filtriren mit kohlensaurem Natron und bestimmte mit Jodlösung. Ich erhielt bedeutend zu wenig. Ich muss deshalb diesen Punkt einer ferneren Untersuchung überlassen.

Zweiundvierzigstes Capitel.

Schweflige Säure.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	1 CC. Arseniklösung ist gleich
86) Schweflige Säure	SO ₂	32	0,0032

Die Bestimmung der schwefligen Säure ist mit besonderen Umständen verknüpft, welche eine genaue Beachtung erfordern. Die schweflige Säure wird durch Jodlösung in Schwefelsäure verwandelt, während das Jod durch den Wasserstoff des zersetzten Wassers in Jodwasserstoff übergeht:



Diese Zersetzung findet aber nur dann vollkommen statt, wenn die schweflige Säure sehr verdünnt ist, da andererseits Schwefelsäure und Jodwasserstoff im concentrirteren Zustande in schweflige Säure, Jod und Wasser zerfallen. Man bedient sich zu dieser Analyse der Jodlösung, deren Gehalt durch Titrestellung mit arsenigsaurem Natron genau bekannt ist. Die schweflige Säure wird mit ausgekochtem und verschlossenen erkaltetem Wasser verdünnt, mit frisch bereiteter Stärkelösung versetzt und nun Jodlösung hinzugegeben, bis die blaue Farbe eintritt. Die verbrauchten CC. Jodlösung werden auf zehendnormal arsenigsaure Natronlösung reducirt und diese Zahl von Cubikcentimetern mit 0,0032

multiplieirt, um die schweflige Säure in Grammen zu erhalten. Uebrigens ist der Fehler, welchen man begeht, wenn man concentrirte schweflige Säure direct mit Jodlösung abmisst, nicht sehr gross. Er findet sich, wenn man nach Eintreten der blauen Farbe einige Tropfen kohlen-saure Natronlösung, und dann noch ferner bis zum Bleiben der blauen Farbe Jodlösung zusetzt. Durch die Sättigung der gebildeten Schwefelsäure mit Natron wird der Streit der Affinitäten zwischen Jodwasserstoff und Schwefelsäure beseitigt, und die Zersetzung schreitet bis zu Ende vorwärts.

5 CC. starker schwefliger Säure wurden ohne Verdünnung mit Stärkelösung versetzt und mit einer Jodlösung gemessen, von welcher 10 CC. = 4,95 CC. zehendnormaler arsenigsaurer Natronlösung waren. Es wurden 11,6 CC. Jodlösung verbraucht. Nun wurden einige Tropfen kohlen-saure Natronlösung zugegeben, wodurch die blaue Farbe verschwand und erst bei 11,7 CC. Jodlösung bleibend wurde. Ein zweiter Versuch gab 11,7 CC. Jodlösung, wie der erste. Diese 11,7 CC. Jodlösung auf zehendnormal reducirt $\left(\times \frac{4,95}{10}\right)$ geben 5,79 CC., und diese, mit 0,0032 multiplicirt, geben 0,0185328 Grm. schwefliger Säure = 0,37065 Procent.

Man kann bei dieser Bestimmung grosse Fehler begehen, wenn man mit lufthaltigem Wasser verdünnt. Es wird dann ein Theil schwefliger Säure oxydirt, und man braucht, ganz gegen die Voraussicht, weniger Jodlösung als bei der unverdünnten Säure. So gebrauchten 5 CC. der obigen schwefligen Säure vorher mit 346 CC. Brunnenwasser verdünnt 6,7 CC. Jodlösung, und mit 400 CC. Brunnenwasser nur 6,2 CC. Jodlösung. Die grössten Fehler begeht man, wenn man mit lufthaltigem Wasser verdünnt und mit kohlen-saurem Natron versetzt und erst dann misst. Das schwefligsaure Natron zieht den Sauerstoff noch begieriger an, als die freie schweflige Säure.

5 CC. derselben SO_2 , mit 400 CC. Brunnenwasser verdünnt, unter Zusatz von etwas kohlen-saurem Natron gebrauchten gar nur 0,8 CC. Jodlösung, bis zum Eintritt der blauen Farbe. Bei dieser Verdünnung wird, wenn vorher kein kohlen-saures Natron zugesetzt war, durch Zusatz desselben die blaue Farbe kaum mehr weggenommen, oder erscheint mindestens beim kleinsten Zusatz der Jodlösung dauernd wieder. Wiederholt man den Versuch unter ganz gleichen Verhältnissen mehremale, so erhält man sehr abweichende Resultate, indem die Schnelligkeit des Einfließens, der Luftzutritt beim Schütteln immer Abweichungen hervorrufen.

Die löslichen schwefligsauren Salze werden in wenig ausgekochtem Wasser gelöst, mit Stärke und mit Jodlösung blau titrirt. Am Ende prüft man, ob ein Zusatz von kohlen-saurem Natron die Farbe noch einmal wegnimmt, in welchem Falle man sie durch einen fernerer Zusatz von Jodlösung wieder hervorrufen und erst jetzt abliest. Da die schwefligsauren

Salze so sehr schwierig rein dargestellt werden können, so eignen sie sich nicht zu Controlanalysen.

Statt des einfach kohlensauren Natrons bediene ich mich noch lieber des doppelt kohlensauren. Dasselbe kann kein unterschwefligsaures oder reines Natron enthalten. Von dem gepulverten Salze, wie es zu Brausepulver verwendet wird, werfe ich eine kleine Messerspitze voll in das Glas, ehe ich die schweflige Säure hinzubringe. Es entsteht dadurch kein bemerkbares Brausen, wohl aber dann, wenn man die schweflige Säure erst mit Jodlösung in Schwefelsäure verwandelt und jetzt erst das doppelt kohlensaure Natron zusetzt.

Eine vorhandene schweflige Säure sollte auf ihren Gehalt untersucht werden.

10 CC. derselben, in doppelt kohlensaures Natron einfließen gelassen, erforderten:

- 1) 60 CC. Jodlösung (1 CC. = 0,09881 CC. arsenigs. Natron)
- 2) 60,4 „ „
- 3) 60,5 „ „

Darnach entspricht:

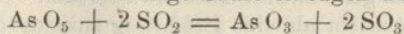
- 1) 5,9286 CC. ars. Natr. = 0,01897 Grm. = 0,1897 Proc. SO_2
- 2) 5,9681 „ „ „ = 0,01909 „ = 0,1909 „ „
- 3) 5,9780 „ „ „ = 0,01912 „ = 0,1912 „ „

Am folgenden Tage gebrauchte dieselbe schweflige Säure auf 10 CC. 59,5 CC. Jodlösung = 5,88 CC. arsen. Natron 0,01881 Grm. = 0,1881 Procent SO_2 .

Eine äusserst verdünnte schweflige Säure gebrauchte auf 100 CC. 300 Jodlösung. Diese sind gleich 0,29643 CC. arsen. Natron und diese, mit 0,0032 multiplicirt, geben 0,000948 Grm. oder Procent schweflige Säure, da 100 CC. gemessen wurden.

Eine Verdünnung der schwefligen Säure im Sinne der Bunsen'schen Analyse ist bei der Sättigung mit doppelt kohlensaurem Natron nicht nothwendig; wohl aber, um eine schöne Stärkereaction zu erhalten. Ist die Flüssigkeit zu concentrirt, so erscheint die Stärkereaction violett roth. Bei einer gewissen Verdünnung der Flüssigkeit ist die Färbung rein blau, wie Indigolösung. Diese Verdünnung wird von selbst erlangt, wenn man sich der Hundertnormal-Jodlösung bedient. Um auch diese Analyse zwischen denselben Körper zu beendigen, kann man die schweflige Säure in ihr Aequivalent arsenige Säure verwandeln. Man muss sich dazu einer Arseniksäure bedienen, welche keine Spur arseniger Säure enthält. Man findet dies, wenn man sie mit kohlensaurem Natron sättigt, mit Stärkelösung versetzt und Jodlösung zusetzt. Der erste Tropfen muss blau färben. Verschwindet die blaue Farbe, so ist noch arsenige Säure vorhanden. Man bringt die Lösung von Arseniksäure in ein starkes Glas, pipettirt die schweflige Säure hinzu, mit der Beachtung, dass nicht zu viel leerer Raum in der Flasche bleibe, verschliesst dicht mit Verbindung des Stopfens, und stellt die Flasche einige Stunden lang

an einen mildwarmen Platz. Nach Eröffnung muss aller Geruch nach schwefliger Säure verschwunden sein, und es ist an die Stelle der schwefligen Säure ein Aequivalent arseniger Säure getreten. Man sättigt mit kohlsaurem Natron und bestimmt die arsenige Säure mit Stärkelösung und Jod. 2 Atom schweflige Säure erzeugen 1 At. arsenige Säure.



also 1 CC. Arseniklösung = 0,0032 Grm. S O₂.

Dreiundvierzigstes Capitel.

Schwefelwasserstoff.

(Sulphydrometrie.)

1) Direct mit Jod.

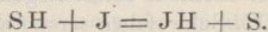
1 CC. Zehend arsenigsaures Natron = 0,0017 Grm. Schwefelwasserstoff.

2) Durch Fällung von Schwefelarsenik.

1 CC. Zehend arsenigsaures Natron = 0,00255 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 Titre 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 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 Mengung von freiem Jod mit Wasser wird bekanntlich durch Schwefelwasserstoffgas in Jodwasserstoffsäure unter Schwefelabsatz verwandelt, ohne dass sich dabei Schwefelsäure erzeugt. Wird indessen jene Mengung 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

*) Poggendorf Annalen. Bd. 47, S. 163.

schwefligen Säure, wo sich Schwefelsäure bilden und der Conflict von Jodwasserstoff mit Schwefelsäure eintreten muss. Bunsen sagt in seinen mehrfach gerühmten Aufsätze *), 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.

