

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