

III.

August Streng.

Doppelt chromsaures Kali gegen Zinnchlorür.

Siebenundzwanzigstes Capitel.

Allgemeines über die Methode.

Diese schöne Methode wurde von Dr. August Streng*), Chemiker an der Bergschule zu Clausthal, angegeben. Sie gründet sich ebenfalls auf die von Dupasquier angewendete Jodstärkereaction, welche auch von Bunsen in seiner umfassenden Arbeit, die eben beschrieben ist, mit dem grössten Erfolge angewendet wurde.

In der Methode von Streng ist das Maass der Oxydation eine titrirte Flüssigkeit von saurem chromsaurem Kali, und das Maass der Reduction eine Lösung von Zinnchlorür, deren Verhältniss zur Chromlösung, wie wir die Lösung des doppelt chromsauren Kalis der Kürze wegen nennen wollen, durch vorläufige Versuche festgestellt ist.

Wenn eine Lösung von saurem chromsaurem Kali mit einer Säure versetzt wird, so tritt die Chromsäure in Freiheit, und die freie Chromsäure ist es, welche oxydirt.

Ist zugleich Jodkalium vorhanden, so wird auch Jodwasserstoffsäure in Freiheit gesetzt, und diese zersetzt sich augenblicklich mit der Chromsäure in freies Jod und Chromoxyd. Das freie Jod färbt die gleichzeitig vorhandene Stärke mit intensiv blauer Farbe. Sind aber andere Körper vorhanden, welche den Sauerstoff der Chromsäure aufnehmen können, so tritt die Färbung der Stärke durch Jod nicht eher

*) Poggendorff's Annalen, Bd. 92, S. 57.

ein, als bis diese anderen Körper vollkommen oxydirt sind. Es ist alsdann das Auftreten der blauen Farbe das Zeichen der vollendeten Oxydation der gleichzeitig vorhandenen oxydirbaren Körper.

Sind solche Körper zu messen, welche Sauerstoff abgeben oder welche dem Sauerstoff ganz ähnlich wirken, wie Jod, Chlor, so müssen diese Körper vorerst reducirt werden, und dies geschieht durch Zinnchlorür, welches sich dadurch in Zinnoxid, Zinnchlorid oder Zinnjodid, überhaupt in eine dem Zinnoxid analoge Verbindungsstufe verwandelt. Da das Zinnchlorür Jod aufnimmt, so ist es auch im Stande, die Jodstärke zu zersetzen, und es kann deshalb keine blaue Farbe entstehen, so lange noch Zinnchlorür vorhanden ist. Tritt aber endlich bei fernem Zusatz von Chromlösung die blaue Farbe auf, so ist dies das Zeichen, dass das im Ueberschuss zugesetzte Zinnchlorür oxydirt ist.

Wir haben demnach zwei Formen der Analyse.

1) Für sauerstoffaufnehmende Körper die directe Messung mit einer Chromlösung nach geschehenem Zusatz von freier Salzsäure, Jodkalium und Stärkelösung; hierhin gehört die Bestimmung des Zinns selbst.

2) Für sauerstoffabgebende Körper nach vorheriger Reduction mit einer gemessenen, aber überschüssigen Menge Zinnchlorür und Bestimmung des nicht oxydirten Zinnchlorürs durch Chromlösung, ebenfalls nach Zusatz von Säure, Jodkalium und Stärkelösung; Restmethode.

Sämmtliche Zersetzungen geschehen in stark saurer Lösung, wozu man sich der reinen Salzsäure bedient.

Was die Wahl der beiden von Streng angewendeten Stoffe betrifft, so kann sie eine glückliche genannt werden. Bei dem reducirenden Körper handelte es sich um einen solchen, welcher die Jodstärke entfärbt. Es thun dies der Schwefelwasserstoff, die schweflige Säure, die Kupferoxydulsalze, die Zinnoxidulsalze, die arsenige Säure in alkalischer Lösung; es thun dies aber nicht die Eisenoxydulsalze (weil Eisenjodid nicht existirt), die Kleesäure, das Blutlaugensalz, die arsenige Säure in saurer Lösung. Unter den erstgenannten Körpern ist offenbar das Zinnchlorür der beste. Zwei der anderen sind Gase und im höchsten Grade vergänglich; die Kupferoxydulsalze sind ebenfalls sehr vergänglich, schwerlöslich, geben mit Jodkalium sogleich einen Niederschlag und werden im oxydirten Zustande blau, also der Jodstärke ähnlich. Arsenige Säure wirkt nur entfärbend auf die Jodstärke im alkalischen Zustande, welcher bei unseren Versuchen ausgeschlossen ist, da in diesem Zustande die Chromsäure nicht zersetzt wird. Es bleibt also das Zinnchlorür als der vorzüglichste reducirende Körper zu betrachten. Dass es sich in lufthaltigen Gefässen oxydirt, ist allerdings ein Uebelstand, den wir jedoch nicht heben können. Es dürfte wohl vergeblich sein, sich nach einem in saurer Lösung luftbeständigen reducirenden Körper umzusehen.

Das saure chromsaure Kali hat als Urmaass sehr anzuerkennende Eigenschaften. Es ist sehr leicht chemisch rein darzustellen, enthält in

diesem Zustande kein Wasser, lässt sich leicht schmelzen und von allem hygroskopischen Wasser befreien; es ist im geschmolzenen Zustande so wenig Feuchtigkeit anziehend, dass man es mit grosser Sicherheit in jeder beliebigen Menge abwägen kann. Zudem hat es ein hohes Atomgewicht, dessen Grösse aus den fast übereinstimmenden Versuchen von Moberg und Wildenstein sehr gut feststeht, und ist im gelösten Zustande absolut haltbar und keiner Entmischung unterworfen.

Achtundzwanzigstes Capitel.

Die Maassflüssigkeiten.

1) Die Zinnchlorürlösung.

Man stellt sich die Zinnchlorürlösung am besten aus reinem Zinn dar. Feines Bancazinn erhält man überall bei Zinngießern käuflich. Um es jedoch zu lösen, muss man es in eine feiner vertheilte Gestalt bringen. Man schmilzt in einem reinen hessischen Tiegel ein halbes oder ganzes Pfund Zinn bei gelinder Hitze ein und giesst das geschmolzene Metall in ein hohes, mit kaltem Wasser gefülltes Gefäss tropfenweise ein. Unter heftigem Umherspritzen von Wasser vertheilt sich das Metall zu einem lockeren, schwammartigen Gekräusel von Metallplättchen, welche in dieser Gestalt von reiner Salzsäure leicht gelöst werden. Man trocknet das Metall ab und bewahrt es in einem weithalsigen, gut verschlossenen Glase. Um sich die Zinnchlorürlösung zu machen, nimmt man einen Theil dieses Metalls, übergiesst es in einem Becherglase mit reiner Salzsäure, fügt ein Stück Platinmetall oder den Deckel eines Platintiegels hinzu und erwärmt gelinde, indem man das Glas mit einem grossen Uhrglase oder einem Stücke eines zerbrochenen Kolbens bedeckt. Es ist überraschend, wie die Gegenwart des Platins die Lösung des Zinns befördert. Der Wasserstoff der Salzsäure wird fast ganz auf dem Platin entwickelt, wenn dasselbe mit dem metallischen Zinn in Berührung ist. Das Platin bleibt vollkommen rein, so dass sich die Combination von Platin und Zinn mit Salzsäure gewiss als eine sehr wirksame galvanische Kette gebrauchen lässt. Schon in kalter officineller Salzsäure, welche das Zinn allein gar nicht angreift, entwickeln sich durch Berührung mit Platin augenblicklich Wasserstoffblasen an diesem.

Das Zinnchlorür darf nicht neutral sein, sondern muss viel freie Salzsäure enthalten; man kann deshalb die wasserhelle und klare Flüssigkeit

sigkeit abgiessen, wenn in der Wärme die Wasserstoffentwicklung am Platin schwach zu werden anfängt. Man giesst die Flüssigkeit in ein mit Glasstöpsel wohl zu verschliessendes Glas, bringt nach Bedürfniss neue Salzsäure und Zinnspähne in das Lösungsglas, bis man eine entsprechende Menge der Lösung bereitet hat. In das Glas selbst werfe ich noch einige Zinnspähne.

Die directe Lösung des Zinns in Salzsäure giebt im Allgemeinen eine schönere Flüssigkeit, als die Lösung des käuflichen Zinnsalzes in Wasser und Salzsäure. Meistens löst sich dieses Salz in Wasser trüb auf, und die Trübung verschwindet auch nicht immer durch Zusatz von Salzsäure, indem das Zinnoxid in Salzsäure ziemlich unlöslich ist. Ebenso wird eine anfänglich klare Lösung des Zinnsalzes mit der Zeit trüb, und ein Zusatz von Salzsäure reicht häufig, trotz aller Lehrbücher, nicht hin, die Klarheit wieder hervorzubringen. Man kann jedoch eine trübe Zinnlösung wieder klar machen, wenn man sie mit metallischem Zinn, Platin und freier Salzsäure erwärmt. Es wird alsdann das Zinnoxid wieder reducirt und die Flüssigkeit wird wasserklar. Hat man schönes trockenes Zinnsalz, was sich nur mit geringer Trübung in Wasser löst, so kann man dasselbe auch sehr gut zur Lösung verwenden, indem man es erst mit reiner Salzsäure übergiesst, löst und dann erst das fernere Wasser zusetzt. Die Zinnchlorürlösung ist immer oxydabel, und deshalb hat es keinen besonderen Nutzen, ihr eine bestimmte Stärke zu geben, sondern man bestimmt an jedem neuen Arbeitstage die Stärke der Zinnchlorürlösung durch eine neue Titrestellung. Statt der flüssigen Zinnchlorürlösung habe ich das krystallisirte Doppelsalz aus Zinnchlorür und Salmiak in Anwendung gebracht. Das Nähere darüber wird im folgenden Capitel unter der Zinnanalyse mitgetheilt werden.

2) Die Lösung des sauren chromsauren Kalis.

Das im Handel vorkommende doppelt chromsaure Kali ist zuweilen ganz rein, meistens enthält es aber etwas schwefelsaures Kali. Um dieses zu entfernen, löst man das Salz in destillirtem Wasser warm auf und krystallisirt es um. Sollten die Krystalle nicht rein von schwefelsaurem Kali sein, so wiederholt man diese Operation noch einmal. Man kann das Salz auf einen Gehalt an Schwefelsäure nicht anders prüfen, als dass man vorher die Chromsäure zerstört. Dies geschieht am besten durch das selbstbereitete Zinnchlorür. Hat man dazu reine Salzsäure genommen, so ist das Zinnchlorür frei von Schwefelsäure, wovon man sich auch durch eine Reaction mit Baryt überzeugen kann. Man versetzt das chromsaure Kali mit der sauren Zinnchlorürlösung, bis jede Spur einer gelben Farbe verschwunden und eine lichtgrüne eingetreten ist, und fügt dann Chlorbaryumlösung hinzu. Es darf selbst keine Spur einer Trübung entstehen. Wenn diese Bedingung erfüllt ist, kann man

das Salz zur Analyse anwenden. Man bringt eine beliebige Menge in einen reinen Porcellantiegel und erhitzt dasselbe langsam auf einer Weingeistflamme von hohlem Docht zum Schmelzen. Es schmilzt zu einer dunkelrothen Flüssigkeit. Grössere Krystalle, zeigen ein schwaches Verknistern, weshalb man den Tiegel mit seinem Deckel bedeckt. Sobald das Salz geschmolzen ist, stellt man den Tiegel bedeckt unter eine Glocke mit Chlorcalcium und lässt erkalten. Das Salz krystallisirt anfänglich in dunkelrothen Platten; nach dem vollständigen Erkalten, wobei Umherspritzen stattfindet, erhalten diese Tausende von kleinen Rissen, wodurch die Masse zu einem Krystallmehl zerfällt. Von diesem Mehl wiegt man die entsprechende Menge aus.