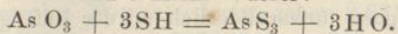
Ein andermal wurden auf 20 CC. desselben Wassers allein 8,8 CC., nach starker Verdünnung 9,4, nach Zusatz von doppelt kohlensaurem Natron 9,8 CC. Jodlösung gebraucht. Diese Differenzen deuten an, dass die Zersetzung nicht immer genau in derselben Weise verlaufe und dass möglicherweise Fehler in der Methode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

Unter der gewöhnlichen Annahme der regelmässigen Zersetzung werden die verbrauchten CC. Jodlösung auf arsenigsaures Natron reducirt und dann mit 0,0017 multiplicirt. Eine Controle der Methode kann durch Hinzuziehung einer andern unzweifelhaft feststehenden Zersetzung

*) Annalen der Chem. und Pharm. Bd. 86, S. 278.

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.

1 At. arsenige Säure und 3 At. Schwefelwasserstoff zersetzen sich in 1 At. Schwefelarsenik und 3 Atom Wasser:



Diese Zersetzung ist so bestimmt, dass sie sogar zur Gewichtsanalyse angewendet wird. Das Schwefelarsenik ist das Aequivalent von 3 Atom 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 Zehendnormal 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 der 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 zweiten 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 Litre 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. Titre: 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 arsenigs. Natron nach dem vorstehenden Titre, 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 arsenigs. Natron reducirt geben 2,8311 CC., und diese mit 0,00255 multiplicirt geben 0,007219 Grm. SH, also in 20 CC. zum Vergleich mit obigem Resultat, 0,003609 Grm. SH.

Zum Vergleich wurden 20 CC. Schwefelwasserstoffwasser direct mit Jodlösung blau titirt und davon gebraucht

1) unverdünnt 6,8 CC. Jodlösung,

2) verdünnt 8,6 „ „

3) verdünnt und mit dop-
pelt kohlen. Natron 8,7 „ „

Diese drei abweichenden Zahlen berechnen sich zu

1) 1,766 CC. Arsen. = 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.

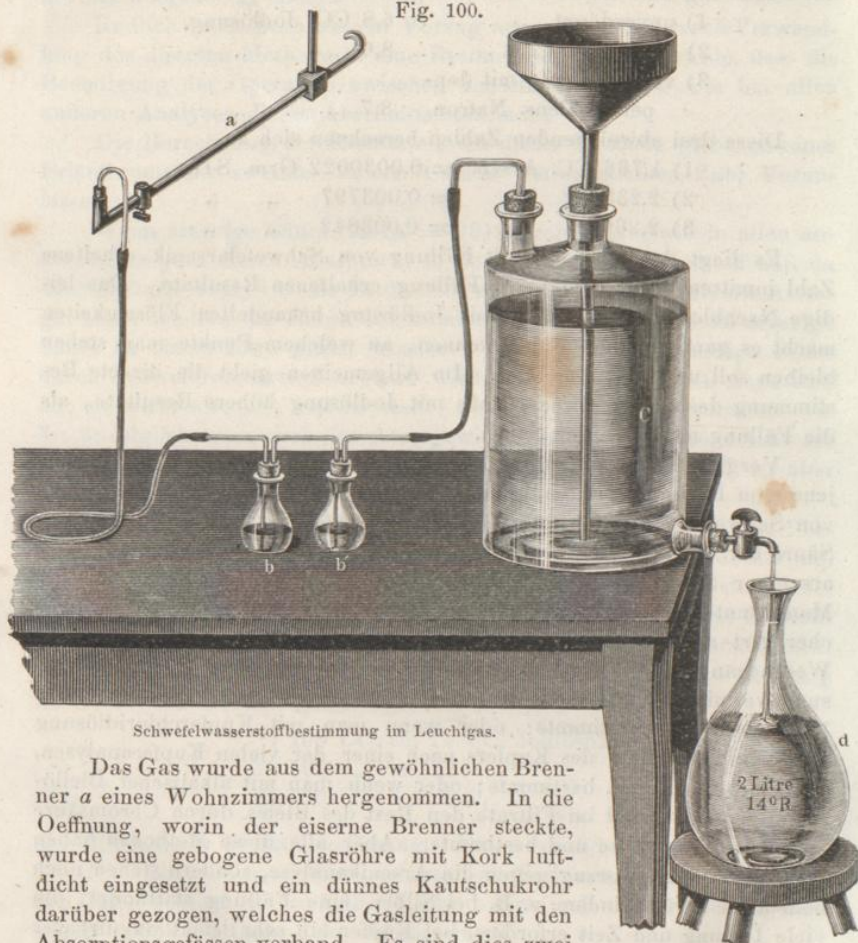
Vergleichen wir den inneren Werth beider Methoden, so beruht jene von Dupasquier auf einer Voraussetzung; jene durch Fällung von Schwefelarsenik beruht auf einer Gewichtsanalyse, da die arsenige Säure der Normalflüssigkeit abgewogen ist, und jede Bestimmung von arseniger Säure auf dieselbe Gewichtsbestimmung zurückführbar ist. Man könnte noch mehrere ähnliche Analysen ausdenken, welche in gleicher Art auf eine Gewichtsanalyse gegründet wären. Beispielsweise: Wenn man das Schwefelwasserstoffwasser mit Zehend-Normal-Silberlösung vermischte, und im Filtrat das nicht gefällte Silber durch titrirte Kochsalzlösung bestimmte; oder wenn man mit Kupferchloridlösung fällte, und den Rest des Kupfers nach einer der vielen Kupferanalysen, z. B. mit Jodkalium, bestimmte; oder wenn man mit alkalischer Bleilösung absorbirte, und im Filtrate den Rest des Bleies durch Chromsäure oder Kleesäure fällte und bestimmte. Aber alle diese Methoden haben nicht nur keinen Vorzug gegen die Arsenikanalyse, sondern stehen noch bedeutend zurück, indem, z. B. bei Silber, eine Fällung stattfindet, die viele Uebung und Zeit erfordert, bei Kupfer ein sehr leicht oxydirbarer Niederschlag gebildet wird, bei Blei die Empfindlichkeit gegen atmosphärische Kohlensäure und eine Auswaschung hinzukommt. Es dürfte

demnach die empfohlene Schwefelwasserstoff-Bestimmung als ein Fortschritt in der Sulfohydrometrie betrachtet werden können.

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 Alkali absorbiren lassen und nachher die Arseniklösung hinzufügen.

Um den Schwefelwasserstoffgehalt des gewöhnlichen Leuchtgas quantitativ nach dieser Methode zu bestimmen, wurde der nebengezeichnete Apparat (Fig. 100) und das zu beschreibende Verfahren angewendet.

Fig. 100.



Schwefelwasserstoffbestimmung im Leuchtgas.

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

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 Litreflaschen (*d*) gemessene Menge des ausfliessenden Wassers zeigt den cubischen Raum des durch die Aetznatronlauge 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 aus der Flasche fallen. Nachdem man 3 bis 4 Litre Wasser hat ausfliessen gelassen, unterbricht man die Operation und geht an die Bestimmung.

Man öffnet zuerst die letzte Flasche *b'*, lässt 5 CC. normalarsenigsaure 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 meisten Fällen ein merkbares 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 füllt 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.

Durch den eben beschriebenen Apparat wurden 6 Litre Wasser ausfliessen gelassen und es waren also 6 Litre 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 kohlen saurem Natron übersättigten Filtrat die noch vorhandene arsenige Säure mit Jodlösung (Titre: 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 Litre gemeinem Steinkohlengas. 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.

Vierundvierzigstes Capitel.

Z i n n.

Namen.	Formel.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Arsen. Lös. = 1%.	1 CC. Arsen. Lös.
81) Zinn	Sn	0,6518 Grm.	0,006518 Grm.
92) Zinnchlorür Salmiak	$\text{Sn Cl} + \text{NH}_4\text{Cl}$ + H ₂ O.	1,79 Grm.	0,0179 Grm.

Das Zinn lässt sich im Zustande des Oxyduls oder Chlorürs mit Jodlösung ebenso wie mit Chromlösung bestimmen, und es treten dabei auch dieselben Unregelmässigkeiten ein, wie bei der Chromanalyse.

Bestimmt man gewogene Mengen chemisch reiner Stoffe, so kommt man bei Anwendung des gewöhnlichen Atomgewichts niemals zu einer ausreichenden Gewichtszahl, sondern man bemerkt ein Deficit. Bei der

Chromanalyse hat uns dies dazu geführt, statt des wirklichen Atomgewichts eine empirische Zahl, die durch sorgfältig angestellte Versuche ermittelt wird, anzuwenden, wie dies auch schon Penny und Streng bei diesem Körper gethan haben. Da man immer zu wenig erhält, also eine zu kleine Menge Jodlösung resp. Chromlösung zur Erzeugung der blauen Jodstärke angewandt hat, so führt dies zu der Ansicht, dass die Farbe der Jodstärke bereits eintritt, ehe alles Zinnchlorür oxydirt ist. Hätte mir die Bestimmung mit Jodlösung richtigere Resultate als mit der Chromlösung gegeben, so würde ich kein Bedenken getragen haben, die Jodlösung zur Zinnanalyse ausschliesslich zu empfehlen. Wie jetzt die Sache steht, ist es nur eine Parallelanalyse, und man könnte die Chromlösung entbehren, da man die Jodlösung behufs der meisten anderen Oxydationsanalysen ohnehin vorrätig hat und mit der unveränderlichen Arseniklösung schnell ihren Werth feststellen kann.

Zur Prüfung der Methode wurden folgende Versuche angestellt.

