

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.

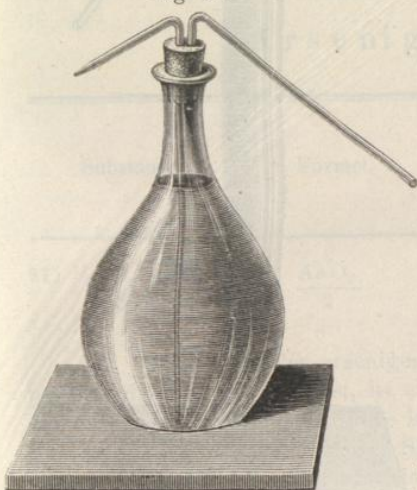
5 CC. arsenigsaures Natron erforderten

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

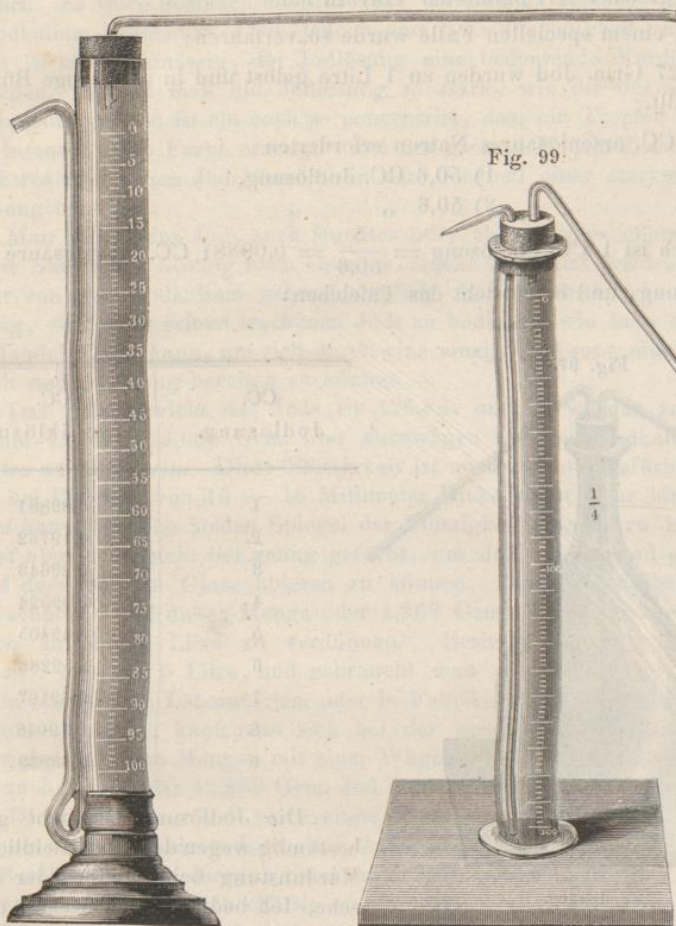
Die Jodlösung ist nicht ganz beständig wegen der unvermeidlichen Verdunstung beim Oeffnen der Flasche. Ich bediene mich deshalb auch

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 titirt 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.