

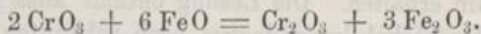
Vierter Abschnitt.

Chromsäure.

Doppelt chromsaures Kali gegen Eisenoxydul.

Allgemeines Verhalten.

- §. 86. Diese zuerst von Penny und unabhängig von ihm auch von Schabus angegebene Methode beruht auf der Zersetzung der Chromsäure in saurer Lösung durch Eisenoxydulsalze:



2 At. Chromsäure und 6 At. Eisenoxydul geben 1 At. Chromoxyd und 3 At. Eisenoxyd. Diese Zersetzung findet augenblicklich beim Umschütteln statt. In neutraler Lösung scheint eine Zersetzung nicht oder nur theilweise vor sich zu gehen, indem man dann die gelbe Farbe der chromsauren Salze erkennen kann. Die freien Säuren können Salz- oder Schwefelsäure sein, wegen des Eisenoxyduls keine Salpetersäure.

Das doppelt chromsaure Kali hat als oxydirende Substanz die wesentlichen Vorzüge, dass seine Lösung ganz titreständig ist, dass man es sehr leicht im chemisch reinen Zustande herstellen kann, dass es kein Krystallwasser enthält und dass es, einmal durch Schmelzen von seinem hygroskopischen Wasser befreit, sich sehr lange aufbewahren lässt, ohne dass es sich verändert. Es kommt im Handel in grossen, hochmorgenrothen wasserleeren Krystallen vor, die sehr häufig ganz rein sind. Die wichtigste Verunreinigung ist die durch schwefelsaures Kali. Man kann jedoch nicht mit Barytsalzen auf Schwefelsäure prüfen, ohne die Chromsäure vorher zerstört zu haben, weil sie mit Baryt ein schwerlösliches, hellgelbes Salz bildet.

Die Chromsäure kann man zerstören, wenn man eine Lösung des Salzes mit einer sauren Lösung von Zinnchlorür versetzt, welche selbst auch von Schwefelsäure frei sein muss, worauf sie ohne weiteres mit Chlorbaryum geprüft werden kann. Auch kann man das chromsaure Kali mit Salzsäure und Weingeist erwärmen, wobei sich flüchtige Producte entwickeln, die gelbe Lösung des Salzes aber in eine smaragdgrüne übergeht. Hierzu setzt man das Chlorbaryum in Lösung. Es darf nicht die geringste Trübung entstehen.

Sollte das Salz Schwefelsäure enthalten, so muss es einigemal umkrystallisirt werden. Das umkrystallisirte und nochmals auf seine Reinheit zu prüfende Salz muss gegen Beimischung von organischen Substanzen geschützt werden.

Behufs der Abwägung muss es vollkommen getrocknet werden. Man kann dies in zweierlei Art. Man zerreibt das Salz in einem Mörser zu einem gröblichen Pulver und setzt es in einer Porzellanschale einem Wasserbade oder Sandbade aus, jedoch ohne es im letzteren zu schmelzen, und lässt die warme Schale über Chlorcalcium unter einer Glasglocke erkalten. Nach dem Erkalten füllt man es in ein Glas mit gut passendem Glasstöpsel, dessen Hals weit genug ist, um das Salz mit einem Löffel herauszunehmen.

Gewöhnlich wird das Salz einmal geschmolzen. Es schmilzt bei sehr niedriger Temperatur, und es kann diese Operation in einer Porzellanschale oder in einer Platinschale vorgenommen werden. Die Flamme hält man sehr niedrig, dass keine Ueberhitzung einzelner Theile stattfindet. Die Schale lässt man bedeckt über Chlorcalcium erkalten. Erst krystallisirt das Salz in grossen schwimmenden Platten, beim ferneren Erkalten bekommt es unzählige Risse, kleine Stückchen Salz fliegen in die Höhe, und das Ganze zerfällt zu einem Krystallmehl, wie man es beim bestimmten Abwägen gerade gebrauchen kann. Man bewahrt es in beschriebener Weise.

Das Eisenoxydul hat als reducirendes Mittel vor dem sonst empfohlenen Zinnchlorür gewisse Vorzüge und Nachtheile. Es ist ein Vorzug, dass es in saurer Lösung gegen den Sauerstoff der Luft und das Wasser ziemlich unempfindlich ist, und für die Dauer eines Versuches als ganz gleichgültig angesehen werden kann. Dagegen hebt es die Farbe der Jodstärke nicht auf, weshalb man auf diesen schönen Indicator verzichten muss. Das Eisen lässt sich im ziemlich reinen Zustande als Eisendraht abwägen, und es hat feste, sehr haltbare Oxydulsalze, welche sich bequem zu Titresubstanzen anbieten. Das darauf Bezügliche ist unter Chamäleon ausführlich verhandelt worden.

Es kommt nun darauf an, das Ende der Operation, d. h. jenen Moment zu erkennen, wo die letzte Spur Eisenoxydul oxydirt worden ist. Da die Chromsäure nur auf Eisenoxydul wirkt, so ist einleuchtend, dass der zu bestimmende Eisengehalt als Oxydul vorhanden sein muss, und

dass, wenn diese Bedingung nicht geleistet ist, zuerst eine Reduction des Oxyds oder Chlorids zu Oxydul oder Chlorür stattfinden muss. Dies darf aber nur durch schweflige Säure oder Schwefelwasserstoff in der Siedhitze geschehen und nicht durch Zink, weil die Zinksalze mit dem Kaliumeisencyanid selbst eine gelbbraune Fällung geben, welche die blaue Farbe des Berlinerblaus verdeckt und das Ende der Erscheinung nicht deutlich erkennen lässt. Es ist dies der erheblichste Vorwurf, den man der Methode machen kann, dass sie die kalte Reduction des Eisens durch Zink ausschliesst.

Die Reduction durch schweflige Säure geschieht in folgender Weise. Man bereitet sich eine Auflösung von schwefligsaurem Natron, die man in einem sehr gut schliessenden Glase aufbewahrt. Wird diese Auflösung einer kalten und nicht sehr sauren Auflösung eines Eisenoxydsalzes oder des Eisenchlorids zugesetzt, so entsteht eine braunrothe Färbung wie von essigsäurem Eisenoxyd. Diese Färbung verschwindet aber bald wieder, und lässt die Farbe des Eisensalzes rein zurück. Man setzt nun wieder schwefligsaures Natron zu, so lange sich die dunkle Färbung zeigt. Sobald diese nicht mehr eintritt, ist kein Oxydsalz mehr vorhanden, und man hat dann nur den kleinen Ueberschuss von schwefliger Säure wegzukochen. Gelindes Erwärmen befördert allerdings die Entfärbung, doch soll man die Operation nicht durch Kochen forciren, sondern die Reduction, welche Zeit erfordert, ruhig abwarten. Sobald die Flüssigkeit entfärbt ist, bringt man sie zum Kochen, und hält sie so lange darin, als die Dämpfe noch nach schwefliger Säure riechen. Um eine Oxydation des Eisenoxyduls zu verhüten, kann man die ganze Operation in einer Kochflasche vornehmen, die mit einem Kautschukstopfen und aufgesetztem Kautschukröhrenventil, wie es an anderer Stelle, S. 166, beschrieben wurde, versehen ist. Die Dämpfe treten an dem Schnitt in der Kautschukröhre horizontal heraus und lassen die Geruchsempfindung am deutlichsten wahrnehmen.

