

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 Prc. 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 Darstellung 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. arsenigsaure 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 essigsauere Natron. als ein sehr zweckmässiges Lösungsmittel für die arsenige Säure dar, wenn diese mit Schwefelverbindungen des Arsens gemengt ist. In der That lösen die essigsaueren Alkalien im Kochen die arsenige Säure geradeso wie kohlsauere 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 kohlsaurom 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 kohlsaurom 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 kohlsaurom Natron bereitet, möchte auch bei den Analysen die Anwendung dieses Salzes dem essigsaueren 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.

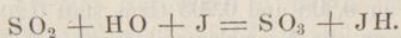
Ich fällte auch die ammoniakalische Lösung des Schwefelarseniks mit salpetersaurem Silber, den Rest des Silbers mit Salzsäure, übersättigte nach dem Filtriren mit kohlensaurem Natron und bestimmte mit Jodlösung. Ich erhielt bedeutend zu wenig. Ich muss deshalb diesen Punkt einer ferneren Untersuchung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