

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 Titrebeständigkeit 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 Arseniksäure und Jodmetall oder Jodwasserstoff über, dagegen zersetzen sich freie Arseniksäure und Jodmetall oder Jodwasserstoff in freies Jod und arsenige Säure. Ich habe dieserhalb die folgenden Versuche angestellt.

Arseniksäure, 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-