0,1 Grm. metallisches Eisen als Chlorid in dieser Weise reducirt, erforderte 18 CC. $\frac{1}{10}$ -Chromlösung, welche mit 0,0056 multiplicirt 0,1008 Grm. Eisen geben.

Die Reduction mit Schwefelwasserstoffgas ist nur bequem, wenn man einen gehenden Entwicklungsapparat hat, wie er ebenfalls an einer anderen Stelle beschrieben werden wird. Man lässt das Gas in die Eisenchloridlösung einströmen, bis der leere Raum des Glases damit gefüllt ist, verstopft das Glas und lässt es eine Zeitlang stehen. Es scheidet sich weisser Schwefel aus, der nicht zusammenballt. Nachdem die Flüssigkeit entfärbt ist, erhitzt man sie zum Kochen. Der Ueberschuss des Gases lässt sich leicht austreiben. Die trübe Flüssigkeit wird mit $\frac{1}{10}$ -Chromlösung ausgemessen.

Wir haben zwei sehr empfindliche Reagentien, welche ausschliesslich eines der beiden Oxyde des Eisens anzeigen, und diese sind Ferridcyankalium für Eisenoxydul, und Rhodankalium (Schwefelcyankalium) für

Eisenoxyd. Durch Anwendung des Rhodankaliums kann man feststellen, ob die zu untersuchende Lösung Eisenoxyd enthalte. Es entsteht alsdann eine tief braunrothe Färbung. Hierbei muss Salzsäure vorwalten, da essigsäures Eisenoxyd mit Rhodankalium diese Reaction nicht zeigt. Nach Ausspruch dieser Probe muss die Probe der Reduction unterworfen werden oder nicht. Sobald sie vollkommen zu Eisenoxydul reducirt ist, beginnt die Bestimmung. Es wird immer vorausgesetzt, dass man die titrirte Lösung des doppelt chromsauren Kalis in der Bürette habe, und mit dieser den Versuch beendige. Die zu prüfende Flüssigkeit enthält immer das Eisen als Oxydul. Man lässt nun die chromsaure Kalilösung zu der stark sauren Eisenoxydullösung aus einer Quetschhahnbürette, die hierzu allein anwendbar ist, weil man sie nicht aus der Hand zu legen hat, einfließen, und prüft von Zeit zu Zeit, ob die Eisenlösung mit Ferridcyankalium noch eine blaue Färbung hervorbringe. Zu diesem Zwecke muss man sich die Gewissheit verschaffen, dass das Ferridcyankalium kein Blutlaugensalz enthalte. Diese Probe macht man einmal für den ganzen Vorrath.

Man löst ein Körnchen dieses Salzes frisch auf und setzt dazu eine Eisenoxydullösung, die entschieden kein Oxydul enthält. Diese Bedingung lässt sich leicht leisten, wenn man reinen Eisenoxyd-Ammoniakalaun anwendet, oder ein Eisenchlorid, dessen verdünnte Lösung von einem Tropfen Chamäleon schon gefärbt wird, oder ein Eisenchlorid, was nach seiner Bereitung durch Salpetersäure kein Oxydul enthalten kann. Wird das Ferridcyankalium von dem reinen Eisenoxydsalze bräunlich gefärbt, ohne Spur einer Beimischung von Blau oder Grün, so ist es frei von Blutlaugensalz und brauchbar.

Die Lösung des Kaliumeisencyanids ist aber nicht haltbar, setzt einen blauen Absatz ab und enthält dann auch Blutlaugensalz. Mit einer solchen Flüssigkeit kann man nicht zu Ende kommen, weil sie sowohl auf Eisenoxydul- als Eisenoxydsalze reagirt. Ich habe gefunden, dass sie nur im Lichte zerstört wird, und dass im vollkommen dunklen Raume die Flüssigkeit sich sehr lange hält. Man stelle die Flasche aus weissem Glase in eine Kapsel aus dicker Pappe, verschliesse sie mit einem Stopfen, durch welchen die Tüpfelröhre fest hindurchgeht, und oben über den Stopfen schiebe man fest eine kreisrunde Pappscheibe, welche eben in die Pappkapsel hineingeht und alles Licht abschliesst. Man fasst beim Gebrauche diese Röhre an dem hervorragenden Ende an, und zieht sie mit der Pappscheibe und dem Stopfen aus dem Glase, um die Tropfen auf der Porzellanschale aufzusetzen. Die Flüssigkeit kann sehr verdünnt sein. Ein Körnchen des Salzes von der Grösse einer Erbse reicht hin für 50 bis 60 CC. der Probeflüssigkeit, und hierbei ist auffallend, dass eine sehr verdünnte Flüssigkeit ebenso deutlich gelb gefärbt ist, als eine solche, die 5 bis 6 mal mehr Salz enthält.

Von dieser Flüssigkeit macht man mit der Pipette eine Anzahl kleiner Tropfen auf einen Porzellanteller dicht neben einander und betupft einen

solchen Tropfen mit dem aus der Probe herausgezogenen dünnen Glasstabe. So lange noch viel Eisenoxydul vorhanden ist, erscheint die blaue Farbe glänzend berlinerblau; später wird das Blau trübe, undurchsichtig, durch Eisenchlorid grün erscheinend, noch später graublau mit Braun gemischt. Diese fortschreitende Veränderung der Reaction giebt einen ziemlich sichern Anhalt über den Verlauf der Zersetzung, so dass man grössere Mengen Chromlösung ohne Gefahr zusetzen kann. Je trüber und unreiner das Blau wird, in desto kleineren Mengen setzt man zwischen jeder Probe von der Lösung hinzu, mit drei Tropfen, dann mit zwei, zuletzt mit einem Tropfen. Bei concentrirten Flüssigkeiten hat man darauf zu achten, dass man die blaue Farbe des Chromchlorids selbst nicht für die erwartete Reaction betrachte. Einige Proben genügen, hierüber Gewissheit zu geben. Die Empfindlichkeit dieser Reaction ist sehr gross.

0,070 Grm. schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak in 800 bis 900 CC. Wasser gelöst gaben noch deutliche Reaction, in 1000 CC. noch eben eine grünliche Färbung. Da 0,070 Grm. Eisensalz 0,010 Grm. Eisen enthalten, so wird Eisen in 100000 Theilen Wasser gelöst noch eben angezeigt.

Obschon diese Arbeit eine Tüpfelanalyse ist, so ist sie doch nicht so zeitraubend, als man glauben sollte, und Erfahrung giebt eine solche Sicherheit, dass man eine Bestimmung bis auf einen einzigen Tropfen genau in verhältnissmässig kurzer Zeit ausführen kann. Die Anzahl der auf dem Porzellanteller gemachten Proben beschränkt sich zuletzt auf 6 bis 10. Die zu diesen Proben ausgeführte Flüssigkeit ist ganz ohne Bedeutung auf das Resultat, da man den Glasstab nur benetzt und abgeschleudert anwendet.

Sehr bequem ist es, einen kleinen feuchten Schwamm daneben liegen zu haben, an welchem man den Glasstab abstreicht, ehe man ihn wieder in die Flüssigkeit eintaucht.

