

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 Zehend-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 Zinnchlorürflasche 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	CC. Zehend-Normal-Chromlösung
für sich	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 hervorgerufen 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.