Da die Chromsäure 3 At. Sauerstoff abgibt, also 3 At. eines Körpers oxydirt, der nur 1 At. Sauerstoff aufnimmt, so muss man das Salz zu $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{30}$ At. abwägen. Das Atomgewicht des sauren chromsauren Kalis ($2\text{CrO}_3 + \text{KO}$) ist 148,67. Ein Drittel dieser Zahl in Grammen würde 49,55 Grm. betragen. Dies ist im Litre jedoch eine zu grosse Concentration, um genaue Resultate zu erhalten, man muss also das nächste decimale Verhältniss oder $\frac{1}{30}$ At. = 4,955 Grm. davon nehmen. Man wägt deshalb 4,955 Grm. des vorher geschmolzenen und über Chlorcalcium erkalteten Salzes ab, bringt es ohne Verlust in eine Litreflasche, füllt dieselbe zu $\frac{2}{3}$ mit destillirtem Wasser voll und löst durch Umschütteln. Nach geschehener Lösung füllt man die Flasche mit destillirtem Wasser von 14° R. bis an die Marke an, schüttelt um und füllt in das dazu bestimmte Standgefäss um. Eine solche Flüssigkeit, welche im Litre nur $\frac{1}{10}$ At. enthält, heisst Zehend-Normal-Lösung und wird wohl auch der Kürze wegen mit $\frac{\text{N}}{10}$ bezeichnet. In diesem ganzen Abschnitte werden nur solche Flüssigkeiten zur Anwendung kommen. Da die Chromlösung nur mit der Hälfte ihres Sauerstoffs wirkt, also 3 At. Sauerstoff von 2 At. Säure abgeben kann, in unserer Lösung aber $\frac{1}{30}$ At. saures chromsaures Kali enthalten ist, so ist diese Lösung wirklich Zehend-Normal, weil sie $\frac{1}{10}$ At. disponibeln Sauerstoff im Litre enthält.

3) Die Stärkelösung.

Gewöhnliche Kartoffelstärke, Weizenstärke oder Arrowroot wird mit wenig kaltem Wasser angerührt, dann eine bedeutende Menge kochendes Wasser unter Umrühren zugegeben, wodurch sich bekanntlich Kleister bildet. Wird dieser Kleister stark verdünnt, so setzt er nachher einen Bodensatz ab und eine fast klare Flüssigkeit steht darüber. Auch diese Flüssigkeit hat, selbst nach dem Filtriren, die Eigenschaft, von Jod lebhaft blau gefärbt zu werden, und zwar ist diese blaue Farbe klar und durchsichtig, während der Bodensatz eine trübe blaue Farbe erzeugt. Die schönste Erscheinung giebt die klar abgessene Flüssigkeit.

Wenn man die Stärke mit etwas Schwefelsäure in dem Wasser kocht, so entsteht auch hierdurch eine Flüssigkeit, welche die Jodreaction giebt. Man darf jedoch nicht zu lange kochen, indem sich sonst Krümelzucker bildet, welcher durch Jod nicht mehr blau wird. Lässt man dünnen Kleister sehr lange stehen, so entmischt er sich ebenfalls, ohne dass man an seinem Ansehen eine Veränderung wahrnimmt, und giebt dann nicht mehr die Jodreaction. Es ist deshalb anzurathen, längere Zeit gestandenen Kleister jedesmal für sich allein mit Jodlösung und Salzsäure zu probiren, um zu sehen, ob er noch die blaue Färbung gebe. Am sichersten bleibt es immer, sich eine kleine Menge Stärkelösung vor der Arbeit selbst frisch zu bereiten.

Jodkalium, Salzsäure und Stärkelösung müssen bei der Vermischung farblos bleiben. Wenn sie blau werden, so kann die Ursache in jedem der drei Stoffe liegen.

- 1) Jodkalium kann Jodsäure,
- 2) Salzsäure kann Chlor enthalten;
- 3) die Stärke kann oxydirt sein.

Um die Stärke zu prüfen, muss man eine frische Abkochung machen und diese mit den beiden anderen Stoffen zusammenbringen. Findet nun keine Bläuung statt, so liegt die Ursache in der Stärke. Eine Reihe von Analysen, welche alle zu wenig Product gaben, machte mich darauf aufmerksam. Eine alte Stärke wurde mit Jodkalium und Salzsäure blau, während eine neue damit farblos blieb. Es musste also in der alten Stärke ein Stoff sein, welcher den Wasserstoff der Jodwasserstoffsäure oxydirt. Das Kalium im Jodkalium wird davon nicht oxydirt, da ohne Zusatz von Salzsäure die alte Stärke mit reinem Jodkalium farblos bleibt.

Um dies unzweifelhaft nachzuweisen, wurden 10 CC. alte Stärke mit Jodkalium und Salzsäure versetzt, wodurch eine intensiv blaue Farbe entstand. Dieselbe wurde durch Zinnchlorür gemessen. Zur Entfärbung wurden 0,4 CC. Zinnchlorür verbraucht.

20 CC. alte Stärke gebrauchten 0,8 CC.

30 " " " " 1,2 "

Es steigt also die Menge des Zinnchlorürs proportional der Stärkemenge. Da man nun die Stärke in unbestimmter Menge zusetzte, so beging man einen ganz unbekannten, wechselnden Fehler.

Auffallend war die Schnelligkeit, womit die entfärbte Stärkelösung wieder blau wurde. Arbeitete man langsam, so wurde während der Arbeit noch mehr Sauerstoff an die Jodwasserstoffsäure übertragen. Es ist demnach die in Oxydation begriffene Stärke selbst ein Zünder und Verbrenner, welcher andere leicht oxydirbare Körper, wie den Wasserstoff in der Jodwasserstoffsäure oxydirt. Es geht daraus das dringende Bedürfniss hervor, immer frisch bereitete Stärke anzuwenden oder wenigstens die vorhandene mit Jodkalium und Salzsäure zu prüfen.

Die Unannehmlichkeit, bei häufig wiederkehrenden Analysen jedesmal neue Stärkelösung bereiten zu müssen, erregte in mir den Wunsch, ein unveränderliches Stärkepräparat zu besitzen. Ein solches darzustellen ist mir einigermaassen gelungen. Man rührt eine bedeutende Menge Stärke in einer flachen Pfanne mit kaltem Wasser an und giesst dann kochendes darauf, damit sich ein dicker Kleister bilde. Diesen kocht man unter beständigem Umrühren, so lange er noch klarer und durchsichtiger wird, und wirft zuletzt einige Stücke Zucker hinein, deren Lösung man durch Umrühren befördert. Den dicken Kleister trocknet man auf flachen Tellern oder Glasplatten vollständig aus und bewahrt die Stücke in einem gut verschlossenen Glase. Der Zuckerzusatz bewirkt eine bessere Lösung im trockenen Zustande. Von diesem Präparate schüttelt man eine kleine Menge mit kaltem Wasser in einem Glase und erhält so eine immer gleichbleibende frische Stärkelösung. Es bleibt dies jedoch immer ein Behelf und ist frischer Stärkelösung nicht gleichzustellen.

4) Jodkaliumlösung.

Dieselbe braucht keine bestimmte Stärke zu haben; man kann also gesättigte Lösung nehmen. Das Jodkalium muss frei von jeder Spur von Jodsäure sein. Dies prüft man am besten, wenn man die Jodkaliumlösung mit gekochter Stärke versetzt und dann etwas Salzsäure zufügt. Es darf dabei keine Spur von Bläuung entstehen.

Titrestellung.

Es muss nun das Verhältniss der vorhandenen Zinnchlorürlösung zu der Zehnd-Normal-Lösung des sauren chromsauren Kalis, die wir der Kürze halber Chromlösung nennen wollen, festgestellt werden. Man misst beide Flüssigkeiten aus denselben Röhren ab, deren man sich auch später zu den Analysen selbst bedient. Man kann die Zinnchlorürlösung sehr genau mit Pipetten abmessen, oder auch aus Büretten ausfliessen lassen, welche ganze Cub.-Cent. haben, indem man immer bis zur nächsten vollen Zahl gehen kann. Die Chromlösung lässt man aus Büretten ausfliessen, welche Zehntel-Cubikcentimeter auf der Theilung haben, von denen man noch bequem die Hälfte schätzen kann. Es ist zweckmässig, der Zinnchlorürlösung eine solche Stärke zu geben, dass sie sich mit der Chromlösung beinahe zu gleichen Volumen zersetzt. Zu diesem Ende lässt man 1 CC. Zinnchlorür ausfliessen, giebt ohne weitere Verdünnung Jodkalium und Stärkekleister hinzu, und titirt mit Chromlösung blau. Gesetzt, man hätte 1 CC. Zinnchlorürlösung 6,5 CC. Chromlösung gebraucht, so ist 1 CC. Zinnchlorür zu 6,5 CC. zu verdünnen, oder 100 CC. sind zu 650 CC. zu verdünnen. Man bringt also in die graduirte Mischflasche (Fig. 55) 100 CC. Zinnchlorür und ver-

dünnt sie bis zu 650 CC., oder die doppelte und dreifache Menge zum doppelten und dreifachen Volum. Man kann jedoch auch mit stärkerer und schwächerer Lösung arbeiten.

Es beginnt nun die Titrestellung. Gewöhnlich lässt man 10 oder 20 CC. Zinnchlorür aus der Pipette oder Bürette ausfließen, giebt Jodkalium und Stärkekleister hinzu und titirt mit der Zehend-Normal-Chromlösung bis zur bleibend blauen Farbe. Denselben Versuch macht man noch einmal mit einer andern Zahl und notirt die Resultate, wenn sie übereinstimmen, oder wenn sie nur sehr wenig verschieden sind, das Mittel derselben auf einen Zettel, den man an die Zinnchlorürfflasche anheftet.

Ein zu beachtender Umstand ist der, dass Verdünnung des Zinnchlorürs mit Wasser die Zahlen wesentlich ändert.

Von einer concentrirten Zinnchlorürlösung, die ohne Verdünnung angewendet wurde, erforderte 1 CC. 9,4 CC. Chromlösung; als dem 1 CC. Zinnchlorür 200 CC. Wasser vorher zugesetzt waren, wurden nur 5,6 CC. Chromlösung gebraucht, und als 400 CC. Wasser zugesetzt waren, nur 4,25 CC. Würde man die Zinnchlorürlösung noch verdünnter als die Chromlösung machen, so würde man den Vortheil verlieren, damit direct höhere Oxyde reduciren zu können.

Dieser Umstand, dass bei Verdünnung des Zinnchlorürs ganz andere Mengen chromsauren Kalis verbraucht werden, musste näher erörtert werden. Ich theilte das Factum dem Entdecker der Methode, Herrn Dr. Streng in Clausthal mit, welcher meine Beobachtung bestätigt fand, obgleich er früher nicht darauf aufmerksam geworden war. In einer mir zugekommenen Mittheilung desselben vom 12. März 1855 theilte mir dasselbe die folgenden Details mit. Die Zinnchlorürmengen wurden mit derselben Pipette abgefasst, wodurch eine vollkommene Gleichheit der reducirenden Substanz gegeben war.

1 Pipette voll Zinnchlorür Verbrauchte Chromlösung
(0,01 Grm. Salz in 1 CC.)

für sich	7,05 CC.
mit 100 CC. HO.	6,81 "
" 200 " "	6,57 "
" 100 " "	6,7 "
" 200 " "	6,57 "

An einem andern Tage

1 Pipette voll Zinnchlorür Chromlösung.

für sich	6,7 CC.
mit 100 CC. HO.	6,44 "
" 200 " "	6,07 "
" 300 " "	5,89 "
" 200 " "	6,02 "
" 100 " "	6,37 "
für sich	6,57 "

Ferner

1 Pipette für sich	CC. Zehend-Normal-Chromlösung
	13,3 CC.
mit 100 CC. HO.	13,16 "
" 200 " "	12,66 "
" 300 " "	12,11 "

und noch mehrere Reihen, welche die Thatsache bestätigen.