Was die Stärke der anzuwendenden chromsauren Kalilösung betrifft, so ist es am zweckmässigsten, sie so zu nehmen, dass 1 CC. $\frac{1}{10000}$ Atom

Sauerstoff abgiebt, wo alsdann durch 1 CC. $\frac{1}{10000}$ Atom eines jeden Körpers angezeigt wird, welcher zu seiner Oxydation 1 At. Sauerstoff aufnimmt. 2 At. Chromsäure (Cr_2O_6) geben 3 At. Sauerstoff ab, es müsste also zu einer normalen Lösung $\frac{1}{3}$ At. doppelt chromsaures Kali, und zu einer Zehentlösung $\frac{1}{30}$ At. auf ein Liter genommen werden. Da aber Eisen nur $\frac{1}{2}$ At. Sauerstoff aufnimmt, so ist 1 CC. dieser Chromlösung

$= \frac{2}{10000}$ At. Eisen. Bei der Prüfung dieses Verhältnisses zeigte sich, dass bei der früheren Annahme des Atomgewichtes des Chroms zu 26,78, wo das doppelt chromsaure Kali 148,67 wird, jedesmal chromsaures Kali

zu viel vorhanden war, dass also das Atom des Chroms in Bezug auf Eisen = 28 zu hoch genommen ist. Es kommt hier weniger auf eine absolut richtige Bestimmung des Chroms an, als auf sein Verhältniss zu Eisen und Eisenoxydulsalzen, und dies kann durch dieselbe Operation ermittelt werden, wodurch wir das Eisen zu bestimmen suchen. Es ist sogar vor auszusetzen, dass wenn wir in dieser Weise das relative Verhältniss zwischen Eisen und doppelt chromsaurem Kali feststellen, dann zugleich eine Anzahl kleiner Fehler, die in der Methode und in den Atomgewichten liegen können, unschädlich gemacht werden, weil sie bei der Titrestellung in ganz gleicher Art, wie bei der Eisenbestimmung vorkommen müssen. Zunächst wurde der Werth des anzuwendenden schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniaks durch eine Gewichtsanalyse festgestellt.

2 Grm. dieses in feinen Krystallen angeschossenen und ganz luft-trocknen Salzes wurden in Salzsäure gelöst, mit Salpetersäure oxydirt, mit Ammoniak gefällt und vollkommen ausgewaschen.

Nach dem Trocknen und Glühen wog das Oxyd nach Abzug von 0,003 Grm. Filterasche 0,407 Grm. Diese sind = 0,2849 Grm. Eisen = 14,245 Proc. Die Berechnung verlangt 14,286 Proc. 1 Grm. dieses Doppelsalzes verbrauchte gegen Chamäleon 20,5 CC. dieser Flüssigkeit; $\frac{1}{7}$ Grm. Eisen zerstörte ebenfalls 20,5 CC. Chamäleon.

Es wurde zuerst genau abgewogener Eisendraht in Schwefelsäure gelöst und dazu von der berechneten Menge des chromsauren Kalis der grösste Antheil abgewogen hinzugefügt und nur der letzte Rest nach dem Ausspruch des Versuchs aus einer sehr genauen und in 10tel CC. getheilten Bürette hinzugefügt. Die dazu verwendete Chromlösung war empirisch und enthielt 10 Grm. Salz im Liter, also 0,010 Grm. im CC.

Die gewogene und gemessene Menge des chromsauren Kalis wurde zusammengelegt und daraus das Atomgewicht des chromsauren Kalis berechnet.

Eisen.	Verbrauch- tes chromsaures Kali.	Berechnetes Atomgewicht des chroms. Kalis.
0,56	0,4919	147,57
0,56	0,492	147,60
0,56	0,4915	147,45
1,157	1,010	147,50
0,637	0,560	147,69
Mittel . . .		147,56

Es kommen deshalb $\frac{147,56}{30} = 4,919$ Grm. doppelt chromsaures Kali auf 1 Liter, und das Atom des Chroms gegen Eisen = 28 würde 26,23 sein. Um sich jedoch gegen Zufälligkeiten sicherzustellen, muss man die gemachte Lösung mit der Bürette selbst, die man zu Analysen gebraucht, prüfen.

Löst man 0,56 Grm. Eisendraht in verdünnter Schwefelsäure auf, so müssen dazu genau 100 CC. der Probenflüssigkeit verbraucht werden. Wenn das nicht zutrifft, so kann man in verschiedener Art dem Fehler Rechnung tragen.

Gesetzt, 0,56 Grm. Eisen hätten nur 99,5 CC. verbraucht, so würden nach einer Proportion 0,5628 Grm. 100 CC. verbraucht haben.

Man würde also die Probe, welche man auf Procente Eisen prüfen wollte, zu 0,563 Grm. und nicht zu 0,56 Grm. abwägen, alsdann würden die CC. Chromlösung genau Procente Eisen angeben.

Oder man berechnet den Werth von 1 CC. der Chromlösung in der vorhandenen Bürette. Wenn 99,5 CC. Chromlösung 0,56 Grm. Eisen vorstellen, so ist 1 CC. $= \frac{1 \cdot 0,56}{99,5} = 0,005628$ Grm. Eisen, und man wendet nun diesen Factor statt des systematischen 0,0056 an.

Oder endlich, man bringt die Flüssigkeit in den Mischeylinder und stellt die Flüssigkeit durch abgemessene Mengen Wasser, dass sie genau der Stärke von 100 CC. für 0,56 Grm. Eisen entspreche.

Es wurde eine solche Chromlösung mit 4,919 Grm. doppelt chromsauren Kalis im Liter dargestellt und in eine Bürette eingefüllt.

Sodann wurden 0,291 Grm. Eisendraht abgewogen, in Schwefelsäure gelöst und mit dieser Flüssigkeit gemessen. Es wurden genau 52 CC. davon verbraucht. Diese mit 0,0056 multiplicirt geben 0,2912 statt der angewendeten 0,291 Grm.

Ein Stück Eisendraht wog 0,408 Grm.; es wurden verbraucht 73,1 CC. Chromlösung. Dies giebt 0,40936 Grm. Eisen.

Aus dem aus anderen Versuchen abgeleiteten Atomgewicht des Chroms zu 26,24, welches merkbar kleiner ist als das frühere 26,78, ergiebt sich das Atomgewicht des doppelt chromsauren Kalis zu 147,59, und es käme zur Zehntellösung $\frac{1}{30}$ At. mit 4,919 Grm. Aus den obigen mit Eisendraht vorgenommenen Versuchen war ebenfalls die Zahl 4,919 Grm. hervorgegangen. In Erwägung, dass der Eisendraht doch nicht absolut rein ist, liegt keine Veranlassung vor, das anderweitig ermittelte Atom des Chroms von 26,24 zu verändern. Ja wir finden in diesen Versuchen eine Bestätigung des neuen Atomgewichtes, welches, wenn das Eisen reiner angewandt würde, ebenfalls damit wachsen müsste.

Es bleibt also die Zehntelchromlösung aus dem systematischen Gewicht von 4,919 Grm. reinen doppelt chromsauren Kalis zu 1 Liter stehen.

Da man bei Tüpfelanalysen leicht den richtigen Punkt überschreitet, so ist es wichtig, eine solche überstürzte Bestimmung wieder in Ordnung

bringen zu können. Man setzt dann eine kleine gewogene Menge schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak zu, und vollendet die Analyse in gleicher Art, aber mit grösserer Sorgfalt.

Ein Stück Eisendraht wog 0,310 Grm. und die Bürette war eben bis 56,2 CC. ausgelaufen, als man bemerkte, dass der richtige Punkt schon überschritten war. Es wurde nun 0,1 Grm. schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak zugesetzt und dann die Operation bis zu Ende gebracht. Es waren im Ganzen 58 CC. verbraucht. Zieht man nun die 2,55 CC. Chromlösung ab, die 0,1 Grm. Eisensalz entsprechen, so bleiben 55,45 CC. Diese mit 0,0056 multiplicirt geben 0,31052 Grm. Eisen, statt der angewendeten 0,310 Grm.