0,116 Grm. chemisch reines Zinn, mit Platinschnitzeln in einer Glasröhre in starker Salzsäure gelöst, erforderten zur blauen Farbe 46,5 CC. Jodlösung (Titre: 10 CC. Arseniklösung = 26 CC. Jodlösung). Diese 46,5 CC. Jodlösung berechnen sich zu 17,8846 CC. Arseniklösung. Multiplicirt man diese Zahl mit 0,005882, als dem 10000 sten Theil des Zinnatoms, so erhält man **0,10519 Grm.** Zinn statt 0,116 Grm.

0,136 Grm. Zinn in derselben Art behandelt erforderten 54 CC. Jodlösung = 20,7692 CC. Arseniklösung und diese mit 0,005882 multiplicirt geben **0,12216 Grm.** Zinn statt 0,136 Grm.

In beiden Fällen, denen sich noch andere ganz ähnliche anschlossen, fehlt viel mehr Zinn, als bei einer guten Analyse vorkommen durfte. Drehen wir nun die Sache um, unter der Annahme, dass mit reinen Stoffen gearbeitet worden ist, so können wir aus den Versuchen die Zahl ermitteln, womit man die Cubikcentimeter Arseniklösung multipliciren soll, um das richtige Zinngewicht zu erhalten.

Der erste Versuch gab $x \cdot 17,8846 = 0,116$ Grm. Zinn, also

$$x = \frac{0,116}{17,8846} = 0,006486.$$

Der zweite Versuch giebt

$$x = \frac{0,136}{20,7692} = 0,00655.$$

Das Mittel aus beiden Versuchen ist 0,006518.

Wir sind also hier fast genau zu derselben Zahl gelangt, welche wir bei der Chromanalyse gefunden haben, und müssen uns mit dieser empirischen Zahl begnügen, bis es gelingt, für das Zinn einen neuen oxydierenden Stoff mit deutlicher Erscheinung zu ermitteln.

Ganz dasselbe Bewandniss hat es auch mit der Analyse des luftbeständigen Doppelsalzes aus Zinnchlorür und Chlorammonium. Von

diesem Salze wurden gewogene Mengen in Salzsäure gelöst, mit Stärkelösung versetzt und mit Jodlösung blau titirt.

Zinnchlorür-Salmiak.	Jodlösung.	Arseniklösung.	1 Grm. Zinnchlorür Salmiak.
0,2 Grm. =	28,4 CC. =	10,924 CC.	54,62 CC. Ars.-Lös.
0,2 „ =	28,2 „ =	10,846 „	54,23 „ „
0,3 „ =	44,2 „ =	17,000 „	56,66 „ „
0,3 „ =	43,4 „ =	16,700 „	55,66 „ „
0,1 „ =	15,0 „ =	5,769 „	57,69 „ „
			Mittel 55,772.

1 Grm. des Doppelsalzes mit Chromlösung titirt, erforderte 56 CC. davon.

Das Mittel der fünf Zahlen der letzten Columnne ist 55,772, entsprechend 1 Grm. des Doppelsalzes und nahe übereinstimmend mit der Zahl der Chromanalyse. Setzen wir nun

$$x \cdot 55,772 = 1 \text{ Grm.},$$

so ergibt sich

$$x = \frac{1}{55,772} = 0,0179,$$

d. h. man multiplicirt die CC. Arseniklösung mit 0,0179, statt mit 0,015674, welches aus dem Atomgewichte abgeleitet ist, um die Gramme des Zinnchlorür-Salmiaks zu erhalten. Der Vergleich der einzelnen Zahlen zeigt, dass diese Analyse nicht zu den schärfsten gehört, da ungleiche Verdünnungen ebenfalls einen Einfluss ausüben. Mit Hülfe der empirischen Zahlen gelangt man jedoch zu Resultaten von ziemlicher Genauigkeit.

Um hier gleich einen Versuch zu einer anderen Methode zu machen, wendete ich das Chamäleon statt der Jodlösung an. Die Erscheinung ist brillant, und man ist niemals über einen Tropfen im Unklaren. Man kann sogar die Jodstärkereaction hinzunehmen, wenn man Jodkalium und Stärkelösung hinzusetzt. Es tritt dann die blaue Farbe der Jodstärke statt der rothen des Chamäleons ein. Ich machte den Versuch mit dem Zinnchlorür-Chlorammonium, von welchem jedesmal genau 0,5 Grm. abgewogen wurden. Sie erforderten bei den verschiedenen Versuchen

- 1) 14,75 CC. Chamäleon,
- 2) 14,3 „ „
- 3) 16,1 „ „
- 4) 17,2 „ „
- 5) 13,8 „ „

und zwar Nr. 5 bei möglichster Concentration, 3 und 4 bei sehr starker Verdünnung. Es tritt also hier wieder der schädliche Einfluss der Verdünnung ein, und die wirklich betrübende Gestalt der Zahlenreihe liegt in den innersten Eigenschaften der Zinnoxydulsalze.

Von dem angewendeten Chamäleon waren 14,5 CC. nothwendig um 1 Grm. schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak zu oxydiren.

Da das Zinndoppelsalz 1 At. Sauerstoff, das Eisensalz aber nur $\frac{1}{2}$ At. aufnimmt, so sind 2 At. Eisensalz = 1 At. Zinndoppelsalz; also 156,74 Zinnsalz = 392 Eisensalz. Man muss deshalb das aus dem Chamäleon

abgeleitete Eisensalz mit $\frac{156,74}{392}$ oder mit 0,4 multipliciren, um das Zinndoppelsalz zu erhalten. Danach erhält man in den einzelnen Versuchen

1) 0,4069 Grm. Zinndoppelsalz

2) 0,3945 „ „

3) 0,4414 „ „

4) 0,4744 „ „

5) 0,3806 „ „

statt 0,5 Grm. Zinndoppelsalz.

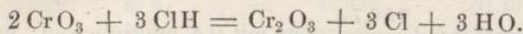
Es folgt daraus, dass sich das Zinn bis jetzt durch eine Oxydationsanalyse noch nicht mit Zuverlässigkeit bestimmen lässt und dass es sich deshalb auch nicht als Reductionsmittel bei Bestimmung anderer Körper empfehlen lässt.

Fünfundvierzigstes Capitel.

C h r o m s ä u r e.

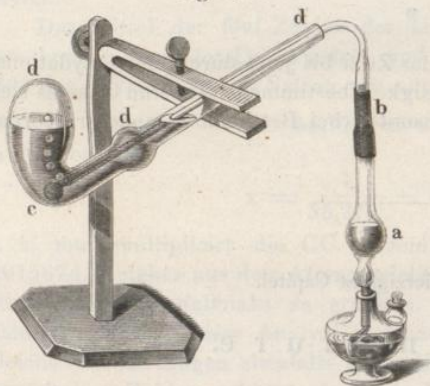
Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Arsen-Lös. = 1 Proc. Substanz.	1 CC. Arseniklösung ist gleich
93) $\frac{2}{3}$ At. Chrom	$\frac{2 \text{ Cr}}{3}$	17,853	0,17853 Grm.	0,0017853 Gr.
94) $\frac{1}{3}$ At. Chromoxyd	$\frac{\text{Cr}_2 \text{ O}_3}{3}$	32,52	0,3252	0,003252
84) $\frac{2}{3}$ At. einfach chroms. Kali	$\frac{2 (\text{Cr O}_3 + \text{K a O})}{3}$	65,26	0,6526	0,006526
82) $\frac{1}{3}$ At. doppelt chroms. Kali	$\frac{2 \text{ Cr O}_3 + \text{K O}}{3}$	49,55	0,4955	0,004955

Die Chromsäure kann nicht direct mit arseniger Säure in unserer Probe zersetzt werden, weil bei der zur Ausmessung der arsenigen Säure nöthigen alkalischen Beschaffenheit der Flüssigkeit das gebildete Chromoxyd gefällt und die arsenige Säure mit niedergerissen würde. Es muss deshalb die oxydirende Wirkung der Chromsäure allein ohne seine Substanz auf die arsenige Säure übertragen werden. Dies geschieht am besten durch Erhitzen der chromsauren Verbindung mit einem Ueberschuss von rauchender Salzsäure. 2 Atom Chromsäure entwickeln dadurch 3 Atom Chlor:



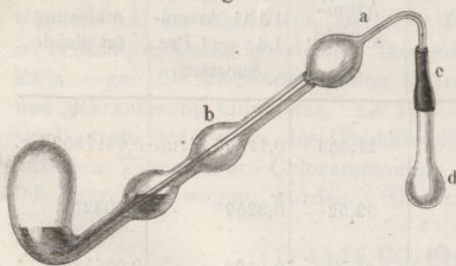
Es ist deshalb die Bestimmung der Chromsäure, wie alle durch eine Destillation zu beendigenden Operationen, eine rein chlorometrische Messung.

Zu dieser Destillation bediente sich Bunsen des Apparates Fig. 101. Die absorbirende Flüssigkeit ist in dem umgekehrten Retörtchen enthalten. Sie ist bei Bunsen



Bunsen's Chlorabsorptionsapparat.

Fig. 102.



Fresenius Chlorabsorptionsapparat.