Nach vollendeter Reaction wurde bei mehreren concentrirten Lösungen die blaue Farbe durch einen Tropfen Zinnchlorür zum Verschwinden gebracht, als darauf 100 CC. Wasser zugesetzt wurden, konnte die Farbe durch zwei Tropfen Chromlösung wieder hervorgeufen werden, verschwand aber auch erst nach Zusatz von zwei Tropfen Zinnchlorür, so dass mit zunehmender Verdünnung die Empfindlichkeit der Reaction vermindert wird. Es war nun die Frage, was ist die Ursache dieser Erscheinung, dass nämlich die Menge zuzufügender Chromlösung um so kleiner wird, je mehr Wasser man zufügt. Es sind drei Gründe möglich:

- 1) eine locale Chlorwirkung auf die Stärke;
- 2) Einwirkung des freien Sauerstoffs des Wassers auf das Zinnchlorür;
- 3) Zinnchlorür kann in verdünnten Lösungen Jodstärke nicht entfärben.

ad 1) Die Chlorwirkung kann man sich in zweierlei Art denken:

a) Stärke wirkt in concentrirter Lösung reducirend auf das gebildete Zinnchlorid. Als aber reines Zinnchlorid mit Stärkelösung gekocht und Jodkalium zugefügt wurde, entstand keine Bläuung. So wie aber ein Tropfen Chromlösung zugefügt wurde, schied sich augenblicklich Jodstärke ab. Wäre Zinnchlorür gebildet gewesen, so hätte die anfangs entstandene Bläuung noch einige Mal verschwinden müssen.

b) Die Stärke wirkt in salzsaurer Lösung zersetzend auf die Chromlösung. Um dies zu prüfen, wurde in 4 Gläser in jedes eine Pipette voll Chromlösung gebracht, jede mit Salzsäure und Stärke versetzt, und nun das erste Glas in concentrirter Lösung nach Zusatz von Jodkalium mit Zinnchlorür entfärbt, die folgenden Gläser erst verdünnt. Es wurde nun folgendes Resultat erhalten:

1 Pipette Chromlösung (0,0049 Grm. im Litre.)	CC. Zinnchlorür zur Entfärbung.
für sich	6,32
mit 100 CC. HO.	6,67
" 200 " "	7,17
" 300 " "	7,68.

Wäre hier eine Chlorwirkung auf die Stärke eingetreten gewesen, so hätten alle Gläser, da sie in diesem Punkte ganz gleich waren, gleich viel Zinnchlorür zur Entfärbung verbrauchen müssen. Es zeigt

sich aber mit zunehmendem Wasserzusatz ein Mehrverbrauch von Zinnchlorür, wie vorher ein Minderverbrauch von Chromlösung, was offenbar dasselbe ist. Es findet deshalb nach Dr. Streng's Ansicht keine locale Chlorwirkung statt.

Der dritte Fall, ob Zinnchlorür in verdünnter Lösung die Jodstärke nicht mehr zersetzt, lässt sich nicht leicht entscheiden. Ein feineres Reagenz auf Zinnchlorür als die Jodstärke, haben wir nicht. Arbeitet man mit verdünnten Flüssigkeiten, so bemerkt man, dass die Erscheinungen viel langsamer eintreten, weshalb man zwischen jedem Zusatz einer der beiden Flüssigkeiten eine Zeit lang warten muss.

Es bleibt also nur der zweite Fall, dass der im Wasser absorbirte Sauerstoff oxydirend auf das Zinnchlorür wirke, übrig. Es wurde deshalb Wasser in einem Kolben kochen gelassen, bis alle Luft entfernt war, und Oel auf die Oberfläche gegossen. Nach dem Erkalten wurde das Wasser mit einem Quetschhahnheber abgezogen und nun die folgenden Resultate erhalten:

1 Pipette Zinnchlorür	CC. Chromlösung (4,9 Grm. im Litre.)
für sich	36,42
mit 100 CC. HO.	36,42
„ 200 „ „	36,2
„ 300 „ „	36,42.

Desgleichen mit einem schwächeren Zinnchlorür:

für sich	25,06
mit 100 CC. Wasser	25,17
„ 200 „ „	25,2
„ 300 „ „	25,17,

und umgekehrt:

1 Pipette Chromlösung (4,9 Grm. im Litre.)	CC. Zinnchlorür zum Entfärben.
für sich	9,09
mit 100 CC. HO.	9,13
„ 200 „ „	9,32
„ 300 „ „	9,32.

Diese Resultate sind so übereinstimmend, dass sie nichts zu wünschen übrig lassen und den Beweis zu liefern scheinen, dass der freie Sauerstoff des Wassers die Ursache der abweichenden Zahlen war. Es geht daraus die praktische Maassregel hervor, dass man nur mit ausgekochtem Wasser verdünnen dürfe, oder dass man jede fernere Verdünnung am besten ganz vermeide.

Meine dieserhalb angestellten Versuche bestätigen im Allgemeinen das von Streng erhaltene Resultat. Es wurde Wasser ausgekocht, jedoch nicht unter Oel, sondern in der mit einer Glasplatte bedeckten Flasche erkalten gelassen; und mit demselben Zinnchlorür eine Reihe Versuche mit frischem Brunnenwasser gemacht.

In allen Fällen waren 10 CC. Zinnchlorür mit der Pipette herausgenommen worden, welche für sich 12,2 CC. Chromlösung gebrauchten.

10 CC. Zinnchlorür.	Gekochtem Wasser.	Frischem Brunnenwasser.
mit 100 CC.	11,4	10
„ 200 „	10,7	9,8
„ 300 „	10,5	vacat
„ 400 „	vacat	7,4

Endlich machte ich noch den Versuch, gewöhnliches Wasser durch Schütteln mit Kohlensäure seines freien Sauerstoffs zu berauben. Dies ergab auf 10 CC. Zinnchlorür:

für sich	11,8 CC. Chromlösung,
mit 200 CC. Kohlensäure haltigem Wasser	11,3 „ „
mit 200 CC. desselben frischen Wassers	8,4 „ „

Es war also durch die Kohlensäure so viel Sauerstoff ausgetrieben worden, dass sie der Wirkung von 2,9 CC. Chromlösung entsprach. Da die Kohlensäure hier in keiner Art eine chemische Einwirkung ausüben oder verhindern kann, so bleibt die einzige Erklärung der Erscheinung die bereits gegebene.

Ein Vergleich der zusammengehörigen Versuche giebt jedoch nicht überall ein der hinzugegebenen Wassermenge entsprechendes Minderquantum von Chromlösung, so dass die Methode sich noch nicht zur Bestimmung des freien Sauerstoffs im Wasser verwenden liess.

Es bleibt für die Anwendung die Regel fest stehen, dass Verdünnungen mit Wasser nicht stattfinden dürfen.

Ausser dieser Unregelmässigkeit bei Verdünnungen mit Wasser bin ich noch auf eine andere aufmerksam geworden, die ich nicht erklären kann.

Wenn man gleiche Mengen Zinnchlorür aus einer Bürette ausfliessen lässt, mit Jodkalium und Stärkelösung versetzt, durch Chromlösung blau titrit, so gebraucht man zu den später hinzukommenden Mengen Zinnchlorür kleinere Mengen Chromlösung als anfänglich, oder, was dasselbe sagt, grössere Mengen Zinnchlorür erfordern verhältnissmässig kleinere Mengen Chromlösung.

Es wurde aus zwei neben einander stehenden Büretten, die sehr richtig getheilt waren, Zinnchlorür und Chromlösung ausgelassen, und zwar zuerst Zinnchlorür, immer 10 CC. zu der bereits wieder mit Chromlösung blau gefärbten Flüssigkeit, und folgende Zahlen erhalten:

also 10 CC. Zinnchlorür.

10 CC. Zinnchlorür	=	8,5 CC. Chromlösung	=	8,50 CC. Chroml.
20 " "	=	16,8 " "	=	8,40 " "
30 " "	=	25,1 " "	=	8,37 " "
40 " "	=	33,4 " "	=	8,36 " "
50 " "	=	41,5 " "	=	8,30 " "
60 " "	=	49,7 " "	=	8,28 " "
70 " "	=	57,4 " "	=	8,20 " "
80 " "	=	65,1 " "	=	8,13 " "
90 " "	=	72,7 " "	=	8,08 " "

Man ersieht hieraus, dass zwischen den einzelnen Mengen keine Proportionalität stattfindet. Wenn z. B. 10 CC. Zinnchlorür 8,5 CC. Chromlösung fordern, so müssten 90 CC. 9 mal 8,5 = 76,5 CC. Chromlösung fordern, während sie in der That nur 72,7 CC. forderten. Es wurde nun der Versuch mit denselben Flüssigkeiten und Röhren umgekehrt angestellt, und zu je 20 CC. Chromlösung (mit Jodkalium und Stärke) Zinnchlorür hinzugelassen, bis die blaue Farbe eben verschwand:

also 10 CC. Chroml.

20 CC. Chroml.	=	23 CC. Zinnchlorür	=	11,50 CC. Zinnchlorür
40 " "	=	47 " "	=	11,75 " "
60 " "	=	70,7 " "	=	11,78 " "
80 " "	=	94,5 " "	=	11,81 " "
100 " "	=	118,4 " "	=	11,84 " "
120 " "	=	142,5 " "	=	11,88 " "

Aus diesen Zahlen ersieht man, dass zu grösseren Mengen Chromlösung grössere als proportionale Mengen Zinnchlorür gehören, und dass zu grösseren Mengen Zinnchlorür kleinere als proportionale Mengen Chromlösung gehörten.

Ebenso bemerkte ich, dass es nicht dieselben Zahlen giebt, wenn man die Chromlösung zum Zinnchlorür als wenn man umgekehrt zusetzt.

5 CC. starkes Zinnchlorür erforderten 18,4 CC. Chromlösung; liess ich nun aus derselben Röhre und an derselben Stelle erst 18,4 CC. Chromlösung ausfliessen und versetzte sie mit Jodkalium und Stärke, so brauchte ich rückwärts 4,95 CC. Zinnchlorür zum Entfärben.

15 CC. Zinnchlorür erforderten 54,7 Chromlösung zum Blaumachen; dagegen 54,7 CC. Chromlösung wurden von 14,8 CC. Zinnchlorür entfärbt.

16 CC. Zinnchlorür waren gleich 58,2 CC. Chromlösung; nun wurden 58,2 CC. Chromlösung ausgelassen und zum Entfärben nur 15,6 CC. Zinnchlorür gebraucht; 15,6 CC. Zinnchlorür ausgelassen, brauchten 57,3 CC. Chromlösung zum Blaufärben. Zum Schluss wurden aber wieder 16 CC. Zinnchlorür wie oben mit 58,2 CC. Chromlösung blau gefärbt.

Bei einer grossen Menge Analysen mit reinen Substanzen erhielt ich immer zu wenig, wenn ich den Titre in der Art nahm, dass ich

gleich von vorn herein der Zinnchlorürlösung Stärke und Jodkalium zufügte, während bei der Reductionsanalyse erst nach geschehener Reduction mit Zinnchlorür die Stärke mit einem kleinen Ueberschuss von Zinnchlorür zusammenkommt. Ich nahm deshalb den Titre nachher in der folgenden Art. Ich liess Zehend-Normal-Chromlösung aus der Bürette beliebig ausfliessen, säuerte sie mit Salzsäure an, und liess nun aus der Bürette Zinnchlorür hinzufliessen, bis eine rein graue Farbe von Chromchlorid entstanden war. Dann liess ich das Zinnchlorür bis an den nächsten ganzen Cub.-Centimeter nachfliessen. Es wurde jetzt Stärkelösung und Jodkalium zugefügt, und aus derselben Bürette wie vorher die Chromlösung bis zur blauen Farbe hinzugelassen. Alsdann wurden die zusammengehörigen Zahlen von Zinnchlorür und Chromlösung notirt und als Titre festgehalten. Verschiedene Mengen Chromlösung geben auf diese Weise gut stimmende proportionale Zahlen, und die Analysen erreichten in allen Fällen eine befriedigende Genauigkeit. Fasst man alle diese Thatsachen zusammen, so nehmen sie der Chromanalyse viel von dem Werthe, welchen ich ihr bei dem ersten Bekanntwerden in einem Aufsatze über Oxydations- und Reductionsanalysen beigelegt hatte. Es lag mir damals nichts vor, als die sehr gut stimmenden Zahlen von Dr. Streng und die klar ausgesprochene Erscheinung der Reaction, welche verbunden mit der Titrebeständigkeit des chromsauren Kalis, und unterstützt durch mehrere sehr gut stimmende Analysen mich bestimmt hatten. Nur ein sehr genaues Eingehen in die Sache zeigte die Gebrechen der Methode. Es dürfte vielleicht dem Entdecker gelingen, durch fortgesetztes Studium der Methode die gewünschte Zuverlässigkeit wieder zu geben.