Oder einfacher, wenn man empirische Eisenlösung mit 70 Grm. des Doppelsalzes im Liter unter Petroleum (S. 165) vorrätig hat, so setzt man davon 1 CC. zu, titirt wieder aus, und zieht 0,010 Grm. Eisen ab.

Eisen und seine Verbindungen werden nach dieser Methode direct bestimmt, dagegen die oxydirenden Körper nach Restmethoden, indem ein Ueberschuss des Eisensalzes angewendet wird, und der Rest desselben mit Chromlösung zurückgemessen wird. Die Grundlage der Methode ist deshalb ursprünglich das Eisen. Ist aber einmal das Verhältniss von Eisen und chromsaurem Kali festgestellt, so kann man auch dieses Salz wegen seiner Unveränderlichkeit und leicht zu erreichenden Reinheit als Grundlage annehmen.

E i s e n .

§. 87.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Zehntel-Chromlösung = 1 Proc. Substanz.	1 CC. Zehntel-Chromlösung ist gleich
79. 2 At. Eisen .	2 Fe	56	0,56 Grm.	0,0056 Grm.
80. 1 At. Eisen-oxyd	Fe ₂ O ₃	80	0,80	0,0080
81. 2 At. krystall. Eisenvitriol .	2 (FeO + 8 O ₃ + 7 HO)	278	2,78	0,0278
82. 2 At. krystallis. schwefelsaur. Eisenoxydul-Ammoniak .	2 (FeO + 2 SO ₃ + NH ₄ O + 6 HO)	392	3,92	0,0392

Dass sich das Eisen nach dieser Methode bestimmen lasse, ist soeben gezeigt und mit Beispielen belegt worden. Das Eisen muss jedesmal in den Zustand des Oxyduls übergeführt werden, wenn es nicht schon in diesem Zustande vorhanden ist. Entsteht z. B. die Frage, wie viele Procente Eisen enthält das schwefelsaure Eisenoxydul-Ammoniak, so wägt man das Salz im Atomgewicht des Eisens zu 0,56 Grm. ab, und macht die Bestimmung. Es wurden 14,25 CC. gebraucht. Es enthält also 14,25 Proc. Eisen, nach der Berechnung 14,286.

Man wollte aus dieser Analyse die Menge des Eisendoppelsalzes bestimmen, so multiplicirt man die 14,25 CC. mit 0,0392, was 0,5586 Grm. giebt, statt der angewendeten 0,56 Grm. 1 Grm. Eisenvitriol erforderte 35,6 CC. Chromlösung; diese berechnen sich mit 0,0056 multiplicirt zu 0,19936 Grm. Eisen. Die Berechnung giebt 0,2015 Grm., und mit 0,0278 multiplicirt berechnen sie sich zu 0,98968 Grm. Eisenvitriol statt 1 Grm., der angewendet wurde. Die grösseren Krystalle des Eisenvitriols enthalten etwas Mutterlauge, weshalb er sich auch nicht zur Titrestellung eignet.

Von einer vorhandenen Eisenlösung wurden 5 CC. abgemessen und = 29,5 CC. Chromlösung gefunden. War es nun Eisenvitriol, so enthalten die 5 CC. $29,5 \times 0,0278 = 0,8201$ Grm. Eisenvitriol, war es Eisendoppelsalz, so enthalten sie: $29,5 \times 0,0392 = 1,1564$ Grm. Eisendoppelsalz, oder endlich als metallisches Eisen berechnet 0,1652 Grm. Zur Bestimmung des Eisens hat das chromsaure Kali vor dem Chamäleon den Vorzug, dass seine Lösung unveränderlich ist, und dass man durch einfaches Abwägen des Salzes und Lösen in der Titreflasche sogleich eine Flüssigkeit erhält, welche bis zum völligen Verbrauch ganz gleiche Resultate giebt. Gegen das Ueberschreiten des Zersetzungspunktes kann man sich leicht durch einen kleinen Handgriff sicherstellen. Man giesst von der zu bestimmenden Flüssigkeit einige Cubikcentimeter in ein kleines Reagenzglas, und arbeitet mit dem Reste weiter. Kömmt man schrittweise an den Punkt, dass die blaue Farbe sehr schwach auftritt, so setzt man diesen Rest zu und vollendet die Messung. Hat man zuerst den Punkt überschritten, so wird durch den Zusatz des zur Seite gestellten die Analyse meistens wieder in Ordnung gebracht, wo man dann jetzt mit Sorgfalt bis zu Ende vorgehen kann.

Hat man nur mit Eisenbestimmungen zu thun, so bedient man sich gewöhnlich der empirischen Methode.

Wenn das Atomgewicht des Chrms zu 26,24 angenommen wird, so ist das doppelt chromsaure Kali 147,59. Da diese 3 Atome Sauerstoff abgeben, so haben wir ein Drittel dieser Menge, oder 49,196 Grm. zu nehmen, um 1 At. Sauerstoff zu erhalten, und dieses 1 At. Sauerstoff oxydirt 2 At. Eisen. Es sind also 56 Eisen : 49,196 doppelt chromsaurem Kali = 1 Grm. Eisen : 0,8785 Grm. doppelt chromsaurem Kali

Man bedarf also zur Oxydation von 1 Grm. Eisen: 0,8785 Grm. doppelt chromsaures Kali in empirischer Lösung.

Man bereitet sich demnach eine Flüssigkeit von 8,785 Grm. doppelt chromsaurem Kali zu 1 Liter, welches hinreichend ist für 10 Proben Eisen zu 1 Grm.

Diese Flüssigkeit wird, zum Unterschiede von der systematischen Flüssigkeit, empirische Normallösung heißen.

Von dieser pipettirt man 100 CC. in eine Literflasche und füllt sie bis an die Marke an, so erhält man die empirische Zehntellösung.

Von der Normallösung ist 1 CC. = 0,010 Grm. Eisen,

und von der Zehntellösung 1 CC. = 0,001 Grm. Eisen.

Das Eisen soll nun, wie das Silber, zu Tausendsteln bestimmt werden. Um nun jedenfalls noch etwas Eisen in der mit chromsaurem Kali versetzten Lösung zu haben, wäge man etwas mehr als 1,000 Grm., also etwa 1,050 Grm. ab.

Diese löse man mit Sorgfalt, dass nichts verspritzt, in reiner Salzsäure oder Schwefelsäure, und nach geschieder Lösung lasse man aus einer Pipette 100 CC. Normallösung auf einmal hinzu. Ueber die Manipulation beziehe ich mich auf das, was von der empirischen Silberprobe gesagt werden wird. Aus den 1,050 Thln. der Probe sind nun 1,000 Thle. Eisen bereits oxydirt; man bringt nun die Flüssigkeit unter die mit Zehntellösung gefüllte Bürette, und lässt diese Flüssigkeit unter Betupfen von Ferridcyankalium tropfenweise hinzu, bis die blaue Farbe derselben eben aufhört. Jeder CC. dieser Flüssigkeit ist gleich 0,001 Eisen. Man addirt die CC. zu den 1,000 Thln., und berechnet die erhaltene Zahl auf die angewandten 1,050 Thle.

