

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	$\frac{2 \text{ Cr O}_3 + \text{KO}}{3}$	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	$\frac{2 (\text{Cr O}_3 + \text{KO})}{3}$	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 sämmtlichen 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 (21½ 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