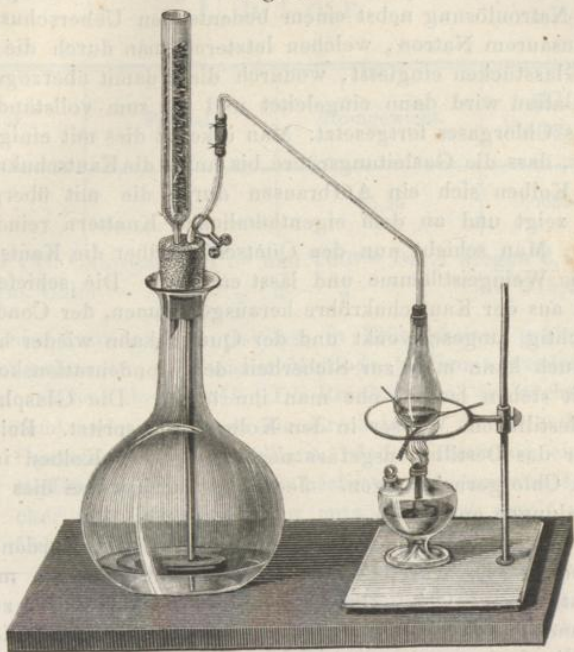
Jodkalium und ungemessen. Das Ende der Destillationsröhre ist durch ein Glasventil geschlossen. Es ist eine kleine Glaskugel mit Stiel, welche so leicht ist, dass sie schwimmt. Durch dies Ventil soll das Zurücksteigen der Flüssigkeit verhindert werden, was es jedoch nicht immer thut, da es einen sehr dichten Schluss nicht geben kann.

Fresenius hat den Destillationsapparat Fig. 102 dadurch verbessert, dass er, bei Weglassung des Glasventils, die Röhre in eine dünne Spitze auszieht und am oberen Ende mit einer weiten Kugel versieht. Es geschieht dadurch das Zurücksteigen sehr langsam, und insbesondere nimmt das Anfüllen der Kugel so viel Zeit hin, dass man leicht das Destillationskölbchen loslösen kann, womit jedes Zurücksteigen aufhört.

Das Ausschwenken der Flüssigkeiten aus den Retorten ist eine missliche Operation, welche bei flüchtigen Körpern, wie bei freiem

Jod, leicht Verluste veranlassen kann; ich habe deshalb, und da ich eine andere Absorptionsflüssigkeit anwende, den nebenstehenden einfachen Apparat Fig. 103 zu den Destillationen angewendet. Auf einem etwa

Fig. 103.



Des Verfassers Chlorabsorptionsapparat.

1 Litre fassenden Kolben ist ein doppelt durchbohrter Kork aufgesetzt, welcher in der einen Oeffnung ein mit Glassplittern gefülltes, oben offenes Glasrohr enthält, in der anderen die Gasleitungsröhre, die mit einer verengten Oeffnung in die Flüssigkeit eintaucht. Sie ist ausserhalb der Flasche etwas seitlich gebogen, damit man noch das Verbinden mit der Kautschukröhre bequem ausführen könne. Vor dem Versuche wird ein Quetschhahn mit seinem Ringe über die Röhre geschoben und daran hängen gelassen, wie die Zeichnung darstellt. Eine kugelförmige Erweiterung dieser Röhre, die wegen der schwierigen Vertreibung des Chlorgases immer nachtheilig ist, habe ich anfänglich daran gehabt, später aber als überflüssig und nachtheilig weggelassen.

Man verbindet jetzt den bereits mit Substanz beschickten Destillationsapparat mittelst der Kautschukröhre mit der Flasche. Die Gasleitungsröhre ist stark steigend, weit genug, um Flüssigkeit abrinnen zu lassen, und unten schief abgeschliffen. Dies hat den Zweck, die im Rohre verdichtete wässrige Säure in das Destillationskölbchen zurück-

zuföhren. Letzteres ist durch einen Kork luftdicht mit der Röhre verbunden. Die Korke tränke ich mit einer Auflösung von Guttapercha in Chloroform.

In die Condensationsflasche kommt eine gemessene Menge der arsenigsauren Natronlösung nebst einem bedeutenden Ueberschuss von reinem kohlen-säurem Natron, welchen letzteren man durch die Glasröhre mit den Glasstücken eingiesst, wodurch diese damit überzogen bleiben. Die Destillation wird dann eingeleitet und bis zum vollständigen Austreiben des Chlorgases fortgesetzt. Man erkennt dies mit einiger Sicherheit daran, dass die Gasleitungsröhre bis unter die Kautschukröhre heiss wird, im Kolben sich ein Aufbrausen durch die mit übergegangene Salzsäure zeigt und an dem eigenthümlichen Knattern reiner Dämpfe ohne Gas. Man schiebt nun den Quetschhahn über die Kautschukröhre, entfernt die Weingeistflamme und lässt erkalten. Die schiefe Gasröhre wird dann aus der Kautschukröhre herausgenommen, der Condensationskolben tüchtig umgeschwenkt und der Quetschhahn wieder heruntergestreift. Auch kann man zur Sicherheit den Condensationskolben noch einige Zeit stehen lassen, ehe man ihn öffnet. Die Glasplatten werden mit destillirtem Wasser in den Kolben abgespritzt. Beim Oeffnen darf weder das Destillationsgefäss noch der grosse Kolben im Geringsten einen Chlorgeruch zeigen. Jeder Versuch, wobei dies vorkommt, ist als misslungen anzusehen.

0,2 Grm. geschmolzenes saures chromsaures Kali wurden in dieser Art behandelt. Es waren 45 CC. arsenigsaures Natron mit kohlen-säurem Natron vorgelegt. Die Absorptionsflüssigkeit wurde zu 300 CC. verdünnt und daraus 100 CC. herausgenommen und mit Jodlösung gemessen. Sie forderten in zwei Versuchen 6,7 CC., im Ganzen also 20,1 CC. Der Titre der Jodlösung war 10 CC. arsenigsaures Natron = 38,4 CC. Jodlösung. Danach machen 20,1 CC. Jodlösung 5,234 CC. Arseniklösung, und diese von 45 CC. abgezogen, lassen 39,766 CC. übrig, welche, mit 0,004956 multiplicirt, 0,19708 statt 0,2 Grm. geben.

0,3 Grm. doppelt chromsaures Kali wurden mit Salzsäure destillirt und das Chlorgas in 67 CC. Arseniklösung (Titre: 10 CC. = 38,8 CC. Jodlösung) geleitet. Dagegen wurden gebraucht 27 CC. Jodlösung = 6,96 CC. Arseniklösung. Diese von 67 CC. abgezogen, lassen 60,04 CC. Arseniklösung als Maass des Chlors oder Chroms. Diese geben 0,2975 statt 0,300 Grm. doppelt chromsaures Kali.

0,5 Grm. doppelt chromsaures Kali, mit Salzsäure destillirt, erhielt 106 CC. Arseniklösung und 13,6 CC. Jodlösung (Titre: 10 CC. Arseniklösung = 26,4 CC. Jodlösung). Diese 13,6 CC. Jodlösung sind demnach = 5,151 CC. Arseniklösung, und diese von 106 CC. abgezogen, lassen 100,849 CC. Arseniklösung, mal 0,004956 = 0,4998 Grm. doppelt chromsaurem Kali statt 0,5000 Grm.

Sechshundvierzigstes Capitel.

C h l o r.

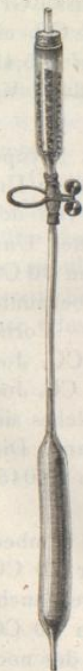
Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	1 CC. Arsenik- lösung ist gleich
95) Chlor	Cl	35,46	0,003546 Grm.

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

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

Das Chlor kann sowohl als Gas, in Flüssigkeiten gelöst oder an feste Körper gebunden, nach dieser Methode bestimmt werden. Es ist dies die eigentliche Chlorometrie. Die Resultate sind im höchsten Grade übereinstimmend und richtig und die Erscheinung der Beendigung der

Fig. 104. Operation wirklich brillant. Jede Zersetzung eines sauerstoffhaltigen Körpers von bestimmter Zusammensetzung, welcher mit Salzsäure Chlor entwickelt, ist eine Controle der Chlorometrie.



In allen Fällen muss das Chlor durch arsenige Säure gebunden sein, ehe die Stärkelösung hinzukommt. Es kann dies in zweierlei Art mit gleichem Erfolge geschehen: entweder lässt man das Chlor zu einer gemessenen Menge von Arseniklösung und prüft nachher durch Betupfung von Jodkaliumstärkepapier, oder man lässt das Chlor zu einem unbekannten Ueberschuss von reinem kohlensaurem Natron und lässt dann die Arseniklösung hinzufliessen, indem man von Zeit zu Zeit mit einem eingetauchten Glasstabe auf das Jodkaliumstärkepapier abstreicht, bis keine blaue Färbung mehr eintritt. Jetzt erst setzt man die Stärkelösung hinzu und misst mit Jodlösung den Ueberschuss der arsenigen Säure.

Die Controlversuche wurden mit einem sehr starken gelben Chlorwasser angestellt.

Zu 15 CC. Arseniklösung wurden 10 CC. Chlorwasser aus der Pipette, die zum Ansaugen mit einem vorgebundenen Kalkröhrchen, Fig. 104, versehen war, hinzugelassen. Zwischen der Pipette und dem Kalkröhrchen, welche mit einem eingetrockneten Gemenge von Glaubersalz und Aetzkalk gefüllt ist, befindet sich ein durch einen Quetschhahn geschlossenes Kautschukröhrchen. Während man ansaugt, öffnet man den Hahn durch Drücken, dann lässt man den-

Pipette mit
Saugeröhr für
Chlorwasser.

selben sich schliessen und die Flüssigkeit durch leises Drücken des Quetschhahns bis an die Marke abfliessen. Man ist so gegen alle sauren und schädlichen Gasarten beim Ansaugen vollkommen geschützt.

Nach dem Zusatz von Stärkelösung wurde mit Jodlösung (Titre: 10 CC. Arseniklösung = 26,4 CC. Jodlösung) zurückgemessen und 7,6 CC. davon verbraucht. Diese sind = 0,287 CC. Arseniklösung. Ziehen wir diese von 15 CC. ab, so bleiben 14,713 CC. Arseniklösung als Maass des Chlors. Diese mit 0,003546 multiplicirt, geben 0,05217 Grm. Chlor.

Der Versuch, in gleicher Art wiederholt, gab wieder 7,6 CC. Jodlösung, also 0,05217 Grm. Chlor.