Die Auflösung selbst macht man am besten in einer etwas weiten und langen Probirrhöhre (20^{mm} auf 200^{mm}), die schief in einem Stative eingeklemmt und lose mit einem Stopfen bedeckt ist. Man kann auch das stinkende Gas durch eine Kautschukröhre in Wasser leiten. Die Auflösung ist beendet, wenn die mit weissem Schaum schwimmenden Eisentheilchen verschwunden sind. Nach der Lösung spült man die Flüssigkeit in eine passende Flasche, welche schon 100 CC. der Normallösung enthält. Man schüttelt um und titirt mit der Zehntellösung in bekannter Weise zu Ende.

1,050 Grm. Krupp'scher Gussstahl von einem Drehspan der Spandauer Geschützgiesserei wurden nach der Lösung mit 100 CC. (= 1 Grm. Eisen) Normallösung versetzt und erforderten noch 40,2 CC. Zehntellösung. Es sind also im Ganzen 1,000 + 0,0402 oder 1,0402 Thle. reines Eisen in 1,050 Theilen Stahl enthalten oder 990,6 Tausendstel. Es enthält dieser berühmte Stahl also noch nicht ein ganzes Procent Kohlenstoff. Die Auflösung war sehr wenig durch Kohle getrübt, und das entweichende Gas roch sehr stark. Eine zweite Probe gab 989,5 Tausendstel.

Im Vergleich zur Silberprobe hat diese letztere ein schärferes Zeichen der Erkennung in der Flüssigkeit und verliert keine Substanz durch Betupfen.

Will man sich der gewöhnlichen systematischen Flüssigkeiten be-

dienen, so hat man etwas mehr als 0,56 Grm. Eisen (etwa 0,58 Grm.) abzuwägen, diese mit 100 CC. der systematischen Zehntellösung zu versetzen, und dann mit einer Hundertstellösung die Analyse zu beendigen.

Bis jetzt hat man bei metallischem Eisen entweder nur die anderen Stoffe, wie Kohlenstoff, Silicium, bestimmt und das Eisen als Ausgleichung der gewogenen Substanz angesetzt, oder dasselbe als Oxyd gefällt und nach dem Glühen gewogen.

Eine ähnliche Methode liesse sich auch durch Chamäleon ausführen, indem man die Oxydation von 1 Grm. Eisen durch chlorsaures Kali vollzöge. Zu der Lösung von etwas mehr als 1 Grm. Substanz kämen 0,3647 Grm. reines chlorsaures Kali und der Rest des Eisens würde mit Chamäleon gemessen, was auf Eisendoppelsalz titrirt wäre. Ein Nachtheil ist es, dass das chlorsaure Kali wegen seines grossen Sauerstoffgehaltes mit einem so kleinen Gewicht auftritt, dagegen fällt die Betupfung hinweg und die Erscheinung des Endes ist deutlicher.

Bei beiden Analysen ist zu bemerken, dass man eine überstürzte Bestimmung durch Zusatz gewogener Mengen von schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak wieder in Ordnung bringen kann. Man wägt je nach Bedürfniss 0,007 oder 0,070 Grm. ab, welche gleich 0,001 oder 0,010 Grm. metallischen Eisens sind, und die man bei der schliesslichen Feststellung in Abrechnung bringt.

C h r o m.

§. 88. Chrom = 26,24; Chromsäure (CrO_3) = 50,24; doppelt chromsaures Kali ($2\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{KO}$) = 147,59; chromsaures Bleioxyd ($\text{CrO}_3 + \text{PbO}$) = 161,81.

- | | | | | |
|----|---------------------------------|---|---|----------------------|
| 1) | Schwefels. Eisenoxydul-Ammoniak | × | 0,0446 | = Chrom |
| 2) | " " " | × | 0,0854 | = Chromsäure |
| 3) | " " " | × | 0,1255 | = dopp. chroms. Kali |
| 4) | " " " | × | 0,275 | = chroms. Bleioxyd |
| 5) | " " " | × | <div style="border-top: 1px solid black; display: inline-block; width: 100%;"> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> Verbind. mit 2 At. Chrom 1176 </div> </div> | |
| | | | | = ders. Verbindung |
| 6) | " " " | × | <div style="border-top: 1px solid black; display: inline-block; width: 100%;"> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> Verbind. mit 1 At. Chrom 588 </div> </div> | |
| | | | | = ders. Verbindung |
| 7) | Metallisches Eisen | × | 0,3123 | = Chrom |
| 8) | " " | × | 0,598 | = Chromsäure |
| 9) | " " | × | 0,8784 | = dopp. chroms. Kali |

10)	Metallisches Eisen	$\times 1,926$	= chroms. Bleioxyd
11)	" "	$\times \frac{\text{Verbindung mit 2 At. Chrom}}{168}$	= ders. Verbindung
12)	" "	$\times \frac{\text{Verbindung mit 1 At. Chrom}}{84}$	= ders. Verbindung
13)	1 CC. Zehntel-Chromlösung . . .	$\times 0,001749$	= Chrom
14)	" " "	$\times 0,003349$	= Chromsäure
15)	" " "	$\times 0,00492$	= dopp. chroms. Kali
16)	" " "	$\times 0,01078$	= chroms. Bleioxyd

Die Chromsäure wird mit ihren eigenen Salzen gemessen und das schwefelsaure Eisenoxydul-Ammoniak oder das metallische Eisen ist nur der Zwischenkörper, auf den die bekannte Lösung und der unbekannte Körper bezogen werden.

Wenn man eine gegebene chromsaure Verbindung zu bestimmen hat, so tarirt man auf der Wage ein offenes Becherglas mit Eisendoppelsalz gefüllt. Die chromsaure Verbindung ist in saurer Lösung ebenfalls in einem Becherglase. Man bringt nun mit einem Löffel, alles über einem Bogen schwarzen Papiers, kleine Mengen des Eisensalzes zu der chromsauren Verbindung, schüttelt um bis das Eisensalz gelöst wird und die Farbe des Gemenges rein smaragdgrün geworden ist. Es kommt darauf an, einen kleinen Ueberschuss des Eisendoppelsalzes zu haben, was man durch Prüfen auf einem Porzellanteller mit Tropfen einer Ferridcyankaliumlösung erfährt. Im vorliegenden Falle soll die Vermischung beider eine blaue Färbung erzeugen. Man setzt das Glas mit dem Eisensalze auf die Wage zurück und bestimmt den verbrauchten Theil durch Gewichtszulage, wobei vorausgesetzt ist, dass nichts verloren gegangen, und dass das Fehlende sich wirklich in der Probe befinde.

Man hat nun noch den kleinen Ueberschuss des Eisendoppelsalzes mit Chromlösung zu bestimmen, was in bekannter Art ausgeführt wird. Diesen berechnet man auf Eisendoppelsalz, zieht diese Menge von der durch Rückwiegen erhaltenen ab, und multiplicirt das Eisensalz mit dem richtigen Factor, um die gesuchte Substanz zu erhalten.

Ein Beispiel möge dies anschaulicher machen. 1 Grm. doppelt chromsaures Kali wurde zur Bestimmung genommen.

Von der vorhandenen Chromlösung wurden 99,8 CC. verbraucht, um 3,92 Grm. Eisendoppelsalz zu oxydiren.

Die ganze Menge des durch Rückwiegen bestimmten Eisendoppelsalzes betrug 8,158 Grm., und es waren 3 CC. Chromlösung verbraucht worden, um den Ueberschuss des Eisensalzes wegzunehmen.

Die 3 CC. Chromlösung sind $= \frac{3 \cdot 3,92}{99,8} = 0,1177$ Grm. Eisendoppelsalz; ziehen wir diese von 8,158 Grm. ab, so bleiben 8,0403 Grm.

