

und zwar Nr. 5 bei möglichster Concentration, 3 und 4 bei sehr starker Verdünnung. Es tritt also hier wieder der schädliche Einfluss der Verdünnung ein, und die wirklich betrübende Gestalt der Zahlenreihe liegt in den innersten Eigenschaften der Zinnoxidulsalze.

Von dem angewendeten Chamäleon waren 14,5 CC. nothwendig um 1 Grm. schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak zu oxydiren.

Da das Zinndoppelsalz 1 At. Sauerstoff, das Eisensalz aber nur $\frac{1}{2}$ At. aufnimmt, so sind 2 At. Eisensalz = 1 At. Zinndoppelsalz; also 156,74 Zinnsalz = 392 Eisensalz. Man muss deshalb das aus dem Chamäleon

abgeleitete Eisensalz mit $\frac{156,74}{392}$ oder mit 0,4 multipliciren, um das Zinndoppelsalz zu erhalten. Danach erhält man in den einzelnen Versuchen

1) 0,4069 Grm. Zinndoppelsalz

2) 0,3945 „ „

3) 0,4414 „ „

4) 0,4744 „ „

5) 0,3806 „ „

statt 0,5 Grm. Zinndoppelsalz.

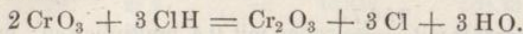
Es folgt daraus, dass sich das Zinn bis jetzt durch eine Oxydationsanalyse noch nicht mit Zuverlässigkeit bestimmen lässt und dass es sich deshalb auch nicht als Reductionsmittel bei Bestimmung anderer Körper empfehlen lässt.

Fünfundvierzigstes Capitel.

Chromsäure.

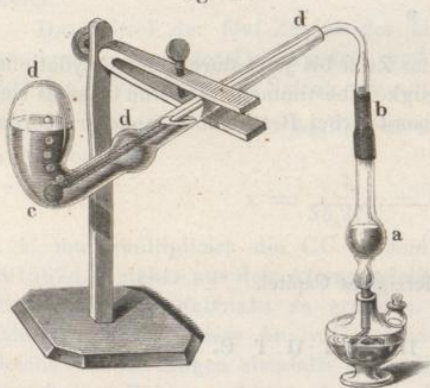
Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Arsen-Lös. = 1 Proc. Substanz.	1 CC. Arseniklösung ist gleich
93) $\frac{2}{3}$ At. Chrom	$\frac{2 \text{ Cr}}{3}$	17,853	0,17853 Grm.	0,0017853 Gr.
94) $\frac{1}{3}$ At. Chromoxyd	$\frac{\text{Cr}_2 \text{ O}_3}{3}$	32,52	0,3252	0,003252
84) $\frac{2}{3}$ At. einfach chroms. Kali	$\frac{2 (\text{Cr O}_3 + \text{Ka O})}{3}$	65,26	0,6526	0,006526
82) $\frac{1}{3}$ At. doppelt chroms. Kali	$\frac{2 \text{ Cr O}_3 + \text{KO}}{3}$	49,55	0,4955	0,004955

Die Chromsäure kann nicht direct mit arseniger Säure in unserer Probe zersetzt werden, weil bei der zur Ausmessung der arsenigen Säure nöthigen alkalischen Beschaffenheit der Flüssigkeit das gebildete Chromoxyd gefällt und die arsenige Säure mit niedergerissen würde. Es muss deshalb die oxydirende Wirkung der Chromsäure allein ohne seine Substanz auf die arsenige Säure übertragen werden. Dies geschieht am besten durch Erhitzen der chromsauren Verbindung mit einem Ueberschuss von rauchender Salzsäure. 2 Atom Chromsäure entwickeln dadurch 3 Atom Chlor:



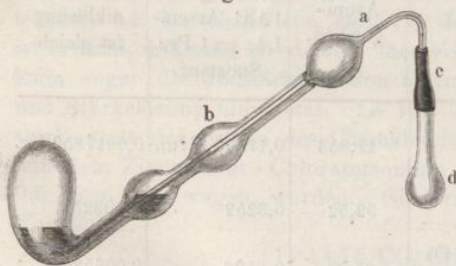
Es ist deshalb die Bestimmung der Chromsäure, wie alle durch eine Destillation zu beendigenden Operationen, eine rein chlorometrische Messung.

Zu dieser Destillation bediente sich Bunsen des Apparates Fig. 101. Die absorbirende Flüssigkeit ist in dem umgekehrten Retörtchen enthalten. Sie ist bei Bunsen Jodkalium und ungemessen.



Bunsen's Chlorabsorptionsapparat.

Fig. 102.



Fresenius Chlorabsorptionsapparat.