Wurden die 10 CC. Chlorwasser zuerst zu kohlensaurem Natron gefügt und dann 15 CC. Arseniklösung hinzugebracht, so wurden 7,7 CC. Jodlösung verbraucht; also fast genau dasselbe Resultat.

30 CC. Arseniklösung, 20 CC. Chlorwasser erforderten 15,2 CC. Jodlösung; also genau wie beim ersten Versuche.

Es enthalten demnach 10 CC. des in Rede stehenden Chlorwassers 0,05217 Grm. Chlor.

Unter Zugrundelegung des Factums, dass 1000 CC. Chlorgas von 0° und 760^{mm} Barometerstand 3,17 Grm. wiegen, findet man, dass 1 Grm. Chlor (bei 0° C. und 760^{mm} Bar.) einen Raum von 315,457 CC. einnimmt. Demnach nehmen 0,05217 Grm. Chlor einen Raum von $315,457 \times 0,05217 = 16,457$ CC. ein, und dieses Wasser enthält 1,6457 Vol. Chlorgas von 0° und 760^{mm} Bar.

Da häufig in arzneilichen Verordnungen Chlorwasser mit Syrupen vereinigt wird, so lässt sich die Frage erheben, was unter solchen Umständen mit dem Chlorwasser geschieht. Es wurden daher von dem seinem Gehalte nach bekannten Chlorwasser 20 CC. mit einer Unze *Syrupus Sacchari* vermischt und einige Zeit stehen gelassen, dann 30 CC. Arseniklösung zugefügt und der Rest der arsenigen Säure in bekannter Weise gemessen. Es wurden 20 CC. Jodlösung gebraucht. Vorher sind unter denselben Verhältnissen, aber ohne Syrup, 15,2 CC. Jodlösung gebraucht worden. Demnach sind $20 - 15,2 = 4,8$ CC. Jodlösung = 1,818 CC. Arseniklösung das Maass des Chlors, welches sich nicht mehr als solches, sondern als Salzsäure im Gemenge befand. Dies berechnet sich auf 0,00644 Grm. Chlor von den 20 CC., welche 0,10434 Grm. Chlor enthalten.

Es wurden nun 20 CC. desselben Chlorwassers mit 1 Unze Himbeersyrup vermischt und in bekannter Art nach Zusatz von nur 20 CC. Arseniklösung gemessen. Es wurden 47 CC. Jodlösung gebraucht. Diese sind = 17,8 CC. Arseniklösung. Ziehen wir diese von 20 CC. Arseniklösung ab, so bleiben 2,2 CC. Arseniklösung als Maass des noch vorhandenen Chlors. Dies macht 0,0078 Grm., und es sind also $0,10434 - 0,0078 = 0,09654$ Grm. Chlor durch den gefärbten Syrup

verschwunden. Hätte man etwas länger gewartet, so wäre wahrscheinlich die ganze Menge des Chlors zerstört gewesen.

Die beschriebene Methode, das Chlor zu bestimmen, bezieht sich auf das bereits im freien Zustand befindliche Chlor. Es müsste nun auch gelingen, das in Chloriden gebundene Chlor zu bestimmen, wenn man ein Verfahren findet, dasselbe im freien Zustande durch eine Destillation zu entwickeln. Es scheint nun an sich nichts leichter, und dennoch gaben mir die dieserhalb angestellten Versuche kein befriedigendes Resultat, da es nicht gelang, das sämtliche Chlor durch eine Destillation überzutreiben. Ich wandte dazu feingeriebenen Braunstein mit Schwefelsäure und doppelt chromsaures Kali mit Schwefelsäure an.

Ein halbes Gramm Chlornatrium, welches nach der Berechnung 0,303317 Grm. Chlor enthält, wurde mit gepulvertem, sehr reinem Braunstein und viel Schwefelsäure destillirt. Beim Oeffnen der Gefässe roch man kein Chlor. Als aber das Destillationskölbchen erkaltete, bemerkte man einen deutlichen Geruch nach Chlor. Das Resultat gab 0,2758 Grm. Chlor statt 0,30317 Grm.

Eine zweite ganz gleiche Operation gab 0,2858 Grm. Chlor, ebenfalls zu wenig bei einem Körper, der sich durch Silber so genau bestimmen lässt.

0,5 Grm. Chlornatrium mit saurem chromsaurem Kali und viel überschüssiger, wenig verdünnter Schwefelsäure destillirt, gab 0,28369 Grm. Chlor. Auch hier zeigte sich sogleich beim Oeffnen der noch warmen Gefässe kein Geruch nach Chlor, wohl aber nach einiger Zeit. Es wurde deshalb eine zweite Destillation derselben Substanz vorgenommen, deren Product aber in obiger Zahl schon mit enthalten ist.

Ob reines übermangansaures Kali ein besseres Resultat giebt, konnte ich diesmal nicht prüfen. Ein ganz unbefriedigendes Resultat, wo die Hälfte des Chlors fehlte, gab mir die trockene Destillation von einem fein gepulverten Gemenge von dem Chlorid (Kochsalz), doppelt schwefelsaurem Kali und Braunstein. Trotz der Erhitzung bis zum Glühen in einer Glasröhre war nicht alles Chlor entwichen.

Siebenundvierzigstes Capitel.

B r o m.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Arsen.-Lös. = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Arseniklösung ist gleich
96) Brom	Br	79,97	0,800 Grm.	0,007997 Gr.

Brom wird von arsenigsaurem Natron augenblicklich verschluckt und gebunden. War das Brom rein, so ist seine Bestimmung ganz zuverlässig und richtig. Man wird von der in Rede stehenden Methode kaum einen anderen Gebrauch machen können, als bei freiem Brom, da wir noch kein analytisches Mittel besitzen, das Brom allein und frei von Chlor aus seinen Verbindungen abzuscheiden. Das käufliche Brom enthält aber immer eine gewisse Menge Chlor. Dieses Chlor wirkt wie Brom bei der Arsenikanalyse, und zwar bei seinem kleinen Atomgewichte wie ungefähr etwas mehr als die doppelte Menge seines Gewichtes, nämlich 35,46 Chlor wirken wie 80 Brom. Wenn das Brom keine andere Stoffe enthält als Brom und Chlor, so lassen sich beide aus einer einzigen Analyse bestimmen. Man muss nur das Gewicht des chlorhaltigen Broms vorher genau bestimmt haben. Enthält das Brom noch Wasser oder Bromkohlenstoff, oder, wie fast immer, Bromoform, aus den organischen Substanzen der über Dornen gradirten Mutterlaugen, so ist die Analyse nicht ausführbar. Es muss mindestens das Wasser über Chlorcalcium absorbirt worden sein.

Um das Brom zu wägen, muss man sich ein vorher gewogenes Glaskügelchen mit enger Röhre blasen und dasselbe mit dem fraglichen Brom füllen, was freilich eine nicht ganz angenehme Arbeit ist. Man erwärmt das Kügelchen, taucht die Spitze in Brom und lässt etwas hineinsteigen. Jetzt erwärmt man das flüssige Brom, lässt es durch Kochen verdampfen, taucht die Spitze wieder in das Brom und lässt erkalten, bis sich das Kügelchen grösstentheils oder ganz mit Brom gefüllt hat. Man bestimmt jetzt das Gewicht des Kügelchens mit dem Brom und erfährt daraus das Gewicht des Broms.

Das ganze Kügelchen sammt der Spitze wird nun unter eine gemessene Menge Arseniklösung gebracht. Die Tabelle zeigt, dass man für 0,8 Grm Brom mindestens 100 CC. Arseniklösung anzuwenden habe, zur Sicherheit etwas über diesen Satz. Man erwärmt die Flüssigkeit,

dass das Brom unter der Flüssigkeit austrete und von der umgebenden Flüssigkeit aufgenommen werde. Zuletzt zerdrückt man noch das Kügelchen mit einer Kornzange unter der Flüssigkeit und bestimmt die überschüssige arsenige Säure durch titrirte Jodlösung. Diese reducirt man auf Arseniklösung und zieht die reducirte Zahl von der angewendeten Zahl Cubicentimeter ab. Wäre das Brom rein gewesen, so müssten die verbrauchten Cubicentimeter Arseniklösung mit 0,007997 multiplicirt das angewendete Gewicht annähernd geben. Unter der Annahme, dass das Brom Chlor enthalten habe, finden wir die Menge von beiden in folgender Art:

Das chlorhaltige Brom wiege A Grm. und man habe m CC. Arseniklösung darauf verbraucht.

Wir nehmen an, in A unreinem Brom sei x reines enthalten, so ist $A - x$ Chlor darin. x Brom erfordern $x \cdot 0,007997$ CC. Arseniklösung und $A - x$ Chlor erfordern $(A - x) 0,003546$ CC. Arseniklösung. Beide Mengen sind aber $= m$, also

$$x \cdot 0,007997 + (A - x) 0,003546 = m,$$

$$\text{woraus } x = m - \frac{A \cdot 0,003546}{0,004451}.$$

Bekanntlich hat man auch eine indirecte gewichtsanalytische Methode, wenn man eine gewogene Menge chlorhaltiges Brom in schwefliger Säure mit Silberlösung fällt und den Niederschlag dem Gewichte nach bestimmt. Wog das unreine Brom A , und der Silberniederschlag B , und werde das Chlor mit y bezeichnet, so ist:

$$y = \frac{\frac{Ag Br}{Br} A - B}{\frac{Ag Br}{Br} - \frac{Ag Cl}{Cl}}$$

Bunsen hat beide Methoden auf dasselbe Brom mit grosser Uebereinstimmung der Resultate angewendet.

Achtundvierzigstes Capitel.

J o d.