Eisendoppelsalz, und diese mit 0,1255 multiplicirt geben 1,009 Grm. doppelt chromsaures Kali, statt des angewendeten 1 Grm.

Kommen viele chromsaure Verbindungen zur Analyse vor, so ist es zweckmässig, sich eine Eisenlösung von gleicher Stärke wie die Chromlösung zu bereiten. Eine solche enthält 39,2 Grm. schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak in 1 Liter und wird sogleich stark mit Schwefelsäure angesäuert. Lässt man diese Flüssigkeit in die saure Lösung des chromsauren Salzes einfließen, so bemerkt man an der Einfallstelle den Uebergang der gelbgrünen Farbe in die smaragdgrüne und man kann danach den Zufluss regeln. Dagegen geben die Reactionen mit Ferridcyankalium gar keine Anzeigen, bis Eisenoxydul im Ueberschusse ist. Es wird also der richtige Punkt viel leichter überschritten, als bei dem umgekehrten Verfahren, und man muss den Ueberschuss mit der Chromlösung wegnehmen. In diesem Falle erhält man das Resultat in CC. der Chromlösung, und es wäre ein Umweg, wenn man erst durch Eisensalz hindurch rechnen wollte. Die Lösung des chromsauren Kalis enthält 4,919 Grm. Salz im Liter, also im CC. 0,004919 Grm.

Da das chromsaure Kali 2 At. Chrom enthält, so muss jede andere Verbindung, die nur 1 At. Chrom enthält, doppelt genommen werden, und davon ist der 30ste Theil im Liter, und der 30000ste im CC.

In dieser Art sind die vier letzten Positionen der Rubrik in diesem Paragraphen zu verstehen.

Man kann sich endlich einer jeden beliebigen Eisenoxydullösung zu dieser Analyse bedienen. In diesem Falle bestimmt man das Verhältniss dieser Lösung zu der titrirten Chromlösung, indem man beide aus Büretten ausfliessen lässt. Nach dieser Zahl berechnet man die Eisenlösung auf Chromlösung.

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

§. 89.	2 Atom Eisenoxydul zersetzen 1 Atom MnO_2 , also
	56 Eisen = 43,57 = MnO_2
	Metallisches Eisen . . $\times 0,778$ = MnO_2
	Schwefels. Eisenoxydul-Ammoniak
	<u>9</u> = MnO_2

Das Verfahren ist ganz wie bei der Chamäleonanalyse, nur die Bestimmung des Ueberschusses nach der Methode verschieden.

K u p f e r.

§. 90.

Substanz.	Formel.	Atom- gewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Chrom- lösung = 1% Substanz.	1 CC. Chrom- lösung ist gleich
83. 2 At. Kupfer .	2 Cu	63,36 Gr.	0,6336 Grm.	0,006336 Gr.
84. 1 At. Kupfer- oxydul	Cu ₂ O	71,36 "	0,7136 "	0,007136 "
85. 2 At. Kupfer- oxyd	2 CuO	79,36 "	0,7936 "	0,007936 "
86. 2 At. Kupfer- vitriol	2 (CuO + SO ₃)	159,36 "	1,5936 "	0,015936 "
87. 2 At. krystall. Kupfervitriol .	2 (CuO + SO ₃ + 5 H ₂ O)	249,36 "	2,4936 "	0,024936 "

Titre auf Eisen wie S. 187.

Wir haben drei verschiedene Methoden, das Kupfer durch Eisen zu bestimmen.

1. Das Kupfer mit metallischem Eisen zu fällen, und das gebildete Eisenoxydul mit chromsaurem Kali zu bestimmen (C. Mohr).

2. Das niedergeschlagene Kupferoxydul mit Eisenchlorid zu zersetzen und das gebildete Eisenoxydul mit chromsaurem Kali zu bestimmen (Schwarz).

3. Das ausgefällte Kupfer in Eisenchlorid zu lösen und ebenfalls das Eisenoxydul zu bestimmen (Fleitmann).

1. Die salpetersäurefreie und möglichst neutrale Kupferlösung wird in einem verstopften Glase, dessen Luftraum mit Kohlensäure aus einem Entwicklungsapparate gefüllt ist, mit überschüssigem Eisendraht zersetzt, die Eisenlösung abgegossen, verdünnt, angesäuert und mit zehntelchromsaurem Kali gemessen.

Da 1 At. Eisen 1 At. Kupfer niederschlägt, und die Zehntelchromlösung auf 2 At. Eisen gestellt ist, so müssen in der Rubrik überall auch 2 At. Kupfer auftreten.

Es wurden zur Prüfung der Methode 4,9465 Grm. Kupfervitriol abgewogen, in Wasser gelöst und mit Eisendraht vollkommen gefällt. Es war nur 1 Tropfen freier Salzsäure zugesetzt. Die über dem Kupfer stehende Eisenoxydullösung wurde zu 300 CC. verdünnt, und davon

1.	100 CC.	=	65,3 CC.	Chromlösung	
2.	100 "	=	65,3 "	"	"
3.	100 "	=	66,0 "	"	gefunden.
			196,6		

Von dieser Chromlösung waren bei der eben vorhandenen Temperatur und derselben Bürette 99,6 CC. = 3,92 Grm. schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak gefunden worden.

Die 196,6 CC. berechnen sich nach der Proportion

$$99,6 : 100 = 196,6 : x$$

zu 197,389 CC. Zehntel-Chromlösung.

Diese mit 0,024936 multiplicirt geben

4,922 Grm. Kupfervitriol, statt der angewendeten

4,9465 "

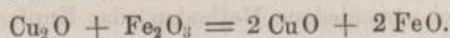
Nach der Berechnung enthalten 4,9465 Grm. Kupfervitriol

1,256 Grm. Kupfer.

Multipliciren wir die 197,389 CC. mit 0,006336, so erhalten wir

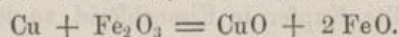
1,2506 Grm. Kupfer.

2. Nach Schwarz wird die Kupferlösung mit einem weinsteinsaurer Salze versetzt, dann mit Aetznatron alkalisch gemacht, und durch zugesetzten Trauben- oder Stärkezucker das Kupfer als Oxydul gefällt. Das Kupferoxydul wird in Salzsäure und Eisenchlorid gelöst, und dann das Eisenoxydul bestimmt:



Aus dieser Zersetzungsformel ersieht man, dass 2 At. Kupfer im Oxydul noch 2 At. Eisenoxydul erzeugen, und da die Zehntelchromlösung auf 2 At. Eisen gestellt ist, so gelten die Zahlen der obigen Rubrik.

3. Nach Fleitmann wird das Kupfer aus seiner salpetersäurefreien Lösung durch Zink metallisch gefällt, das gewaschene Kupfer mit Salzsäure und Eisenchlorid behandelt, und dann das Eisenoxydul bestimmt:



Man sieht aus dieser Zersetzungsformel, dass 1 At. Kupfer 2 At. Eisenoxydul erzeugt, und da die Zehntelchromlösung auf 2 At. Eisenoxydul steht, so können die Zahlen der Rubrik hier nicht gelten, sondern es muss nur 1 At. Kupfer darin vorkommen. Es müsste also beispielsweise die erste Zeile sein:

1 At. Kupfer, Cu, 31,68, die abzuwägende Menge für 1 CC. Chromlösung = 1 Proc. Kupfer = 0,3168 Grm., und 1 CC. Chromlösung = 0,003168 Grm. Kupfer sein. Beide letztgenannten Methoden sind hier nicht so zweckmässig als bei Chamäleon, weil die Reaction durch die Gegenwart des Kupfersalzes getrübt wird.