Da eine grosse Menge Bestimmungen in gleicher Art mit Zinnchlorür und chromsaurem Kali oder mit arsenigsaurem Natron und Jodlösung ausgeführt werden können, so müssen die dazu verwendeten Flüssigkeiten eine vollkommene Uebereinstimmung haben. Das geht nun nicht direct an, da zwei dieser Flüssigkeiten, nämlich das saure chromsaure Kali und das arsenigsaure Natron nicht unmittelbar mit einander verglichen werden können. Wir haben glücklicher Weise in der Jodlösung ein Mittelglied, welches sowohl gegen Zinnchlorür als arsenigsaures Natron angewendet werden kann, und mit diesem kann man den Vergleich bewerkstelligen.

Wir stellen nun an die Spitze, dass die Lösung des sauren chromsauren Kalis und des arsenigsauren Natrons Zehend-Normal-Lösungen sind, und eine ganz bestimmte, unwandelbare, aus dem Atomgewichte der Stoffe abgeleitete Stärke haben. Dagegen hat Zinnchlorür wegen seiner Oxydirbarkeit, und die Jodlösung wegen der Schwierigkeit, reines Jod zu bereiten und abzuwägen, einen unbestimmten, jedesmal vor einem Versuche zu bestimmenden Titre (Tagestitre). Es stellte sich nun die Frage zu beantworten, ob die beiden Zehend-Normal-Lösungen vom sauren chromsauren Kali, und vom arsenigsauren Natron gleiche

chemische Wirksamkeit im entgegengesetzten Sinne haben. Direct kann man diese Flüssigkeiten nicht zusammenbringen und mit der Jodreaction prüfen, weil Chromsäure nur im sauren Zustande oxydirt, arsenige Säure aber nur im basischen Zustande die Jodstärke entfärbt. Beide Bedingungen können nicht vereinigt werden.

Ich habe nun die Lösung dieser Frage durch folgende Versuchsreihe bewirkt.

1) 10 CC. eines vorhandenen unbestimmten Zinnchlorürs wurden pipettirt, mit Jodkalium und Stärkelösung versetzt und mit Zehend-Normal-Lösung des sauren chromsauren Kalis blau titrit. Es wurden dreimal hinter einander jedesmal 17 CC. Chromlösung verbraucht.

2) 10 CC. desselben Zinnchlorürs erhielten Stärkelösungszusatz und wurden mit einer vorhandenen Jodlösung in Jodkalium bis zur blauen Farbe gebracht. Es wurden zweimal hinter einander 17,2 CC. Jodlösung verbraucht.

3) 10 CC. zehend-normal-arsenigsaure Natronlösung (frisch bereitet) wurden mit Stärkelösung versetzt, und mit Jodlösung blau titrit. Es wurden dreimal hinter einander 10,1 CC. Jodlösung erfordert.

Die in 2) verbrauchten 17,2 CC. Jodlösung können nach 3) auf zehend-normalarsenigsaures Natron reducirt werden, indem man sie mit 10 multiplicirt und mit 10,1 dividirt. Sie geben 17,03 CC. und diese verglichen mit der Chromlösung aus 1) geben das Resultat, dass

17 CC. Chromlösung = 17,03 CC. arsenigsaures Natron sind.

Der Unterschied von $\frac{3}{100}$ CC. ist so gering, dass er übersehen werden kann, da man diese Grösse gar nicht auf der Bürette ablesen kann.

Zur Versinnlichung des Zusammenhanges des obigen Schlusses mit den Daten kann man nach Art der Kettenregel ansetzen:

17 CC. Chromlösung = 10 CC. Zinnchlorür (aus 1)

10 CC. Zinnchlorür = 17,2 CC. Jodlösung (aus 2)

17,2 CC. Jodlösung = 17,03 CC. arsenigs. Natron (aus 3)

folglich 17 CC. Chromlösung = 17,03 arsenigs. Natron.

Mit ganz anderen Flüssigkeiten wurde folgendes Resultat erhalten:

5 CC. Zinnchlorür = 29,7 CC. Jodlösung = 14,85 arsenigs. Natron,

5 CC. Zinnchlorür = 14,9 CC. Chromlösung von 4,955 Grm. im Litre.

Es sind also 14,85 arsenigsaures Natron = 14,9 Chromlösung, d. h. gleich.

Neunundzwanzigstes Capitel.

Z i n n.

Substanz.	Formel.	Atom- gewicht.	Abzuwägen- de Menge für 1 CC. Chrom- Lös. = 1 Pr. Substanz.	1 CC. Chrom- lösung ist gleich
81) Zinn	Sn	64,3	0,643 Grm.	0,00643 Grm.

Das Zinn kann als Oxydul oder Chlorür in Lösung direct mit Chromlösung bestimmt werden. Man bedarf dazu keiner Titrestellung, da die einzige gebrauchte Flüssigkeit, die Chromlösung, unveränderlich ist. —

Wenn Zinn bereits in Lösung ist, so wird dieselbe mit Salzsäure angesäuert, mit Stärkelösung und Jodkalium versetzt, und unter beständigem Umschwenken die Chromlösung aus der Bürette hinzugelassen, bis die blaue Farbe eintritt. Die gebrauchten Cub.-Centimeter Chromlösung werden auf Zinn berechnet.

Wenn sich in einer Lösung Zinn als Chlorür und Chlorid befindet, so bestimmt man aus einem Theile der Lösung das Chlorür direct, ohne sich um das Chlorid zu bekümmern; aus einem andern Theile der Lösung fällt man den ganzen Zinngehalt mit metallischem Zink, wäscht ihn ab, löst ihn in starker Salzsäure zu Chlorür, und bestimmt nun die ganze Menge des Zinns.

Die Lösung des Zinns in Salzsäure wird durch Gegenwart von Platina ungemein befördert. Hat man ganze Zinnstücke zu lösen, wie Stanniol, so schiebt man einen Platinspatel oder Abschnitzel, oder zusammengerollten Draht in die Probirröhre, worin man die Lösung macht. Hat man niedergeschlagenes Zinn zu lösen, so erfordert es den von Streng angegebenen Handgriff. Man bringt die Zinnkrystalle in die Probirröhre, giesst starke, rauchende, aber reine Salzsäure darauf, und erhitzt bis nahe zum Kochen. Alsdann taucht man einen spitzen Glasstab in eine dünne Chlorplatinauflösung, und betupft mit diesem Stabe die Flüssigkeit in der Probirröhre. Es löst sich eine kleine Menge Chlorplatin ab, reducirt sich auf der ganzen Oberfläche des Zinns und bringt eine fast stürmische Wasserstoffentwicklung hervor, die mit einer entsprechenden Lösung des Zinns verbunden ist. Die anfänglich gelbliche Färbung der Flüssigkeit verschwindet bald vollständig, und das im Anfange etwa gebildete Zinnchlorid wird im Verlaufe der Auflösung des Zinns wieder reducirt. Die Lösung ist in wenigen Minuten vollendet.

Man schwenkt nun die Zinnlösung aus der Probirröhre mit ausgekochtem, selbst noch warmem Wasser in ein Becherglas oder eine weithalsige Kochflasche, fügt Stärkelösung und Jodkalium hinzu und lässt Chromlösung bis zur blauen Farbe einlaufen.

Sowohl die Unsicherheit des Atomgewichts des Zinns als auch die wahrscheinlich nicht völlige Zersetzung des chromsauren Kalis durch Zinnchlorür macht, dass man durch einfache Anwendung der Atomgewichte nicht zum Ziele kommt. Es haben deshalb auch Penny und Streng die Menge des chromsauren Kalis empirisch bestimmt, welche von 100 Theilen reinem in Salzsäure gelöstem Zinn zerstört wird. Sie fanden dafür 83,2 Theile doppelt chromsaures Kali. Berechnet man daraus das Atomgewicht des Zinns, das doppelt chromsaure Kali = 148,67, so ergibt sich 59,52, während Berzelius 58,82 angenommen hatte.

Meine Versuche mit einem aus Zinnchlorür durch einen galvanischen Strom reducirten Zinn gaben mir ein höheres Atomgewicht, wenigstens für den Kreis von Operationen, denen das Zinn bei der Chromanalyse unterworfen ist.

0,2 Grm. galvanisch gefälltes Zinn in Salzsäure gelöst, erforderten 31,2 CC. Chromlösung. Diese Zahl muss mit $\frac{1}{10000}$ Atom Zinn multiplicirt werden. Nehmen wir Berzelius' Atomgewicht 58,82, so erhalten wir 0,1835 Grm. Zinn; nehmen wir die Zahl von Penny und Streng, so erhalten wir 0,1857 Grm. Zinn statt 0,200 Grm. und wir müssten die Cub.-Centimeter-Chromlösung mit 0,00641 multipliciren, um 0,2 Grm. zu erhalten, vorausgesetzt, dass das Zinn chemisch rein gewesen wäre.

0,3 Grm. desselben Zinns, nach Streng mit Platinchlorid gelöst, erforderte 46,5 CC. Chromlösung. Dies giebt nach Berzelius' Atomgewicht 0,27527 Grm. Zinn, nach Penny-Streng 0,27676 Grm., und man müsste mit 0,00645 multipliciren, um die richtige Zahl zu erhalten.

Nehmen wir von den beiden nahe übereinstimmenden Zahlen 0,00641 und 0,00645 das Mittel, so erhalten wir die an der Spitze dieses Capitels stehende Zahl 0,00643.

Um diese Zahl zu prüfen, werden 0,234 Grm. reines Zinn abgewogen und austitirt. Es werden 36,4 CC. Chromlösung gebraucht. Nehmen wir unsere empirische Zahl, so giebt dieselbe 0,234052 Grm. Zinn, also fast gleich dem genommenen.

0,242 Grm. Zinn erhielten 37,8 CC. Chromlösung. Das giebt 0,243054 Grm. Zinn.

0,3 Grm. Stanniol, mit Chlorplatin gelöst, erhielt 47 CC. Chromlösung = 0,302 Grm. Zinn.

Von praktischem Nutzen für die Technik ist die Zinnanalyse bei der Werthbestimmung des käuflichen Zinnsalzes. Dieses Salz hat nach den übereinstimmenden Versuchen aller Beobachter die Formel $\text{SnCl} + 2 \text{ aq.}$ Schalten wir hier unsere empirische Zahl des Zinns

ein, so ist das Atom 117,76, und 1 CC. Chromlösung repräsentirt 0,011776 Grm. krystallisirtes Zinnchlorür.

0,3 Grm. eines schönen, trockenen Zinnsalzes erforderten 25 CC. Chromlösung.

Dies giebt 0,2944 Grm. oder 98,13 Proc. reines Zinnchlorür.

Wägt man 1,177 Grm. Zinnsalz ab, so geben die CC. Chromlösung ohne weitere Berechnung die Procente des reinen Salzes.

Wenn man 2 Thle. Zinnsalz und 1 Thl. Salmiak in der Wärme in wenig Wasser mit einigen Tropfen Salzsäure löst, dann in eine Porzellanschale filtrirt und hinstellt, so schiessen beim Erkalten milchweisse, über zolllange feste Krystalle an, welche schiefe rhombische Säulen bilden. Sie lassen sich leicht durch Löschpapier von der anhängenden Mutterlauge befreien und stellen dann ein an der Luft ganz haltbares Zinnsalz dar. Ihre Formel ist $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{SnCl} + \text{HO} = 156,74$, und da hierin 1 At. Zinn = 58,82 enthalten ist, so beträgt dies 37,527 Proc. vom Gewicht des Salzes.

Um dieses Salz auf seinen Zinngehalt zu analysiren, wurden viele Proben gemacht.

1) 0,5 Grm. des Salzes = 29 CC. Chromlösung. Wenden wir hier die empirische Zahl des Zinns (0,00643 Grm.) an, so erhalten wir 37,294 Proc. Zinn.

2) 1 Grm. des Salzes erforderte 58,3 CC. Chromlösung. Dies giebt 37,487 Proc. Zinn.

3) 1 Grm. des Salzes = 118 CC. einer Jodlösung, von der 20,2 CC. = 10 CC. $\frac{N}{10}$ arsenigsaurem Natron waren. Die 118 CC. sind also = 58,41 CC. $\frac{N}{10}$ Lösung. Dies giebt 37,557 Proc. Zinn.

4) 1 Grm. des Salzes = 57,6 CC. $\frac{N}{10}$ Chromlösung = 37,0368 Proc. Zinn.