Namen.	Formel.	Atom- gewicht.	Abzuwägen- de Menge für 1 CC. Arsen- Lös. = 1 Proc. Substanz.	1 CC. Ar- senlösung ist gleich
97) Jod	J	126,88	1,2688 Grm.	0,012688 Grm.
98) Jodkalium. .	KJ	165,99	1,6599	0,016599

Die Bestimmung des Jods gehört zu den schönsten und genauesten Analysen nach der chlorometrischen Methode. Hat man freies Jod, welches man auf seinen Gehalt an reinem Jod prüfen will, so wiegt man eine beliebige Menge desselben zwischen Uhrgläsern ab, oder man tarirt einen bedeckten Platintiegel mit Jod, schüttet eine beliebige Menge zur Untersuchung heraus und bestimmt das Mindergewicht des Tiegels auf der Wage. Das zur Probe genommene Jod bringt man in einen Porzellanmörser und lässt aus einer bis 0 mit Zehend-Normal arsenigsaurem Natron gefüllten Bürette sogleich etwas in den Mörser laufen und zerreibt das Jod unter der Oberfläche der Flüssigkeit. Man fügt nun etwas klare Stärkelösung hinzu und setzt das Zerreiben fort. Sobald alles arsenigsaures Natron vom Jod zersetzt ist, färbt sich die Flüssigkeit plötzlich blau, und man lässt unter beständigem Zerreiben noch arsenigsaures Natron zufließen. Die Flüssigkeit wird vorübergehend durchsichtig und farblos und dann plötzlich wieder blau. Man fährt damit fort, bis sämtliches Jod am Boden des Mörsers verschwunden ist und die Flüssigkeit noch farblos ist. Jetzt wird die Flüssigkeit in dem Mörser selbst mit Jodlösung blau titirt. Das Verhältniss der Jodlösung zum arsenigsaurem Natron ist ein für allemal festgestellt, oder wird vor dem Versuche noch einmal ermittelt. Die rückverbrauchte Jodlösung wird auf arsenigsaure Natronlösung reducirt, von der verbrauchten Menge abgezogen und der Rest auf Jod berechnet.

0,526 Grm. reines, trockenes, metallisch glänzendes Jod wurden im Porzellanmörser zerrieben, mit Stärke versetzt und erhielten nach und nach 41,4 CC. arsenigsaures Natron. Der erste Tropfen Jodlösung machte blau. Es war also nur die nöthige Menge arsenigsaures Natron verbraucht worden. 41,4 mal 0,012688 gaben 0,52528 Grm. Jod statt 0,526 Grm.

0,580 Grm. Jod erhielten 46 CC. arsenigsaures Natron und 0,8 CC. Jodlösung. Diese letzte war halb so stark als das arsenigsaure Natron.

Es sind also nur 0,4 CC. abzuziehen und demnach 45,6 CC. arsenigsaures Natron zu berechnen. Dies giebt 0,578 Grm.

Um die Brauchbarkeit dieser Methode zur Bestimmung von Jod in Verbindungen zu prüfen, wurde reines und im Platintiegel stark erhitztes Jodkalium in eine Kochflasche gebracht und dazu eine überschüssige Menge krystallisirtes Eisenchlorid und Wasser zugesetzt. Das Eisenchlorid darf kein Chlorür und kein freies Chlor enthalten. Das erste findet man durch übermangansaures Kali, wovon der erste Tropfen eine verdünnte Lösung des Salzes roth färben muss. Freies Chlor konnte im krystallisirten Salze nicht enthalten sein und auch keine Salpetersäure, da es aus Eisenoxyd und Salzsäure bereitet war.

Die gemischten Flüssigkeiten werden sogleich dunkel von Farbe durch ausgeschiedenes Jod, was sich wie eine metallische Haut oben aufsetzt.

Die Kochflasche steht durch eine doppelt gebogene Glasröhre mit einer weiten Flasche in Verbindung, welche eine vorher abgemessene Menge des titrirten arsenigsauren Natrons enthält. Durch Kochen wird das Jod übergetrieben. Die Glasröhre darf nicht zu enge sein, weil sie sich sonst leicht verstopft. Das in Dämpfen übergehende Jod fällt in die Lösung des arsenigsauren Natrons und verschwindet darin fürs Auge. Wenn Jod im Ueberschuss ist, so erscheint die Flüssigkeit gelb und man hat alsdann mehr arsenigsaures Natron zuzulassen. Zuletzt müssen bei vollem Kochen keine Joddämpfe mehr übergehen. Die Spitze der Glasröhre lässt man gar nicht eintauchen; man umgeht dadurch das Reinigen derselben und die Gefahr des Zurücksteigens. Zu der farblosen Lösung des arsenigsauren Natrons giebt man Stärkekleister und titirt den Rest mit Jodlösung aus.

1,76 Grm. reines Jodkalium wurden angewendet und nach und nach 110 CC. arsenigsaures Natron durch eine offene Trichterröhre eingeschüttet. Es wurden 4,8 CC. einer gleichwerthigen Jodlösung dagegen verbraucht, folglich sind 105,2 CC. arsenigsaures Natron gesättigt gewesen. $105,2 \times 0,016599 (= \frac{1}{10000} \text{ Atom Jodkalium})$ macht 1,746 Grm. Jodkalium, statt der angewendeten 1,76 Grm.

In dem Destillationsrückstande befindet sich eine der Jodmenge äquivalente Menge Eisenchlorür, welche mit Chamäleon bestimmt werden kann. Dieser Vorschlag rührt von Schwarz her, und die erste Methode, soweit sie die Ausscheidung des Jods betrifft, von Dnflös.

Enthält das Jod Chlor, sonst aber weiter nichts, also kein Wasser und kein Jodecyan, so kann man durch eine Bestimmung des Gewichts des Jods und der dazu gehörigen CC. Arseniklösung den Gehalt an reinem Jod, wie unter Brom nachgewiesen wurde, bestimmen. Man habe das Jod zu A Grammen bestimmt und darauf m CC. Arseniklösung verbraucht, so ergibt sich zunächst die Bedingungsgleichung, wenn wir das reine Jod $= x$ setzen.

$$x \cdot 0,012688 + (A - x) 0,003546 = m,$$

$$\text{woraus } x = m - \frac{A \cdot 0,003546}{0,009142}.$$

Die gewichtsanalytische indirecte Analyse durch Bestimmung des Gewichtes des Jods und des Niederschlags mit Silber kann in ähnlicher Weise, wie bei Brom angedeutet wurde, ausgeführt werden.

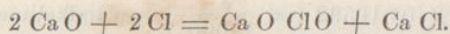
Neunundvierzigstes Capitel.

Unterchlorigsaure Salze.

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

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägen- de Menge für 1 CC. Arsen- Lös. = 1 Pr. Substanz.	1 CC. Arsenlösung ist gleich
95) Bleichsalze als freies Chlor betracht.	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 Chlорcalcium und 1 Atom unterchlorigsaurer Kalk.



Es kann also in der Wirklichkeit der Kalk niemals ohne 1 Atom Chlорcalcium 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 $\text{Cl O} = 2 \text{Cl}$, welche zur Bereitung des Chlorkalks verwendet wurden. Wir haben also hierin ein Mittel, den höchsten möglichen Gehalt an wirksamem Chlor zu berechnen.

Der theoretische reine Chlorkalk würde, abgesehen von dem zum Löschen des Kalkes nöthigen Wasser, nach der Formel $\text{Cl O} + \text{Ca O} + \text{Ca Cl}$ zusammengesetzt sein und also das Atomgewicht $71,46 + 55,46 = 126,92$ haben und hierin wären 2 Atome wirksames

Chlor oder 70,92 Chlor enthalten. Dies beträgt $\frac{70,92 \times 100}{126,92}$ oder 55,878 Procent.

Ein Chlorkalk, welcher also 55,878 Proc. wirksames Chlor enthält, wäre der absolut reine, und wir wollen an dieser Bezeichnungsweise festhalten, weil die Bestimmung des Chlorgehaltes eine directe Vergleichung mit der Labarraque'schen Flüssigkeit und der Javelle'schen Lauge zulässt, was nicht der Fall wäre, wenn wir den Gehalt an reinem unterchlorigsaurem Kalk als Norm annähmen.

Dieser beträgt $\frac{71,46 \times 100}{126,92}$ oder 56,3 Procent.

Der auffallend kleine Unterschied beider Zahlen erklärt sich dadurch, dass wir die unterchlorige Säure als 2 At. Chlor in Rechnung gebracht haben, während doch 1 At. Sauerstoff mit dem viel kleineren Atomgewicht darin enthalten ist.

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 getrübten Flüssigkeit erkennt man die Stärke-reaction 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.

Mit einer vorhandenen filtrirten Chlorkalklösung wurden die folgenden Versuche gemacht.

(Titre: 10 CC. arsen. Lösung = 26,4 CC. Jodlösung.)

1) 1 CC. Chlorkalklösung erhielt 14 CC. Arseniklösung und 12,2 CC. Jodlösung. Diese sind = 4,621 CC. Arseniklösung, und diese, von 14 CC. abgezogen, lassen 9,379 CC. Arseniklösung.

2) 1 CC. Chlorkalklösung, 10 CC. Arseniklösung und 1,6 CC. Jodlösung. Letztere sind = 0,606 CC. Arseniklösung, von 10 abgezogen, giebt 9,394 CC. Arseniklösung.

3) 2 CC. Chlorkalklösung, 20 CC. Arseniklösung und 3,6 CC. Jodlösung. Letztere sind = 1,363 CC. Arseniklösung, diese, von 20 CC. abgezogen, lassen 18,637 CC., also für 1 CC. 9,319 CC.