Salpetersäure.

Die Salpetersäure kann, wie unter Chamäleon (S. 199) durch Rück- §. 91.
messen des nicht oxydirten Eisenoxyduls von einer gewogenen Menge
Eisensalz bestimmt werden. Die Behandlung der Probe und alle Vor-
sichtsmaassregeln sind ganz dieselben, wie oben beschrieben, nur wird
hier das Eisenoxydul mit chromsaurem Kali zurückgemessen. Dieselben
Constanten gelten.

Zinnoxidul oder Chlorür.

Mène*) giebt an, dass man Eisenchlorid zur Bestimmung von Zinn- §. 92.
chlorür benutzen könne, indem das gefärbte Eisenchlorid, sobald es in
einem Ueberschusse vorhanden wäre, die Flüssigkeit lebhaft färbte. Ab-
gesehen davon, dass Eisenchlorid keine so starke Farbe besitzt, um im
Ueberschusse einiger Tropfen durch das Auge wahrgenommen werden zu
können, fehlen dieser Methode alle Garantien. Es ist nicht einmal nach-
gewiesen, sondern einfach behauptet, dass diese Zersetzung vollständig
sei. Die Wechselwirkung zwischen Zinnchlorür und Eisenchlorid geht
in der Kälte sehr langsam vor sich, und wird durch Sieden bedeutend
unterstützt. Allein auch so bleibt sie unvollendet stehen, wenn nicht ein
ansehnlicher Ueberschuss von Eisenchlorid vorhanden ist. Zunächst
suchte ich unter Anwendung von Wärme und unter Zusatz einiger Tropfen
Schwefelcyankaliumlösung die Sache praktischer zu machen. Die tiefe
Farbe des Schwefelcyaneisens ist ein weit besseres Zeichen als die blasse
Farbe des Eisenchlorids. Kocht man Zinnchlorür unter diesem Zusatze,
indem man aus einer Bürette eine verdünnte Eisenchloridlösung zuflies-
sen lässt, so kann man mit einiger Sicherheit den Punkt treffen, wo eine
hellröthliche Färbung einen Ueberschuss von Eisenchlorid anzeigt. Sehr
plötzlich und scharf ist dieser Uebergang dennoch nicht. Die so behan-
delte Flüssigkeit enthält nun noch Zinnchlorür; denn setzt man Stärke-
lösung zu, so werden noch einige CC. Jodlösung aufgenommen, ehe die
Farbe der Jodstärke erscheint. Während man einerseits Eisenchlorid
durch eine eben genügende Menge Zinnchlorür ganz reduciren kann, kann
man Zinnchlorür nicht durch eine genügende, sondern nur durch eine
überschüssige Menge Eisenchlorid oxydiren. Man müsste also die Ope-
ration umkehren, und die Zinnchlorürlösung zum Eisen setzen.

*) Compt. rend. Juli 1850 Nr. 4; Dingler's polytechn. Journal Bd. 117, S. 230.

Man bringt eine genügende Menge Eisenchlorid oder Eisenoxyd-Ammoniakalaun mit Zusatz von Schwefelsäure und etwas Schwefelecyankalium zum Kochen, giebt dann die zu bestimmende Zinnlösung oder Salz, gemessen oder gewogen hinzu, und unterhält das Kochen noch einige Augenblicke. Es ist zweckmässig, die Luft abzuhalten, um kein Eisenchlorür zu oxydiren. Dieses geschieht leicht, indem man das Gefäss mit einer doppelt gebogenen Glasröhre, die in Wasser taucht, schliesst, wo nach dem Erkalten das vorgeschlagene Wasser zurücksteigt und zugleich die nöthige Verdünnung und Abkühlung besorgt (vergl. S. 167). Man bestimmt nun das Eisenchlorür mit zehntelchromsaurem Kali. Die Zahlen sind jetzt sehr befriedigend übereinstimmend.

Lässt man Chromlösung allein auf Zinnchlorür wirken, so muss man das Ende der Zersetzung an der grünlichen Farbe erkennen, die aus der gelben des chromsauren Kalis und der blauen des Chromchlorids entsteht. Allein es ist dann noch Zinnchlorür vorhanden, wie man mit Stärke und 100stel Jodlösung erkennen kann. Das Gleiche findet statt, wenn man einige Tropfen Eisenchlorid als Indicator zusetzt und dann mit Ferridcyankalium durch Betupfen probirt. Die Zahlen schwanken beständig. Es sind dies bekanntlich die Fehler der früheren Streng'schen Methode.

Salpetrige Säure $\text{NO}_3 = 38$

Untersalpetersäure $\text{NO}_4 = 46$.

§. 93.

1 CC. Zehntelchromlösung = 0,0019 Grm. NO_3
 = 0,0046 „ NO_4

Die salpetrige und Untersalpetersäure reduciren die Chromsäure. Wendet man eine gemessene Menge Zehntelchromlösung an, so kann man durch Rückmessen der nicht zersetzten Chromsäure das Aequivalent der salpetrigen und Untersalpetersäure in CC. zehntelchromsaurem Kali ausgedrückt finden. Wenn man rothe Salpetersäure stark verdünnt, so kann man Eisenoxydulsalze zusetzen, ohne dass diese oxydirt werden, während die Chromsäure auch in jeder Verdünnung davon zersetzt wird. Auf diese Eigenschaften gründet sich die Operation.

Die salpetrige Säure bildet Salze, die Untersalpetersäure nicht, sondern sie zerfällt mit Wasser und Alkalien in Salpetersäure und Stickoxydgas. In Salzen hat man also nur salpetrige Säure zu bestimmen, und in der rauchenden Salpetersäure nimmt man die Untersalpetersäure an.

Um den Gehalt an Untersalpetersäure in der gelben oder rothen Salpetersäure zu bestimmen, verfährt man folgendermaassen. Man lässt

aus einer Bürette 10 CC. Zehntelchromlösung in ein Glas mit gläsernem Stöpsel, und dann mit einer Pipette 10 CC. der rauchenden Salpetersäure auf den Boden des Glases unter die Chromlösung, so dass letztere die Salpetersäure bedeckt. Beim gelinden Umschütteln geht die Verdünnung zugleich mit der Oxydation der Untersalpetersäure vor sich und es entwickelt sich keine Spur von Stickoxydgas. Man schüttelt das Glas tüchtig um, um allen Dampf zu absorbiren, die Lösung muss nun von unzersetztem chromsaurem Kali gelb gefärbt sein. Man verdünnt die Flüssigkeit mit 100 bis 150 CC. kalten Wassers. Nun lässt man aus einer anderen Bürette Zehnteileisenlösung (39,2 Grm. Eisendoppelsalz zu 1 Liter) hinzu, bis die gelbe Farbe eben verschwindet. Es tritt daher eine lichtgrüne des Chromchlorids, in starker Verdünnung kaum sichtbare, Färbung ein. Hätte man den Punkt übersprungen, so würde die Flüssigkeit Eisenoxydul enthalten und mit rothem Blutlaugensalz eine blaue Färbung auf einem Porzellanteller geben. Man könnte alsdann mit der Zehntelchromlösung diesen Ueberschuss wegnehmen. Zieht man nun die CC. der Eisenlösung von jenen der Chromlösung ab, so giebt der Rest die zersetzte Chromlösung an, die dann nach der Rubrik berechnet wird.