5) 0,3 Grm. Salz = 35,5 CC. Jodlösung aus Nr. 3). Dies macht auf 1 Grm. Salz 118,33 CC. und diese auf $\frac{N}{10}$ reducirt geben 58,579 CC. = 37,666 Proc. Zinn.

Es erhellt aus diesen Analysen, dass das in Rede stehende Salz wirklich die angenommene Zusammensetzung hat und dass die empirische Zahl des Zinns auch auf seine Verbindungen angewendet werden muss. Das Chlorammonium ersetzt 1 Atom Wasser (Halhydratwasser). Um sich dieses Salzes wegen des veränderlichen Titres der Zinnchlorürlösung mit jedesmaliger Abwägung zu bedienen, hat man 1 Grm. desselben = 58,35 CC. $\frac{N}{10}$ Chromlösung zu setzen, oder für 100 CC. $\frac{N}{10}$ Chromlösung 1,714 Grm. des Salzes abzuwägen, damit die Re-

duction vorzunehmen und den Rest des Zinnchlorürs mit Chromlösung zu messen.

Mehrere Monate später wurde dasselbe Salz wiederholt mit frisch bereiteter Chromlösung gemessen.

0,5 Grm. des Zinnchlorür-Salmiaks erforderten da in verschiedenen Versuchen:

1) 27,9 CC. Chromlösung

2) 28,2 „ „

3) 28 „ „

4) 27,8 „ „

und 1 Grm. erfordert

1) 55,4 CC. Chromlösung

2) 56,3 „ „

3) 56,6 „ „

Man sieht hier wieder die kleinen Schwankungen, welche der Chromanalyse eigen sind und deren Nachtheile ich bereits im vorigen Capitel gerügt habe.

Dreissigstes Capitel.

Chromsäure.

Substanz.	Formel.	Atom- gewicht.	Abzuwägen- de Menge für 1 CC. Chrom- Lös. = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Chrom- lösung ist gleich
82) $\frac{1}{3}$ At. doppelt chroms. Kali	$\frac{2 \text{ Cr O}_3 + \text{K O}}{3}$	49,55	0,96 Grm.	0,004955 Gr.
83) $\frac{2}{3}$ At. Chrom- säure	$\frac{2 \text{ Cr O}_3}{3}$	33,85	0,338	0,003385
84) $\frac{2}{3}$ At. einfach chroms. Kali	$\frac{2 (\text{Cr O}_3 + \text{K O})}{3}$	65,26	0,653	0,006526
85) $\frac{2}{3}$ At. chrom- saur. Bleioxyd	$\frac{2 (\text{Cr O}_3 + \text{Pb O})}{3}$	108,23	1,082	0,010823

Die Bestimmung des Chroms geschieht nur in der Gestalt von Chromsäure. Ist das Chrom in einer anderen Verbindung, so muss es durch Schmelzen mit Salpeter und Kali im Silbertiegel in Chromsäure verwandelt werden.

Die Bestimmung der Chromsäure geschieht durch Zinnchlorür in Vergleich mit der Wirkung dieses Körpers auf eine Lösung von chromsaurem Kali von bekanntem Gehalt. Es wird also die Chromsäure mit sich selbst gemessen. Eine solche Lösung ist die Zehend-Normal-Lösung, welche 4,955 Grm. doppelt chromsaures Kali im Litre enthält. Sie enthält $\frac{1}{10000}$ Atom disponibeln Sauerstoff in jedem Cubikcentimeter, was eben so viel ist als $\frac{1}{30000}$ Atom saures chromsaures Kali, da 1 Atom dieses Salzes 3 Atome Sauerstoff verlieren kann.

Man konnte vermuthen, dass die Bestimmung der Chromsäure mit sich selbst zu den einfachsten und genauesten Arbeiten gehörte, und dennoch hat mir gerade diese Bestimmung die grösste Schwierigkeit gemacht. Dies rührte daher, dass die Titrestellung des Zinnchlorürs verschiedene Zahlen gab, je nachdem ich die Chromlösung zum Zinnchlorür, oder umgekehrt die Zinnlösung zur Chromlösung fügte.

Die regelmässige Art des Messens mit Chromlösung besteht darin, dass man zu der freies Zinnchlorür haltenden Flüssigkeit, die mit Jodkalium und Stärkelösung versetzt ist, unter starkem Umschütteln die Chromlösung einlaufen lässt, bis ein bleibender Ton von Blau in der grünen Chromlösung sichtbar ist.

Wenn man die Chromlösung mit Jodkalium, Stärke und Salzsäure blau macht, so verschwindet umgekehrt die blaue Farbe durch Zusatz von Zinnchlorürlösung. Dieses letztere Verfahren giebt andere Zahlen als das erste und ist weniger deutlich zu erkennen. Auch hat es den Nachtheil, dass die Erscheinung langsamer eintritt, indem gegen Ende der Operation die letzten Spuren von Blau allmähig auch ohne ferneren Zusatz von Zinnchlorür verschwinden.

So fand ich, dass 15 CC. Zinnchlorür 54,7 CC. Chromlösung forderten, dagegen 54,7 CC. Chromlösung mit Jodkalium und Stärke gebläut, wurden von 14,8 CC. Zinnchlorür entfärbt.

An einem anderen Tage zeigten sich

10 CC. Zinnchlorür	=	19,3 Chromlösung	=	9,8 CC. Zinnchlorür
20 " "	=	38,3 "	=	19,6 " "
30 " "	=	57,3 "	=	29,5 " "

Man bemerkt hier, dass die dritte Colonne kleinere Zahlen als die erste giebt, da sie doch eigentlich dieselben hätte haben müssen, und dass auch die Zahlen der zweiten Colonne nicht proportional sind, sondern abnehmen. Es ist demnach auch diese Art der Titrestellung mit einem Fehler behaftet, indem es einen Unterschied im Resultate macht, ob man nach der ersten, zweiten oder dritten Reihe der Zahlen berechnet. Wir werden nun gleich die Folgen der verschiedenen Arten der Titrestellung in den Resultaten der Analysen wahrnehmen.

0,2 Grm. geschmolzenes doppelt chromsaures Kali erhielt 14 CC. Zinnchlorür und es war alle Chromsäure zerstört; um die blaue Farbe hervorzurufen, wurden, nach Zusatz der bekannten Stoffe, 2,1 CC. Chromlösung verbraucht.

5 CC. Zinnchlorür mit Stärke und Jodkalium versetzt, erforderten 14,9 CC. Chromlösung.

Danach wären die 14 CC. Zinnchlorür = 41,72 CC. Chromlösung. Davon 2,1 CC. abgezogen, lässt 39,62 CC. und diese mit 0,004955 multiplicirt, geben 0,1963 Grm. statt 0,200 Grm.

Dieselbe Probe noch einmal mit Zinnlösung entfärbt und mit Chromlösung gebläut, gab 0,1972 Grm.

0,5 Grm. doppelt chromsaures Kali erhielt 34 CC. Zinnchlorür = 102 CC. Chromlösung, und dagegen 2,5 CC. Chromlösung. Es bleiben also 99,5 CC. Chromlösung zu berechnen und diese geben 0,493 Grm. statt 0,500 Grm.

Alle diese Analysen geben ein merkbares Deficit. Es kam nun darauf an, den Grund desselben zu ermitteln. Der einzige Unterschied in der Behandlung der Analyse und der Titrestellung bestand darin, dass bei der Titrestellung von vornherein Stärke und Jodkalium zugegeben war, bei der Analyse aber erst gegen Ende, so dass Chromsäure und Zinnchlorür ohne Gegenwart von Stärke auf einander wirkten. Ich machte nun auch den Versuch, die Titrestellung in derselben Art vorzunehmen.

0,2 Grm. doppelt chromsaures Kali erhielten 28 CC. Zinnchlorür und dagegen 2,2 CC. Chromlösung.

Erster Titre nach gewöhnlicher Art: 14 CC. Zinnchlorür = 21 CC. Chromlösung; also 28 CC. Zinnchlorür = 42 CC. Chromlösung. Davon 2,2 CC. abgezogen, lässt 39,8 CC. Chromlösung = 0,1972 Grm. chromsaurem Kali.

Zweiter Titre nach derselben Art: 14 CC. Zinnchlorür = 20,8 CC. Chromlösung; also 28 CC. Zinnchlorür = 41,6 CC. Chromlösung. Davon 2,2 CC. abgezogen, lässt 39,4 CC. Chromlösung = 0,1952 Grm. chromsaurem Kali.

Nun wurde der Titre umgekehrt genommen. 40 CC. Chromlösung wurden herausgelassen und mit 29 CC. Zinnchlorür vollkommen zerstört, dann erst Jodkalium und Stärkelösung zugesetzt und mit Chromlösung bis zum Eintreten der blauen Farbe versetzt. Es wurden im Ganzen 44,1 CC. Chromlösung auf 29 CC. Zinnchlorür verbraucht. Berechnet man darauf die angewendeten 28 CC. Zinnchlorür, so entsprechen dieselben 42,5 CC. Chromlösung. Davon 2,2 CC. abgezogen, lassen 40,3 CC. Chromlösung oder 0,19968 Grm. doppelt chromsaures Kali.

Noch einmal 0,2 Grm. chromsaures Kali 29 CC. Zinnchlorür, dagegen 3,6 CC. Chromlösung. Da die 29 CC. Zinnchlorür = 44,1 CC. Chromlösung waren, so sind davon 3,6 CC. abzuziehen und es bleiben 40,5 CC. Chromlösung = 0,2006 Grm. doppelt chromsaurem Kali.

Ein neuer Titre gab 14 CC. Zinnchlorür = 21,3 CC. Chromlösung, also 29 CC. Zinnchlorür = 44,12 CC. Chromlösung; davon 3,6 CC. abgezogen, lässt 40,52 CC. Chromlösung übrig = 0,2007 Grm. chromsaures Kali.

Es wird demnach unter diesen Bedingungen ein befriedigendes Resultat erhalten.

Von einem praktischen Werthe ist die Chromanalyse bei der Bestimmung des chromsauren Bleioxyds in der käuflichen Farbe Chromgelb. Die Analyse gehört nicht zu den allergenauesten, wegen der Schwierigkeit der vollständigen Aufschliessung des chromsauren Bleioxyds. Es passt dazu am besten eine ziemlich starke Lösung von Zinnchlorür oder das frisch abgewogene Doppelsalz Zinnchlorür-Salmiak. Mit der Zinnchlorürlösung verfährt man am besten in folgender Art: Nachdem man den Titre der Zinnchlorürlösung genommen hat, wägt man 1 oder 2 Grm. des Chromgelbs im trockenen Zustande genau ab, bringt es in einen Porcellanmörser mit gutem Ausguss und zerreibt es mit starker Salzsäure, lässt dann Zinnchlorürlösung hinzulaufen, bis die gelbe Farbe des Chromgelbs ganz verschwunden ist und der grünen des Chromchlorids Platz gemacht hat. Chlorblei von etwas gelblicher Farbe setzt sich bald ab. Man giesst die Flüssigkeit in einen Titirkolben oder in ein Becherglas ziemlich rein ab, zerreibt den Rest wieder mit Salzsäure und giebt noch einmal etwas Zinnchlorür hinzu, giesst wieder ab, bis alles gelbe Pulver auf dem Boden des Mörsers verschwunden oder wenigstens ganz weiss geworden ist. Den sämtlichen gemischten Flüssigkeiten fügt man Stärkelösung und Jodkalium hinzu, wobei sich anfangs gelbes Jodblei ausscheidet, bald aber wieder auflöst, und titirt mit $\frac{N}{10}$ Chromlösung blau.

Nachdem man die zugesetzte Zinnchlorürlösung auf $\frac{N}{10}$ Chromlösung nach ihrem Titre berechnet hat, zieht man die rückwärts verbrauchte Chromlösung ab und berechnet den Rest auf Chromgelb.

Mit Zinnchlorür-Salmiak verfährt man ähnlich. Man wägt 1 Grm. Chromgelb und $1\frac{1}{2}$ bis 2 Grm. Zinnchlorür-Salmiak getrennt ab, bringt das Chromgelb ganz, das Zinndoppelsalz zum grössten Theile in den Mörser und verreibt mit starker Salzsäure zu einem Brei, giesst ab, zerreibt wieder mit Salzsäure, fügt den Rest des Zinnsalzes zu und vereinigt alle Flüssigkeiten, um sie mit $\frac{N}{10}$ Chromlösung zu titiren. Da das Zinndoppelsalz einen constanten Titre hat, so hat man denselben nicht frisch zu nehmen, sondern für jedes Gramm des Salzes 58,35 CC. $\frac{N}{10}$ Chromlösung in Ansatz zu bringen.