4) 3 CC. Chlorkalklösung, 29 CC. Arseniklösung, 2,6 CC. Jodlösung. Letztere = 0,984 CC. Arseniklösung, von 29 CC. abgezogen, lassen 28,016 CC., davon $\frac{1}{3}$ = 9,338 CC. Arseniklösung. Demnach enthielt 1 CC. der Chlorkalklösung:

1) 0,033258 Grm. freies Chlor

2) 0,033311 " " "

3) 0,033045 " " "

4) 0,033112 " " "

Mittel 0,03318 Grm. freies Chlor

oder 3,318 Proc. ohne Berücksichtigung des specifischen Gewichtes der Flüssigkeit.

Diese Zahlen zeigen, welche grosse Uebereinstimmung man bei so kleiner Menge, als 1 CC. ist, nach dieser Methode erhält.

5) 1 Grm. Chlorkalk wurde in einem Mörser mit wenig Wasser zerrieben und abgeschlämmt, bis alle Theile schwebten. Es wurden hinzugegeben 72 CC. arsenigsaures Natron und verbraucht 0,2 CC. Jodlösung (Titre: gleich stark wie die Arseniklösung, d. h. Volum gegen Volum); folglich blieben 71,8 CC. arsenigsaures Natron.

6) 1 Grm. desselben Chlorkalks ebenso behandelt bekam 72 CC. arsenigsaures Natron und darauf 0,4 CC. Jodlösung; also 71,6 arsenigsaures Natron.

Nr. 5 giebt 25,460 Procent.

Nr. 6 giebt 25,389 Proc. freies wirksames Chlor.

Diese Chlorkalkbestimmung hat vor den bisher üblichen grosse Vorzüge. Der Chlorkalk schäumt stark und beschmutzt die Büretten, so dass man sie immer mit Salzsäure reinigen muss. Bei den üblichen Verfahrungsweisen mit Eisenvitriol (siehe Otto's Lehrbuch und Bolley's technische Untersuchungen, sowie Penot's Verfahren) kommt die

Chlorkalklösung in die Bürette, und man kann häufig kaum sagen, wo die Oberfläche der Flüssigkeit steht. Chlorwasser muss in die Bürette eingegossen werden, was an sich wegen Gasverlustes ganz unzulässig ist. Bei dem hier empfohlenen Verfahren kommt die zu untersuchende Substanz niemals in die Bürette, sondern nur die Messflüssigkeit, welche klar und rein ist. Sie kann bei wiederholten Analysen immer darin bleiben, während nach dem älteren Verfahren die Bürette nach jeder Analyse gereinigt werden muss.

Die Labarraque'sche Flüssigkeit kann ohne Zusatz von kohlen-saurem Natron bestimmt werden.

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 arsenig-sauren 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 Zehend-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 Theilen 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 einem Kolben von 300 bis 400 CC. Capacität anmacht, welcher damit bis zum Halse angefüllt werden muss, und ein Gasrohr 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.

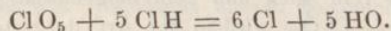
Wenn die Chlorsäure noch einer Bestimmung bedürfte, so könnte es ebenfalls nach dieser Methode geschehen. Eine Portion chloresaurer Kali mit starker Salzsäure durch Kochen zersetzt, giebt den Chlorgehalt und Sauerstoffgehalt chlorometrisch als Chlor gemessen. Zersetzt man eine gleich grosse Menge chloresaurer 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.

Funfzigstes Capitel.

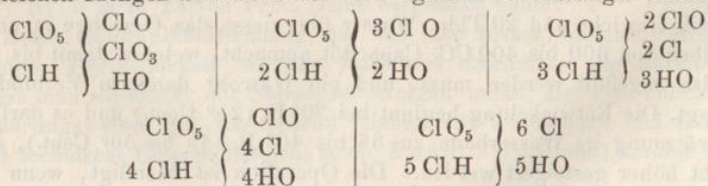
Chlorsäure.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Arsenlösung. = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Arsenlösung ist gleich
99) $\frac{1}{6}$ Atom Chlorsäure	$\frac{\text{Cl O}_5}{6}$	12,577	0,1258 Grm.	0,0012577 Gr.
100) $\frac{1}{6}$ At. chloresaurer Kali.	$\frac{\text{Cl O}_5 + \text{K O}}{6}$	20,428	0,2043 „	0,0020428 „

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



Ob sich hier Zwischenstufen von unterchloriger oder chloriger Säure zuerst bildet, 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. 103), wirft das gewogene chlórsäure Salz hinzu, verschliesst augenblicklich und leitet die Zersetzung durch Erwärmen ein. Zuletzt wird vollständiges Kochen gegeben, um alles Chlor überzutreiben.

Da das chlórsäure Salz 6 Atome Chlor ausgiebt, unsere Normalflüssigkeit aber nur $\frac{1}{10}$ Atom disponibeln Sauerstoff im Litre enthält, so tritt jedes CC.-Arseniklösung in der Tabelle mit dem sechsten Theil von

$\frac{1}{10000}$ Atom auf.

Einundfünfzigstes Capitel.

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

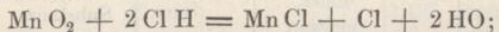
Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Arseniklösung. = 1 Proc. Substanz.	1 CC. Arseniklösung ist gleich
101) Manganhyperoxyd . . .	Mn O ₂	43,57	0,4357 Grm.	0,004357 Gr.
102) Manganoxyd . . .	Mn ₂ O ₃	114,71	1,1471 „	0,011471 „
112) Freier Sauerst.	O	8	0,080 „	0,0008 „

Die Manganoxyde können nicht direct mit arseniger Säure zersetzt werden, weil diese Zersetzung nur in saurer Flüssigkeit möglich ist, wo dann bei der nachherigen Uebersättigung der Säure mit kohlen-saurem Natron die übrige arsenige Säure mit dem Manganoxyde niederfallen würde. Auch würde bei der Behandlung der gemischten Substanzen mit Salzsäure leicht Chlorarsenik verflüchtigt werden. Es können deshalb die Manganoxyde nur durch eine Destillation mit starker Salzsäure und die dadurch veranlasste Chlorentwicklung in Wechselwirkung gebracht werden.

Bereits gegebene Manganoxyde werden gewogen, ohne Weiteres mit Salzsäure destillirt und das entwickelte Chlorgas wird von vorgelegter Arseniklösung verschluckt. Man erhält dadurch die Menge des freien Sauerstoffs in dem Manganoxyde, aber nicht die Menge des Manganmetalls.

Bestimmt man die Menge des freien Sauerstoffs, wie bei dem geglühten Manganoxyde, Mn_3O_4 , oder bei dem durch Chloralkalien gefällten Hyperoxyde MnO_2 , so erfährt man aus der ersten Analyse die Menge des Manganmetalls. Kennt man die Zusammensetzung des Oxydes nicht aus anderen Beziehungen, so müssen zwei Untersuchungen angestellt werden, wenn man die ganze Zusammensetzung erfahren will. Durch die erste Analyse erfährt man, wie oben erwähnt wurde, den freien Sauerstoff; zur zweiten Untersuchung glüht man das Oxyd stark im offenen Platintiegel und führt es auf die Verbindungsstufe Mn_3O_4 . Diese behandelt man dann ebenso und erfährt daraus die Menge des Metalls. Oder man bringt das Oxyd in Lösung, versetzt die Lösung mit essigsauerm Natron und fällt das Mangan durch Chlorgas ganz im Zustande von Hyperoxyd. Dieses Verfahren bietet jedoch bei der Destillationsanalyse mechanische Schwierigkeiten dar. Man kann nämlich nicht das Hyperoxyd im trockenen Zustande ohne Verlust von dem Filtrum entfernen, und darf auch das Filtrum nicht mit dem Niederschlage in das Destillationsgefäß hineinbringen, weil die Chlorentwicklung damit unverträglich ist. Bei der Analyse mit schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak oder Zinnchlorür kann man das Filtrum mit hineinwerfen, weil immer Ueberschuss von dem Chlor aufnehmenden Körper vorhanden ist. Es beschränkt sich deshalb die Arsenikanalyse auf gegebene trockene Oxyde des Mangans, von denen das wichtigste das Hyperoxyd oder der Braunstein ist.

1 Atom Manganhyperoxyd entwickelt mit überschüssiger Salzsäure erhitzt 1 Atom Chlor:



und da die Arseniklösung Zehendnormal ist, so würde $\frac{1}{10}$ Atom oder 4,357 Grm. Manganhyperoxyd für 1 Litre Normalflüssigkeit hinreichen, und folglich 0,4357 Grm. für 100 CC.

Wägt man also 0,4357 Grm. Braunstein ab, so ist jeder Cubikcentimeter Arseniklösung gleich 1 Proc. Manganhyperoxyd.

Der Braunstein wird abgewogen und in dem Destillationskölbchen des Apparates (Fig. 103) mit rauchender Salzsäure übergossen und sogleich luftdicht mit den Condensationsvorrichtungen verbunden. Diese enthalten eine gemessene Menge Arseniklösung und einen Ueberschuss von kohlen-saurem Natron. Es wird dann das Kölbchen erhitzt und alles Chlor ausgetrieben. Man erkennt die vollständige Zersetzung daran, dass die Braunsteinflüssigkeit die gelbe Farbe des Eisenchlorids annimmt, wenn der Braunstein okerhaltig ist, oder dass sie sich ganz entfärbt, wenn der Braunstein eisenfrei ist. Die grünbraune Farbe des Manganchlorids muss in jedem Falle gänzlich verschwunden sein. Man erhitzt bis zum starken Kochen und bis die einströmenden Wasserdämpfe durch ihr Geräusch zeigen, dass kein permanentes Gas mehr darin ist. Jetzt wird die Kautschukröhre zugestrichelt und der Apparat eine Viertel-Stunde stehen gelassen. Es werden dann die Theile auseinandergenommen und die Glassplitter in der Röhre, sowie die Leitungsröhren

mit Wasser ausgespritzt. Immer muss man untersuchen, ob der Raum in der Destillations- und Condensationsflasche nicht nach Chlor riechen. Es darf nicht die kleinste Spur davon wahrgenommen werden.