10 CC. einer hellgelben Salpetersäure erhielten in drei Operationen jedesmal 10 CC. Chromlösung und ganz übereinstimmend, einmal nach vorherigem Kochen 8,6 CC. Eisenlösung. Es sind also $1,4 \text{ CC. Chromlösung zerstört worden. Diese betragen } 1,4 \times 0,0046 = 0,0644 \text{ Grm. Untersalpetersäure in 10 CC. Salpetersäure.}$

Vergleiche übrigens das oben S. 201 über salpetrige Säure Vorgebrachte.

Streng's und Kessler's Methoden.

Streng hatte früher*) eine oxydimetrische Methode angegeben, §. 94. welche sich auf die Wechselwirkung von Chromsäure auf Zinnchlorür in saurer Lösung gründete. Dieselbe wurde von vielen, unter andern auch von mir mit lebhafter Anerkennung aufgenommen. Als ich dieselbe für die erste Auflage dieses Lehrbuches bearbeitete, fand ich, dass sie gewisse Unregelmässigkeiten darbot, welche von der Verdünnung und der Menge vorwaltender Säure abhingen, ebenso dass man nicht dieselben Zahlen erhielt, wenn man die Chromlösung zum Zinnchlorür fügte, als wenn man umgekehrt verfuhr. Ich fand mit Bestimmtheit, dass die Methode lange nicht diejenige Schärfe der Resultate darbot, die man von der Empfindlichkeit der Jodstärkereaction erwarten konnte, dass also der Grund in

*) Pogg. 92, 57.

einem Fehler der Methode selbst beruhen müsse. Diesen Fehler fand ich bei Entdeckung der Arsenigsäure-Jodmethode, und konnte dadurch den allgemeinen Grundsatz aufstellen, wonach solche Methoden beurtheilt werden müssen.

Wenn der zu oxydirende Körper in eine Säure übergeht, so muss die Einwirkung in alkalischer Flüssigkeit geschehen.

Wenn der zu oxydirende Körper in ein Oxyd übergeht, so muss die Einwirkung in saurer Flüssigkeit geschehen.

Unter diesen Bedingungen entstehen genaue und gleichbleibende Resultate.

Chromsäure gegen Eisenoxydul bildet Chromoxyd und Eisenoxyd, also zwei Oxyde, und die Einwirkung ist in saurer Lösung constant.

Chromsäure gegen Zinnchlorür bildet Chromoxyd und Zinnsäure, und die Einwirkung ist in saurer Lösung unsicher.

Jod gegen Zinnchlorür ist in saurer Lösung unsicher, in alkalischer bestimmt;

ebenso Jod gegen arsenige Säure und Antimonoxyd in saurer Lösung unsicher, in alkalischer bestimmt. In den drei letztgenannten Fällen entstehen die Säuren von Zinn, Arsen und Antimon und ein neutrales Haloidsalz.

Aus obigen Gründen wurde die Streng'sche Methode in der 2. Auflage dieses Werkes weggelassen, und nur Chromsäure gegen Eisenoxydul beibehalten.

Aus der allgemeinen Betrachtung ergiebt sich auch, warum die Kessler'schen Methoden*) keine genauen sind.

Derselbe stellte

1. Arsenige Säure gegen Chromsäure,
2. Antimonoxyd gegen Chromsäure,
3. Arsenige Säure gegen Uebermangansäure,
4. Antimonoxyd gegen Uebermangansäure.

Arsenige Säure und Antimonoxyd (gleichbedeutend mit antimoniger Säure) werden nur in alkalischer Lösung vollständig oxydirt; da aber Chromsäure und Uebermangansäure durch ihre Reduction in Oxyde übergehen, die in alkalischer Lösung nicht existiren können, so können durch die beiden letzteren die beiden ersteren nicht gemessen werden. Es wird nicht in Abrede gestellt, dass kleine Mengen arseniger Säure und Antimonoxyd durch einen Ueberschuss von Chromsäure oder Uebermangansäure in saurer Lösung in Arsen- und Antimonsäure umgesetzt werden können, aber es geschieht dies nicht bei jeder Verdünnung und es geschieht nicht vollständig, so dass in saurer Lösung kleine Mengen von arseniger Säure und Chromsäure nebeneinander bestehen können, ebenso von Antimonoxyd und höheren Oxyden des Mangans und der Uebermangansäure.

*) Pogg. 118, 17.

Arsenige Säure und Antimonoxyd in saurer Lösung geben gegen Chromsäure kein deutliches Zeichen der Beendigung der Zersetzung, und man muss mit titrirter Eisenlösung zurückmessen; gegen Uebermangansäure sind beide je nach der Verdünnung ungleich wirksam.

Man betrachte selbst die Resultate von Kessler. Auf 10 CC. Arsenlösung gebrauchte er bei Verdünnung zu 100 CC. 18,4 CC. Chamäleon, bei Verdünnung zu 400 CC. 20,2 CC. desselben. Dann sagt er (Pogg. 118, 49), dass bei der dunkeln, beinahe schwarzbraunen Farbe der Flüssigkeit der Moment der eintretenden Röthung äusserst schwierig zu bemerken gewesen sei. Das wird man wohl nicht für eine gute Methode zu halten haben. Die eingetretene rothe Färbung verschwindet oft noch nach einigen Minuten, woraus hervorgeht, dass arsenige Säure und Antimonoxyd mit Uebermangansäure eine Zeitlang nebeneinander bestehen können. Ebenso trostlos sind Kessler's Zahlen für 0,05 Grm. Antimonoxyd, welche in 20 CC. Salzsäure gelöst 16,2 CC. Chamäleon, in 10 CC. Salzsäure 22,6 CC. Chamäleon, also 6,4 CC. mehr erforderten.

Es handelt sich nicht darum, ob man mit Einhaltung aller Verhältnisse eine Reihe brauchbarer Zahlen erhält, sondern die Erscheinung des Endes muss scharf, und die Zahlen bei sehr ungleichen Verhältnissen ungleich sein. Wenn Kessler meint, dass meine Erklärung dieser Unsicherheit, wegen gleichzeitiger Bildung von einem Oxyde und einer Säure, allen denen, welche nur mit den Elementen der Chemie vertraut sind, unverständlich sei, so mag er darin Recht haben, wenn er das von sich selbst abnimmt, dagegen wird eine tiefere Einsicht es deutlich erscheinen lassen, dass die Bildung einer Säure von der Gegenwart eines Alkali, und eines Oxydes von der einer Säure begünstigt werde. Die Kessler'schen Methoden sind aber wegen Vorhandensein weit besserer nicht nur überflüssig, sondern sie sind geradezu schlecht, weil die Zersetzung, wie Lenssen *) nachgewiesen hat, abnormal ist. Mit der Verdünnung nimmt die Menge des Chamäleons zu, mit erhöhtem Zusatz von Säure nimmt seine Menge ab. Beides macht die Methode unbrauchbar. Gute Methoden sind Uebermangansäure und Chromsäure gegen Eisenoxydul, Jod gegen Zinnoxidul, arsenige Säure und Antimonoxyd in kohlensaurer Alkalilösung; dagegen schlecht sind arsenige Säure und Antimonoxyd in saurer Lösung gegen Chromsäure und Uebermangansäure. Solche Methoden haben, wie Lenssen sagt, nur so lange Berechtigung, als andere Methoden, auf directe Oxydation sich stützend, nicht existiren. Ist eine Einwirkung abnormal, so ist auch die Restmethode werthlos, weil dadurch Mengen als oxydirend zurückgemessen werden, die schon hätten reducirt sein sollen.

*) Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem. 2, 171.