Die Controlversuche wurden mit reinem chromsaurem Bleioxyd gemacht.

1 Grm. chromsaures Bleioxyd, 2 Grm. Zinnchlorür-Salmiak, in dieser Art behandelt, forderten rückwärts 22,8 CC. $\frac{N}{10}$ Chromlösung.

Diese von 116,70 abgezogen, lassen 93,9 CC. $\frac{N}{10}$ Chromlösung = 1,016 Grm. chromsaurem Bleioxyd.

1 Grm. desselben chromsauren Bleioxyds, 2 Grm. Zinnsalz erhielten rückwärts 26,2 CC. $\frac{N}{10}$ Chromlösung, bleiben also zu berechnen $116,7 - 26,2 = 90,5$ CC. $\frac{N}{10}$ Chromlösung = 0,979 Grm. chromsaures Bleioxyd.

Eine dritte Analyse gab 0,9857 Grm.

Diese kleinen Differenzen liegen in unbekannten Einflüssen bei der Methode selbst.

Bekanntlich wird das käufliche Chromgelb in einer unverschämten Weise mit schwefelsaurem Bleioxyd und anderen Stoffen verfälscht. Zuweilen ist es nur schwefelsaures Bleioxyd, das mit einer dünnen Hülle von chromsaurem Bleioxyd bekleidet ist. Das Ansehen giebt darüber nicht den geringsten Anhalt, denn die geringhaltigen Sorten haben oft tiefere und klarere Töne als die reineren. Die Chromanalyse giebt darüber in wenigen Augenblicken Entscheidung.

2 Grm. vom feinsten käuflichen Chromgelb (16 Sgr. per Pfund), was eine licht canariengelbe Farbe hatte und sich dadurch schon von dem orangegelben reinen chromsauren Bleioxyd wesentlich unterschied, wurden in einem Mörser mit Salzsäure zerrieben und Zinnchlorür hinzugegeben, bis die gelbe Farbe vollständig verschwunden und der grünen Platz gemacht hatte. Es waren 24 CC. Zinnchlorürlösung angewendet worden (Titre: 5 CC. Zinnchlorür = 23,6 CC. $\frac{N}{10}$ Chromlösung). Rückwärts waren 8,3 CC. Chromlösung gebraucht worden.

Die 24 CC. Zinnchlorür sind = $\frac{23,6 \times 24}{5} = 113,28$ CC. Chromlösung; davon 8,3 CC. abgezogen, lassen 104,98 CC., und diese mit 0,010823 multiplicirt, geben 1,13619 Grm. chromsaures Bleioxyd oder 56,8099 Proc.

2 Grm. einer mittleren Sorte Chromgelb (6 Sgr. per Pfund) erhielten 8 CC. Zinnchlorür, und zurück 10,5 CC. $\frac{N}{10}$ Chromlösung.

8 CC. Zinnchlorür = 37,76 CC. $\frac{N}{10}$ Chromlösung; davon 10,5 CC. abgezogen, lassen 27,26 CC.; diese mit 0,010823 multiplicirt, geben 0,295 Grm. chromsaures Bleioxyd oder 14,75 Proc.

5 Grm. eines sehr geringen, aber lebhaft gelben Chromgelbs ($2\frac{1}{2}$ Sgr. per Pfund) erhielten 4,2 CC. Zinnchlorür = 19,82 CC. $\frac{N}{10}$ Chromlösung; zurück wurden verbraucht 1,8 CC. Chromlösung; es blei-

ben also 18,02 CC. zu berechnen. Diese mit 0,010823 multiplicirt, geben 0,195 Grm. oder 3,9 (1) Proc. chromsaures Bleioxyd.

Zur Erläuterung der an der Spitze dieses Capitels stehenden Zahlen für den Werth eines CC. $\frac{N}{10}$ Chromlösung diene die Mittheilung, dass für das saure chromsaure Kali direct der Gehalt desselben in der Zehend-Lösung, nämlich $\frac{1}{30}$ Atom im Litre als $\frac{1}{30000}$ Atom im CC. angesetzt ist, für die Chromsäure direct der Gehalt von $\frac{1}{30000}$ Atom doppelt chromsauren Kalis an Chromsäure. 1 Atom Chromsäure wiegt 50,78, also 2 Atome 101,56; davon der dreissigste Theil = 3,385 Grm., weil $\frac{1}{30}$ Atom doppelt chromsaures Kali im Litre enthalten ist, und davon der tausendste Theil = 0,003385 Grm. Chromsäure; für metallisches Chrom, dessen Atom 26,78 ist, ebenfalls $\frac{2}{3}$ Atom getheilt durch 10000, also $\frac{2 \cdot 26,78}{3 \cdot 10000} = \frac{53,56}{30000} = 0,001785$; ebenso ist für neutrales chromsaures Kali und Bleioxyd $\frac{2}{30000}$ Atom in Anrechnung gebracht. Neutrales chromsaures Kali wiegt 97,89; dies doppelt genommen giebt 195,78, und dies durch 30000 dividirt, giebt die angesetzte Zahl 0,006526; ebenso ist chromsaures Bleioxyd $= \frac{162,35 \cdot 2}{30000} = 0,010823$. Es werden also alle doppelt chromsauren Salze mit $\frac{1}{30000}$ Atom, die neutralen mit $\frac{2}{30000}$ Atom in die Tabelle gesetzt, weil das saure chromsaure Kali der Normallösung durch Sättigen immer 2 Atome eines neutralen chromsauren Kalis giebt.

Einunddreissigstes Capitel.

Schweflige Säure.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm-Natr. = 1 Proc. Substanz.	1 CC. Normalnatron ist gleich
86) Schwefl. Säure	SO ₂	32	0,32 Grm.	0,0032 Grm.

Die schweflige Säure wird nicht zweckmässig mit Chromlösung bestimmt, sondern am genauesten durch eine Jodlösung von bekanntem Gehalt. Das angesäuerte saure chromsaure Kali wird von concentrirter schwefliger Säure rasch zersetzt; bei grosser Verdünnung findet aber die Zersetzung nicht augenblicklich statt. Es entsteht kein blauer Fleck

an der Stelle, wo die Chromlösung hineinfällt, und die Flüssigkeit nimmt sogar eine gelbliche Farbe an. Plötzlich und erst nach einiger Zeit überläuft die ganze Flüssigkeit blau. Giebt man nun eine verdünnte Zinnchlorürlösung hinzu, so findet man, dass oft erst 10 bis 12 Tropfen zur Entfärbung hinreichen, dass man also den richtigen Punkt um diese Grösse überschritten hatte. Vergleicht man die Zahlen mit den nach der Jodanalyse erhaltenen Resultaten, so giebt die Chromanalyse immer weniger. Eine vorherige Verdünnung der schwefligen Säure übt auf die Resultate den wichtigsten Einfluss aus.

10 CC. schweflige Säure ohne Verdünnung mit Zehend-Normal-Jodlösung titirt, erforderten 10,7 CC. derselben.

10 CC. derselben schwefligen Säure, vorher mit ausgekochtem Wasser verdünnt, forderten 11,3 CC.

10 CC. derselben schwefligen Säure, mit Chromlösung behandelt, gebrauchten einmal 10,6, einmal 11,6 CC.

Dieselbe Menge, vorher mit Wasser verdünnt, gebrauchte 4,4, dann 4,6 und einmal 5,9 CC.

Diese grossen Schwankungen zeigen, dass die Bestimmungsmethode nicht zuverlässig ist.

Ein Versuch, die Operation umzukehren und die schweflige Säure sogleich im Ueberschuss von chromsaurem Kali gehen zu lassen und diesen mit Zinnchlorür zu bestimmen, gab ebenfalls keine übereinstimmende Resultate, insofern schon oben nachgewiesen wurde, dass bei der Umkehrung der Operationen an sich schon verschiedene Zahlen gewonnen werden. Die beste Bestimmungsmethode der schwefligen Säure bleibt bis jetzt die mit Jodlösung.

Zweiunddreissigstes Capitel.

Q u e c k s i l b e r.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Chromlösung = 1 P. Substanz.	1 CC. Chromlösung ist gleich
87) 1 At. Quecksilber aus Chlorid, Oxyd	Hg	100,05	1,0005 Grm.	0,010005 Gr.
88) 2 At. Quecksilber aus Chlorür, Oxydul	2 Hg	200,10	2,001	0,02001
89) 1 At. Sublimat	HgCl	135,51	1,355	0,013551
90) 1 At. Calomel	Hg ₂ Cl	235,56	2,355	0,023556

Die Bestimmung des Quecksilbers durch Reduction mit Zinnchlorür ist eine gewichtsanalytische Operation von grosser Schärfe. Bei der von Streng angegebenen Methode wird das nicht vom Quecksilbersalz zersetzte Zinnchlorür durch Chromlösung bestimmt. Man löst die quecksilberhaltige Substanz in Salzsäure auf, setzt überschüssiges Zinnchlorür aus einer Bürette hinzu, erwärmt so lange, bis das Quecksilber sich zu Metall reducirt und fest zusammengeballt hat, was noch unter der Siedhitze stattfindet, giesst von dem metallischen Quecksilber ab, spült einigemal mit ausgekochtem Wasser nach und bestimmt das überschüssige Zinnchlorür in bekannter Art mit Chromlösung. Da man den Titre der Zinnchlorürlösung eben bestimmt hat, so berechnet man, wie viel die ganze Menge des angewendeten Zinnchlorürs verbraucht haben würde, zieht davon das wirklich auf den Rest verbrauchte Quantum ab und berechnet das davon Uebrigbleibende auf die gesuchte Substanz.

Es macht nothwendig einen grossen Unterschied in der Berechnung, ob das Quecksilber in einer dem Oxyd oder Chlorid oder in einer dem Oxydul oder Chlorür entsprechenden Verbindung vorhanden sei. Das Chlorid giebt an das Zinnsalz 1 Atom Chlor, das Chlorür nur $\frac{1}{2}$ Atom Chlor ab. Ueber diesen Umstand kann man niemals im Unklaren sein, weil sich durch Zusatz von Salzsäure sogleich entscheiden lässt, ob das Quecksilber als Oxydul vorhanden sei oder nicht. Man muss es nur beachten. Die mit Zinnchlorür gemachten Analysen von Sublimat zeigten anhaltend zu wenig Quecksilber im Resultat. So erhielt ich statt 0,5 Grm. Sublimat 0,488 Grm.; statt 1 Grm. nur 0,9719 Grm. und so längere Zeit. Den Grund dieses Verhaltens fand ich zum grossen Theil darin, dass der Niederschlag noch Quecksilberchlorür enthalten kann, während in der verdünnten, darüber stehenden Flüssigkeit noch Zinnchlorür befindlich ist. Es ist alsdann zu wenig Zinnchlorür zerstört worden, und man gebraucht nachher mehr Chromlösung, als dem richtig verlaufenen Prozesse entsprochen hätte.

Auf 1 Grm. in Salzsäure gelösten Sublimats wurden 20 CC. Zinnchlorür gegeben, welche ihrem Titre nach gleich 74,8 CC. Chromlösung waren. Nach längerer Einwirkung in der Wärme war das Metall ziemlich zusammengegangen. Es wurde abgegossen und es fand sich noch Zinnchlorür in der Flüssigkeit, welches durch 11 CC. Chromlösung gemessen wurde. Auf den Rückstand wurden noch einmal 5 CC. Zinnchlorür mit Salzsäure (= 18,7 CC. Chromlösung) gegeben und nach längerer Einwirkung wurden nur 10 CC. Chromlösung dagegen verbraucht. Die dem Zinnchlorür entsprechende Chromlösung betrug also im Ganzen 93,5 CC. und die dagegen verbrauchte Chromlösung 21 CC. Es sind also 72,5 CC. Chromlösung das Maass des Sublimats. Diese mit 0,013551 multiplicirt, geben 0,982447 Grm. Sublimat statt 1,000 Grm., also auch hier noch ein kleines Manco. Da es also darauf ankam, die Bildung von Quecksilberchlorür möglichst zu vermeiden, so drehte ich die Operationen um.