Man hat nun zuerst zu prüfen, ob die vorgeschlagene Menge Arseniklösung hinreichte, das Chlor zu binden oder nicht. Man taucht einen Glasstab ein und bringt etwas von der Flüssigkeit auf Jodkaliumstärkepapier. Entsteht hier ein blauer Flecken, so enthält die Flüssigkeit noch freies unterchlorigsaures Natron und man lässt so lange Arseniklösung zufließen, bis dies nicht mehr stattfindet. Man giebt dann Stärkelösung hinzu und misst den Ueberschuss der arsenigen Säure mit Jodlösung aus. Wenn die Flüssigkeit blau geworden ist, setzt man noch etwas kohlen-saures Natron hinzu, um zu sehen, ob die blaue Farbe noch einmal verschwinde. Bei der Destillation geht nämlich viel salzsaures Gas über, was einen grossen Theil des vorgeschlagenen kohlen-sauren Natrons sättigt.

Von einem vorhandenen geringhaltigen Braunstein wurden 3 mal 0,4357 Grm. abgewogen und mit Salzsäure in 60 CC. Arseniklösung hineindestillirt. Die Condensationsflüssigkeit forderte:

1) 2 CC. Jodlösung

2) 2,4 „ „

3) 2,1 „ „

(Titre: 10 CC. Arseniklösung = 26 CC. Jodlösung).

Wir hätten also hier die CC. Jodlösung auf Arseniklösung zu reduciren und diese dann von 60 CC. abzuziehen, um Procente MnO_2 zu erhalten. Diese geben:

1) 0,769 CC. Ars.

2) 0,923 „ „

3) 0,770 „ „

und diese, jedesmal von 60 abgezogen, geben:

1) 59,231 Proc. Manganhyperoxyd

2) 59,077 „ „

3) 59,230 „ „

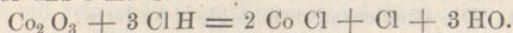
Zum Vergleiche der Methode wurde derselbe Braunstein nach der Eisenmethode analysirt. 1,111 Grm. Braunstein wurden mit 7 Grm. schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak erhitzt und mit Chamäleon rückwärts titirt. Es wurden 14,6 CC. Chamäleon verbraucht (Titre: 1 Grm. Eisendoppelsalz = 13,8 CC. Chamäleon). Die 14,6 CC. Chamäleon sind demnach = 1,05 Grm. Eisendoppelsalz; diese, von 7 Grm. abgezogen, lassen 5,95 Grm. = 59,5 Proc., da für 1,111 Grm. Braunstein jedes Gramm des Doppelsalzes 10 Proc. MnO_2 vorstellt. Bei dieser Uebereinstimmung beider Resultate macht man leicht die angenehme Bemerkung, dass die Ausführung der Eisenanalyse ungleich schneller und leichter ist.

Zweiundfunzigstes Capitel.

K o b a l t o x y d.

Namen.	Formel.	Atom- gewicht.	Abzuwägen- de Menge für 1 CC. -Arsen- Lös. = 1 Proc. Substanz.	1 CC. Ar- senlösung ist gleich
103) 2 At. Kobalt . .	2 Co	58,98	0,5898	0,005898
104) 2 At. Kobaltoxydul	2 Co O	74,98	0,7498	0,007498
105) 1 At. Kobaltoxyd .	Co ₂ O ₃	82,98	0,8298	0,008298

Das Kobaltoxyd, auch wohl Hyperoxyd genannt, hat die Zusammensetzung Co₂ O₃. Mit überschüssiger Salzsäure erhitzt, zerfällt es in 2 At. Chlorür und 1 At. Chlor:



Es entspricht also 1 Atom freigeswordenes Chlor 2 Atomen Kobaltmetall oder Oxydul, oder 1 Atom einer Kobaltverbindung, welche 2 Co enthält. Man kann demnach die Zusammensetzung des Kobaltoxyds durch die Arsenikanalyse leicht bestimmen. Zur analytischen Bestimmung eignet sich die Methode weniger, weil man das Oxyd, welches ausgewaschen werden muss, nicht ohne Verlust und unverdünnt in die Zersetzungsgefäße bringen kann.

Dreiundfunzigstes Capitel.

N i c k e l o x y d.

Namen.	Formel.	Atom- gewicht.	Abzuwägen- de Menge für 1 CC. Arsen- Lös. = 1 Proc. Substanz.	1 CC. Ar- senlösung ist gleich
106) 2 At. Nickel . . .	2 Ni	59,1	0,591 Grm.	0,00591 Grm.
107) 2 At. Nickeloxydul	2 Ni O	75,1	0,751 „	0,00751 „
108) 1 At. Nickeloxyd	Ni ₂ O ₃	83,1	0,831 „	0,00831 „

Das Nickeloxyd hat dieselbe Zusammensetzung wie das Kobaltoxyd, und es gilt auch von seiner Zersetzung mit Salzsäure dasselbe, was bei Kobalt gesagt wurde. Man kann ebenfalls besser die Zusammensetzung des Oxyds durch die Arsenikanalyse bestimmen, als die letztere zu seiner quantitativen Feststellung anwenden.

Vierundfunzigstes Capitel.

Ceroxyd.

Namen.	Formel.	Atom- gewicht.	Abzuwägen- de Menge für 1 CC. Arsen- Lös. = 1 Proc. Substanz.	1 CC. Ar- senlösung ist gleich
109) 3 At. Cer . .	3 Ce	174,648	1,746 Grm.	0,0174648 Gr.
110) 3 At. Ceroxydul	3 (CeO)	198,648	1,986 „	0,0198648 „
111) 1 At. Ceroxyd- oxydul	$CeO + Ce_2O_3$ oder Ce_3O_4	206,648	2,066 „	0,0206648 „

Wird Ceroxydulhydrat in Kali vertheilt und Chlorgas hineingeleitet, so verwandelt es sich in Oxydoxydul von der Formel Ce_3O_4 . Wird dieses Oxyd mit Salzsäure erhitzt, so löst es sich zu Cerchlorür, indem sich 1 Atom Chlor auf 1 At. Ceroxydoxydul entwickelt. Da aber dieses Oxyd 3 At. Cer enthält, so sind für 1 Atom Chlor 3 Atom Cer in Ansatz zu bringen. Ist das Oxydoxydul in irgend einer andern Cerverbindung entstanden, welche nur 1 Atom Cer enthält, so sind auch von dieser Verbindung 3 Atom in Anrechnung zu bringen.

Bunsen hat sich dieser Methode bedient, um das Ceroxyd im Gemenge mit Lanthanoxyd zu trennen. Beide werden als Oxydulhydrate gefällt, in Kali vertheilt und mit Chlor behandelt. Der noch feuchte Niederschlag wird mit Salzsäure zersetzt und das entwickelte Chlor mit arsenigsaurem Natron bestimmt. Das Lanthanoxyd wird durch Chlor nicht oxydirt, kann also auch durch Behandlung mit Salzsäure kein Chlor entwickeln. Man erfährt so die Menge des Cers aus der Menge des entwickelten Chlors.

Bei dieser Gelegenheit bestimmte Bunsen das Atomgewicht des Cers und fand es (Sauerstoff = 100) zu 727,7 und es folgt daraus das kleine Atomgewicht $\frac{727,7}{12,5}$ oder 58,216.

Das Ceroxyd (Ce_2O_3) wird ebenfalls durch Salzsäure in Chlorcerium ($2 CeCl$) und 1 At. Chlor zersetzt. Ist man von diesem Oxyde ausgegangen, so sind für 1 CC. Arseniklösung nur $\frac{2}{10000}$ At. Cer oder 0,0116432 Grm. Cer in Ansatz zu bringen.

Hat man das Gewicht des Ceroxyds bestimmt, so giebt die Chlorbestimmung die Analyse des Oxyds, denn es sind für 1 CC. Arseniklösung $\frac{3}{10000}$ At. = 0,0024 Grm. Sauerstoff in Ansatz zu bringen.

Fünfundfünfzigstes Capitel.

O z o n.

112) 1 CC. Arseniklösung = 0,0008 Grm. Ozon.

Das Ozon oder der erregte Sauerstoff kann durch arsenige Säure bestimmt werden. Der electrolytisch ausgeschiedene ozonisirte Sauerstoff wird durch sehr enge Röhren, damit er in die feinsten Bläschen vertheilt werde, durch eine gemessene Menge von arsenigsäurem Natron hindurchgeleitet und nachher durch Jodlösung die noch übrige Menge der arsenigen Säure bestimmt. Man erfährt durch Abzug diejenige Menge der arsenigen Säure, welche oxydirt worden ist. Da man über die Natur dieses Stoffes noch nicht ganz einig ist, und davon sogar zwei verschiedene Modificationen annehmen zu müssen glaubt, so bleibt es am gerathensten, das Gewicht des Ozon als Sauerstoff zu berechnen. Die Frage über seine Zusammensetzung und über die Grösse seiner Wirkung sind ganz getrennt und nur die letztere wird durch die Maassanalyse ermittelt. In dieser Beziehung ist es ganz gleichgültig, ob man seine Wirkung mit zu bestimmenden von Sauerstoff oder von Chlor oder Jod in Beziehung bringt. Der Sauerstoff verdient den Vorzug, weil sich ohne Anwesenheit dieses Körpers niemals Ozon bildet, wohl aber bei Abwesenheit von Chlor, Jod, Brom. Es würde 1 CC. Arseniklösung = 0,0008 Grm. Sauerstoff berechnet werden.

Arsenige Säure ist schon von Soret *) zu diesem Zwecke, jedoch nach einem sehr unsicheren Verfahren angewendet worden.

*) Poggendorff's Annalen Bd. 92, S. 304.