25 CC. Zinnchlorür (Titre: 5 CC. = 19 CC. Chromlösung) wurden mit Salzsäure versetzt und in einem mit Kohlensäure gefüllten Gefässe erhitzt, dann 1 Grm. Sublimat hineingeworfen und bis zum Zusammengehen des Metalls zu Tröpfchen erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das überschüssige Zinnchlorür mit Chromlösung gemessen und davon 21,5 CC. gebraucht. Es sind also $95 - 21,5$ oder 73,5 CC. Chromlösung das Maass des vom Sublimat zerstörten Zinnchlorürs. Diese Zahl giebt 0,996 Grm. Sublimat statt 1,000 Grm.

Derselbe Versuch wiederholt mit 1 Grm. Sublimat, gab dagegen 21,7 CC. Chromlösung. Es sind also 73,3 CC. Chromlösung das Maass des Sublimats. Diese Zahl giebt 0,99329 Grm. statt 1 Grm.

In gleicher Art wird auch das sublimirte und fein gepulverte Quecksilberchlorür (Calomel) schwierig zersetzt.

2 Grm. desselben wurden mit Salzsäure und 25 CC. Zinnchlorür (= 95 CC. Chromlösung) lange gekocht, während ein Strom kohlen-saures Gas durch die Kochflasche ging. Nach dem Abgiessen der Flüssigkeit wurde das darin noch enthaltene Zinnchlorür mit 26,4 CC. Chromlösung bestimmt. Es waren also erst 68,6 CC. Chromlösung zu berechnen, welche nur 1,6159 Grm. Calomel geben, also einen Defect lassen.

Es wurde deshalb der Rest noch einmal mit 5 CC. Zinnchlorür (= 19 CC. Chromlösung) gekocht, wodurch er zu Tropfen zusammen-ging. Es wurden nur 7,6 CC. Chromlösung gebraucht. Es ist dem-nach im Ganzen $95 + 19 - (26,4 + 7,6) = 80$ CC. Chromlösung gleich dem durch das Calomel zersetzten Zinnchlorür zu setzen, und dies berechnet sich, wenn man mit dem 10000sten Theils eines Atoms Quecksilberchlorür multiplicirt, zu 1,884 Grm. statt 2 Grm., welches natürlich weniger befriedigt. Bei einem anderen Versuche erhielt ich statt 1 Grm. nur 0,875 Grm.

Man ersieht aus diesen Versuchen, dass man sich einem richtigern Resultate mehr nähert, wenn man die Zersetzung nicht auf einmal, sondern in mehreren Operationen vornimmt, bis die letzte Menge zugefügten Zinnchlorürs nach dem Erkalten keine merkbar kleinere Menge Chromlösung zersetzt, als im frischen Zustande. Wenn das Quecksilber zu einer dichten am Boden des Gefässes fest liegenden Masse zusammengegangen ist, so kann man die Bestimmung des überschüssigen Zinnchlorürs, auch ohne davon abzugliessen, vornehmen.

Es versteht sich, dass keine salpetersauren Verbindungen dieser Operation unterzogen werden können. Hat man salpetersaures Quecksilberoxydul zu bestimmen, so fällt man das Oxydul mit Salzsäure, wäscht aus und verfährt wie oben.

Liegt salpetersaures Quecksilberoxyd vor, so zerstört man es durch Kochen mit Salzsäure und starkes Einkochen und verfährt in gleicher Weise.

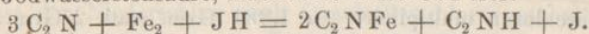
Dreiunddreissigstes Capitel.

Ferridcyankalium.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure=1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalsäure ist gleich
73) Ferridcyankalium	$3 \text{ KC}_2\text{N} + \text{Fe}_2 + 3 \text{ C}_2\text{N}$	329,33	3,293 Grm.	0,032933 Gr.

Die Bestimmung des Ferridcyankaliums (Gmelin's rothes Blutlaugensalz) durch Jodkalium, schweflige Säure und Jodlösung ist von Lenssen *) angegeben und nach Bunsen's Methode ausgeführt worden. Ferridcyankalium und Jodkalium zersetzen sich einander nicht, bringt man aber zu der ziemlich concentrirten Lösung beider, da in verdünnten Flüssigkeiten die Zersetzung unvollständig erfolgt, starke Salzsäure, so entsteht Ferrocyanwasserstoffsäure und freies Jod, welches letztere in der freien Jodwasserstoffsäure gelöst bleibt.

Das Ferridcyankalium enthält 1 At. Ferridcyan, $3 \text{ C}_2\text{N} + \text{Fe}_2$; von den 3 At. Cyan tritt 1 Atom aus und verbindet sich mit dem Wasserstoff der Jodwasserstoffsäure, macht also 1 At. Jod frei:



1 Atom Jod = 126,88 entspricht somit 1 At. Ferridcyankalium = 329,33; folglich ist 1 CC.-Zehend Flüssigkeit = $\frac{1}{10000}$ Atom = 0,032933 Grm. Ferridcyankalium.

0,5 Grm. Ferridcyankalium, in wenig Wasser gelöst, mit Salzsäure und Jodkalium zersetzt, erhielten 250 CC. schweflige Säure, von denen 100 CC. unmittelbar darauf = 12,6 CC. Jodlösung gefunden wurden, die halbgehend normal war. Es wurden 2,2 CC. Jodlösung für die überschüssige schweflige Säure gebraucht.

Die 250 CC. SO_2 sind = 31,5 CC. Jodlösung,
davon gehen ab . . . 2,2 CC. „
es bleiben also . . . 29,3 CC. Jodlösung = 14,65 CC.
Zehend - Normalflüssigkeit zu berechnen. $14,65 \times 0,032933$ geben
0,482 Grm. statt 0,500 Grm.

0,5 Ferridcyankalium, in gleicher Art behandelt, wurden durch 17 CC. Zinnchlorür entfärbt, welche sich als Ganzes noch einmal titrirt = 17,5 CC. Chromlösung zeigten. Nachdem Stärkelösung hinzugegeben

*) Annalen der Chem. und Pharm. Bd. 91, S. 240.

war, wurden noch 2 CC. Chromlösung verbraucht. Es sind also 17,5—2 = 15,5 CC. Chromlösung das Mass des Ferridcyankaliums. $15,5 \times 0,0032933$ giebt 0,510 Grm.

Die Uebereinstimmung ist nicht befriedigend.

Vierunddreissigstes Capitel.

Kupfer.

1 CC. Chromlösung	=	0,006336 Grm. Kupfer
1 CC. "	=	0,007936 " Kupferoxyd
1 CC. "	=	0,024936 " krystallisirtem Kupfervitriol.

Diese schon von de Haen *) ermittelte und nach dem Bunsen'schen Verfahren ausgeführte Bestimmungsmethode lässt sich auf die Streng'sche Methode übertragen. Statt der verdünnten schwefligen Säure und Jodlösung kann man Zinnchlorür und Chromlösung anwenden.

Wenn ein Kupferoxydsalz mit einem Jodmetall in Lösung zusammenkommt, so zersetzen sie sich nicht einfach in Kupferjodid, welches nicht zu existiren scheint, und ein entsprechendes Sauerstoffsalz, sondern es scheidet sich Kupferjodür als unlösliches Pulver aus und die Hälfte des Jod wird in Freiheit gesetzt. Man hat also nur dieses in Freiheit gesetzte Jod zu bestimmen, um den Kupfergehalt zu erhalten. De Haen setzte verdünnte schweflige Säure zu, bis die Jodfarbe verschwunden war, fügte Stärkelösung hinzu und titrirte dann mit Jodlösung von bekanntem Gehalt blau. Ich führte die Operation in der folgenden Art aus.

Ich löse das gewogene Kupfersalz in Wasser mit etwas Schwefelsäure, füge Stärkelösung und eine Auflösung von reinem Jodkalium im Ueberschuss zu, bringe das blaue Gemenge unter die Zinnchlorürbürette und lasse unter Umschwenken diese Flüssigkeit einlaufen, bis die blaue Farbe der Jodstärke verschwunden ist. Die Flüssigkeit ist dann von dem ausgeschiedenen Kupferjodür trüb und weiss. Darauf lasse ich Zehend-Normalchromlösung einlaufen, bis die blaue Farbe der Jodstärke wieder eintritt.

Da nur die Hälfte des Jods in Freiheit tritt, so sind für jedes Atom Jod zwei Atom Kupfer, resp. Kupfersalz in Anrechnung zu bringen.

Von einer Kupferlösung, welche im Litre 12,5 Grm. reinen Kupfervitriol enthielt, wurden 10 CC. herauspipettirt, mit Jodkalium und Stärke-

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 91, S. 237.

lösung versetzt und dann Zinnchlorür bis zur vollständigen Entfärbung hinzu gelassen. Es wurden 6 CC. davon zugelassen, und rückwärts 1,3 CC. Chromlösung zur Hervorbringung der blauen Farbe gebraucht. Das Zinnchlorür hatte die Stärke, dass 100 CC. desselben = 105,6 CC. Chromlösung waren. 6 CC. Zinnchlorür sind darnach = 6,336 CC. Chromlösung, davon 1,3 CC. Chromlösung abgezogen, lässt 5,036 CC. Chromlösung als Maass des ausgeschiedenen Jods, oder als Maass der Hälfte des Kupfervitriols. Nach dem angenommenen Atomgewicht des Kupfervitriols würde 1 CC. Chromlösung äquivalent sein $\frac{1}{10000}$ At. oder

0,012468 Grm. Kupfervitriol. Da aber nur die Hälfte des Jods in Freiheit tritt, so muss für jedes CC. Chromlösung das Doppelte oder 0,024936 Grm. Kupfervitriol berechnet werden. $5,036 \times 0,024936$ giebt 0,1255 Grm. Kupfervitriol. Die 10 CC. der Lösung enthielten aber 0,1250 Grm.

20 CC. derselben Kupferlösung, welche also 0,250 Grm. Kupfervitriol enthielten, wurden in gleicher Weise behandelt. Es wurden gebraucht 11 CC. Zinnchlorür = 11,616 CC. Chromlösung, und dagegen gebraucht 1,6 CC. Chromlösung. Es sind also $11,616 - 1,6 = 10,016$ CC. Chromlösung das Maass des Kupfervitriols. $10,016 \times 0,024936$ giebt 0,24975 Grm. Kupfervitriol statt 0,250 Grm.

Diese Methode wird leider von vielen damit unverträglichen Dingen ausgeschlossen. Freie Salpetersäure, Salzsäure, Essigsäure, Eisenoxysalze und andere das Jodkalium zersetzende Substanzen sind zu vermeiden. Auch nimmt die Genauigkeit der Resultate ab, wenn man die mit Jodkalium vermischte Kupferlösung längere Zeit stehen lässt, bevor man schweflige Säure oder Zinnchlorür zusetzt. Vermeidet man diese Punkte, sowie auch, dass man die Lösungen nicht in sehr verdünntem Zustande mit einander mischt, so sind die Resultate genau. Fresenius ist der Ansicht, dass man mit Hülfe abgewogener Mengen reinen Kupfers oder abgemessener Mengen einer Kupfervitriollösung von bekanntem Gehalt die Stärke der Jodlösung ebenso gut feststellen könne, als mit saurem chromsaurem Kali. Wenn dem auch so ist, so möchte diese Titrestellung nicht entfernt mit jener durch arsenigsaures Natron verglichen werden können.

Eine andere Kupferbestimmung ist von Streng angegeben worden, die ebenfalls mit Chromlösung beendet wird. Sie hat mir keine befriedigende Resultate gegeben.

Das Kupfer soll aus seiner alkalischen Auflösung, welche durch weinsaures Kali und Aetzkali bewirkt wird, durch Erwärmen mit Traubenzucker als Oxydul niedergeschlagen werden, dann das Oxydul wieder durch Salzsäure gelöst, und nach Versetzung mit Stärkelösung und Jodkalium durch Chromlösung bestimmt werden. Da das gebildete Kupferchlorür die Jodstärke entfärbt, so musste die verbrauchte Menge der Chromlösung das Maass des gebildeten Kupferoxyduls sein. Bei dieser Analyse ist die Erkennung der Reaction schwierig, da die Farbe zu

sehr durch die ähnlichen Farben des Chromchlorids und Kupferchlorids gedeckt wird.

Es ist diese Kupferbestimmung ähnlich jener von Schwarz, welche im Abschnitte „Chamäleon“ beschrieben worden ist. Sie hat aber gegen diese mehrere Nachteile. Der erste ist der bereits erwähnte, dass die Farbe der Jodstärke jener der gebildeten Chrom- und Kupfersalze zu ähnlich sieht und deshalb leicht damit verwechselt werden kann; ein zweiter Uebelstand besteht darin, dass Kupferchlorür, mit Jodkalium versetzt, augenblicklich einen Niederschlag von Kupferjodür giebt. Da dieser Niederschlag sich nur allmählig bei zunehmendem Zusatz von chromsaurem Kali auflöst, so ist das Eintreten der blauen Farbe der Jodstärke nicht plötzlich, sondern die bereits gebildete Farbe verschwindet noch einigemal, bis sämtliches Kupferjodür gelöst ist. Es ist deshalb diese Kupferbestimmung minder gut, als die bereits beschriebene von Schwarz. Die Resultate, die ich damit erhalten habe, waren nicht der Art, dass sie mich zur Mittheilung veranlassen konnten.

Fünfunddreissigstes Capitel.

Chlor, Brom.

1 CC. Chromlösung = 0,003546 Grm. Chlor

1 „ „ = 0,007997 „ Brom.

Die Bestimmung des Chlors, Jods und Broms gehört ganz eigentlich in die Abtheilung des arsenigsauren Natrons. Sie kann jedoch auch mit Zinnchlorür bewerkstelligt werden. Wenn das Chlor im freien Zustande bereits vorhanden ist, wie im Chlorwasser, so lässt man dieses aus der Pipette mitten in die abgemessene Menge von Zinnchlorür fließen, von welchem man eben den Titre genommen hat. Man schüttelt um, setzt Jodkalium und Stärkelösung zu, und erzeugt die blaue Farbe durch Chromlösung.

Wäre Chlor erst zu entwickeln und als Gas vom Zinnchlorür aufzufangen, so ist die Methode noch weniger an ihrem Platze, weil die Zinnchlorürlösung bei weitem nicht so leicht das Chlorgas absorbiert und während dieser Operation selbst einer Veränderung unterworfen ist, Uebelstände, welche bei dem arsenigsauren Natron nicht vorkommen.

Sechsenddreissigstes Capitel.

J o d.

97) 1 CC. Chromlösung = 0,012688 Grm. Jod,

98) 1 „ „ = 0,016599 Grm. Jodkalium.

Um das freie Jod zu bestimmen, wird das Jod zwischen Uhrgläsern oder im Platintiegel abgewogen und sogleich in einen Mörser gebracht, in welchen man aus der bis 0 gefüllten Bürette Zinnchlorür laufen lässt, damit es sogleich von der Flüssigkeit bedeckt werde. Man zerreibt das Jod mit dem Pistill, unter der Vorsicht, nichts zu verspritzen. Sobald das vorhandene Zinnchlorür oxydirt ist, löst sich Jod mit gelber Farbe. Noch besser erkennt man diesen Moment, wenn man etwas Stärkelösung zusetzt, wo dann plötzlich die Flüssigkeit sich blau färbt. Man lässt jetzt mehr Zinnchlorür zufließen, wodurch die Flüssigkeit entfärbt wird, bis zuletzt nach der vollständigen Lösung des Jods die Flüssigkeit farblos bleibt. Wäre sogleich alles Jod in Jodkalium gelöst worden, so hätte man direct mit Zinnchlorür bis zur Entfärbung vorgehen können und damit die Analyse beendigen. Da sich das Jod in ganzen Stücken immer sehr langsam in Jodkalium löst, so hätte man demnach den Mörser zur Hülfe nehmen müssen, und in diesem offenen Gefässe ist es besser, wenn Zinnchlorür, als wenn freies Jod vorwaltet. In jedem Falle geht man mit dem Zinnchlorür nicht weit über den Punkt der Entfärbung und bestimmt den Ueberschuss rückwärts mit Chromlösung.

0,706 Grm. reines, trockenes Jod erhielt nach und nach 28,6 CC. Zinnchlorür = 55,9 CC. Chromlösung. Dagegen wurden verbraucht 0,4 CC. Chromlösung; es sind also 55,5 CC. Chromlösung das Maass des Jods. Dies giebt 0,704184 Grm. statt 0,706 Grm.

0,664 Grm. reines Jod erhielten nach und nach 28,6 CC. Zinnchlorür = 55,9 CC. Chromlösung. Dagegen 3,5 CC. Chromlösung. Es bleiben also 52,4 CC. Chromlösung zu berechnen. Diese geben 0,66485 Grm. statt 0,664 Grm. Jod.

0,5 Grm. gemeines englisches Jod erhielt nach und nach 20 CC. Zinnchlorür = 39,3 CC. Chromlösung, dagegen 1,1 CC. Chromlösung; es sind also 38,2 CC. Chromlösung das Maass des Jods.

38,2 mal 0,012688 ist 0,4846 Grm. = 96,92 Proc. Jod.

Auch hier ist die Methode mit arsenigsaurem Natron vorzuziehen, da man während der längeren Behandlung im offenen Mörser eine Einwirkung des Sauerstoffs der Luft nicht zu befürchten hat.

Siebenunddreissigstes Capitel.

Chlorsäure.

1 CC. Chromlösung = 0,002043 Grm. chlorsaurem Kali

1 „ „ = 0,001258 Grm. Chlorsäure.

Die Bestimmung der Chlorsäure nach der vorliegenden Methode ist jetzt leicht und sicher. Nach der Methode von Bunsen wird das chlorsaure Salz mit starker Salzsäure destillirt und die entwickelten 6 Atome Chlor in Jodkalium aufgefangen, dann das ausgeschiedene Jod mit schwefliger Säure und Jodlösung bestimmt. Die Berührung des Chlors mit Kork, Kautschuk, dann die Möglichkeit eines Verlustes empfehlen diese Methode weniger.

Nach Streng werden die chlorsauren Salze mit starker Salzsäure und einem Ueberschuss von Zinnchlorür erhitzt und nach der Zersetzung der Rest des Zinnchlorürs mit Chromlösung bestimmt. Bei dieser Operation wird kein Chlor frei, sondern augenblicklich von dem Zinnchlorür gebunden. Wenn der innere Raum des Gefässes oder die Flüssigkeit gelb werden, so fehlt es an Zinnchlorür und die Arbeit ist verdorben. Die Flüssigkeit kommt nur mit Glas in Berührung. Die vollständige Zersetzung findet erst nach längerer Erwärmung, oder einmaliger Erhitzung bis zum Sieden statt. Ich bediene mich zu dieser Arbeit der schon früher beschriebenen Flasche mit Kautschukventil, welches den Wiedereintritt der Luft beim Erkalten verhindert. Das chlorsaure Kali ($\text{ClO}_5 + \text{KO}$) giebt seine 6 At. Sauerstoff an Zinnchlorür ab, und da unsere Chromflüssigkeit im Litre nur $\frac{1}{10}$ Atom disponibeln Sauerstoff

enthält, jeder CC. also $\frac{1}{10000}$ Atom, so tritt das chlorsaure Kali mit dem sechsten Theil seines Atomgewichts auf. Dasselbe ist vollständig 122,57, davon ist der sechste Theil 20,43 Grm. und weil unsere Flüssigkeiten alle Zehend verdünnt sind, würden einem Litre Chromlösung 2,043 Grm. chlorsaures Kali entsprechen; jeder CC. Chromlösung entspricht demnach 0,002043 Grm. chlorsaurem Kali.

0,2 Grm. chlorsaures Kali wurden mit 120 CC. Zinnchlorür, welche gleich 120 CC. Chromlösung gestellt waren, und Salzsäure erhitzt. Die erkaltete Flüssigkeit forderte noch 22,8 CC. Chromlösung. Es waren also $120 - 22,8 = 97,2$ CC. Chromlösung äquivalent der Wirkung von 0,2 Grm. chlorsauren Kali.

$97,2 \times 0,002043$ giebt 0,1986 Grm. statt 0,2 Grm.

Man vergesse nicht, dem Gemenge reichlich Salzsäure zuzusetzen ohne welche die Zersetzung gar nicht vor sich geht und bis zum Sieden zu erhitzen. Um voraus die nöthige Menge Zinnchlorür nicht zu klein

zu nehmen. bemerke man, dass man auf $\frac{1}{4}$ Grm. chloresäures Kali so viel Zinnchlorür zu nehmen habe, als etwa 125 CC. Chromlösung entspricht.

Chlorsäure kann ohne Destillation nicht mit arsenigsaurem Natron geprüft werden, es sei denn, dass man erst mit Salzsäure und nachher wieder mit kohlensaurem Natron übersättige, was aber umständlich ist.

Dagegen können unterchlorigsaure Alkalien, Chlorkalk ungemein leichter mit arsenigsaurem Natron als mit Zinnchlorür gemessen werden. Beim Einbringen desselben in die saure Zinnchlorürlösung kann ein Verlust von Chlor fast gar nicht vermieden werden.

Achtunddreissigstes Capitel.

Jod- und Bromsäure.

1 CC. Chromlösung = 0,002784 Grm. bromsaurem Kali

1 „ „ = 0,001999 „ Bromsäure.

Sie werden in derselben Art behandelt, wie im vorigen Capitel bei Chlorsäure beschrieben wurde.

Die Jodsäure zersetzt sich mit rauchender Salzsäure in der Art, dass 4 At. Chlor übergehen, während 1 At. Jodchlorür in der rückständigen Flüssigkeit bleibt.

Neununddreissigstes Capitel.

Blei, Mangan, Kobalt, Nickel.

Streng hat seine Methode auch auf die oben genannten Metalle ausgedehnt. Er fällt sie aus ihren Lösungen durch Kochen mit Chlorkalklösung als Hyperoxyde, wäscht diese aus, reducirt sie mit Zinnchlorür und bestimmt den Rest desselben mit Chromlösung. Eine genaue experimentale Prüfung dieser Arbeiten schien erst dann die darauf gelegte Mühe zu verlohnen, wenn die an der Chromanalyse haftenden kleinen Mängel beseitigt wären. Ich kann mich deshalb auf die Angaben des Entdeckers hier beschränken.

B l e i.

Sowohl die löslichen Bleisalze als auch das gefällte schwefelsaure Bleioxyd werden durch Kochen mit Chlorkalklösung in neutraler Flüssigkeit als Bleihyperoxyd gefällt. Hat man das schwefelsaure Bleioxyd

gefällt und dadurch das Blei von anderen Stoffen getrennt, so ist am Ende die Wägung im geglühten Zustande das einfachste und sicherste Verfahren. Wenn aber das schwefelsaure Bleioxyd aus Oxydation von Bleiglantz herrührt, also fremde Stoffe beigemengt enthalten kann, so ist seine maassanalytische Bestimmung sehr erwünscht.

Streng erhitzt das Gemenge von schwefelsaurem Bleioxyd längere Zeit mit Chlorkalklösung im Wasserbade, wobei man das Zusammenballen durch öfteres Umschütteln zu verhüten hat. Das Hyperoxyd wird abgewaschen, mit einer Spritzflasche vom Filter entfernt und in der angegebenen Weise sein Gehalt an freiem Sauerstoff bestimmt.

M a n g a n .

Die etwas alkalisch gemachte Flüssigkeit, welche natürlich einen Niederschlag enthält, wird mit Chlorkalklösung in der Wärme digerirt und das gebildete Manganhyperoxyd in bekannter Weise bestimmt. Es dürfen natürlich keine zwei Metalle vorhanden sein, welche durch Chlorkalk als Hyperoxyde gefällt werden. Hat man das Manganhyperoxyd ausgewaschen auf dem Filtrum, so steht auch nichts seiner directen Bestimmung durch Glühen und Wägen als Mn_3O_4 entgegen.

Kobalt und Nickel.

Sie sollen in gleicher Art behandelt werden. Das Messen der Hyperoxyde durch Titriren ist ein Wägen, aber kein Trennen. Sind beide Metalle beisammen, so müssen sie erst durch analytische Operationen getrennt werden, ehe man sie messen kann.