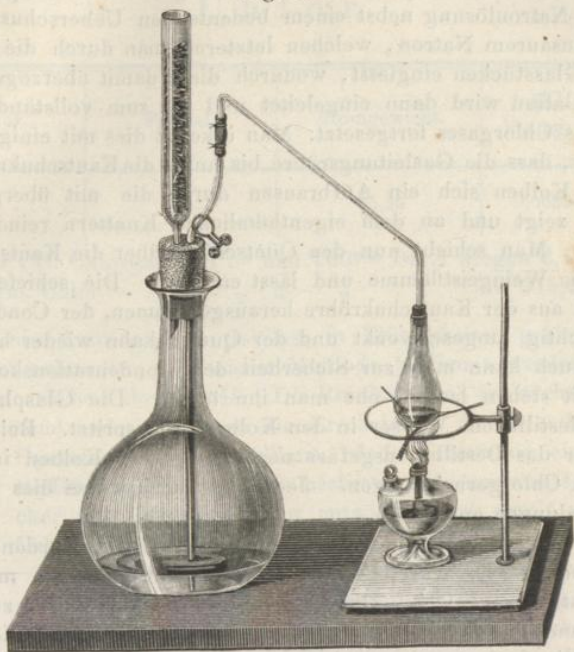
Das Ende der Destillationsröhre ist durch ein Glasventil geschlossen. Es ist eine kleine Glaskugel mit Stiel, welche so leicht ist, dass sie schwimmt. Durch dies Ventil soll das Zurücksteigen der Flüssigkeit verhindert werden, was es jedoch nicht immer thut, da es einen sehr dichten Schluss nicht geben kann.

Fresenius hat den Destillationsapparat Fig. 102 dadurch verbessert, dass er, bei Weglassung des Glasventils, die Röhre in eine dünne Spitze auszieht und am oberen Ende mit einer weiten Kugel versieht. Es geschieht dadurch das Zurücksteigen sehr langsam, und insbesondere nimmt das Anfüllen der Kugel so viel Zeit hin, dass man leicht das Destillationskölbchen loslösen kann, womit jedes Zurücksteigen aufhört.

Das Ausschwenken der Flüssigkeiten aus den Retorten ist eine missliche Operation, welche bei flüchtigen Körpern, wie bei freiem

Jod, leicht Verluste veranlassen kann; ich habe deshalb, und da ich eine andere Absorptionsflüssigkeit anwende, den nebenstehenden einfachen Apparat Fig. 103 zu den Destillationen angewendet. Auf einem etwa

Fig. 103.



Des Verfassers Chlorabsorptionsapparat.

1 Litre fassenden Kolben ist ein doppelt durchbohrter Kork aufgesetzt, welcher in der einen Oeffnung ein mit Glassplittern gefülltes, oben offenes Glasrohr enthält, in der anderen die Gasleitungsröhre, die mit einer verengten Oeffnung in die Flüssigkeit eintaucht. Sie ist ausserhalb der Flasche etwas seitlich gebogen, damit man noch das Verbinden mit der Kautschukröhre bequem ausführen könne. Vor dem Versuche wird ein Quetschhahn mit seinem Ringe über die Röhre geschoben und daran hängen gelassen, wie die Zeichnung darstellt. Eine kugelförmige Erweiterung dieser Röhre, die wegen der schwierigen Vertreibung des Chlorgases immer nachtheilig ist, habe ich anfänglich daran gehabt, später aber als überflüssig und nachtheilig weggelassen.

Man verbindet jetzt den bereits mit Substanz beschickten Destillationsapparat mittelst der Kautschukröhre mit der Flasche. Die Gasleitungsröhre ist stark steigend, weit genug, um Flüssigkeit abrinnen zu lassen, und unten schief abgeschliffen. Dies hat den Zweck, die im Rohre verdichtete wässrige Säure in das Destillationskölbchen zurück-

zuföhren. Letzteres ist durch einen Kork luftdicht mit der Röhre verbunden. Die Korke tränke ich mit einer Auflösung von Guttapercha in Chloroform.

In die Condensationsflasche kommt eine gemessene Menge der arsenigsauren Natronlösung nebst einem bedeutenden Ueberschuss von reinem kohlen-säurem Natron, welchen letzteren man durch die Glasröhre mit den Glasstücken eingiesst, wodurch diese damit überzogen bleiben. Die Destillation wird dann eingeleitet und bis zum vollständigen Austreiben des Chlorgases fortgesetzt. Man erkennt dies mit einiger Sicherheit daran, dass die Gasleitungsröhre bis unter die Kautschukröhre heiss wird, im Kolben sich ein Aufbrausen durch die mit übergegangene Salzsäure zeigt und an dem eigenthümlichen Knattern reiner Dämpfe ohne Gas. Man schiebt nun den Quetschhahn über die Kautschukröhre, entfernt die Weingeistflamme und lässt erkalten. Die schiefe Gasröhre wird dann aus der Kautschukröhre herausgenommen, der Condensationskolben tüchtig umgeschwenkt und der Quetschhahn wieder heruntergestreift. Auch kann man zur Sicherheit den Condensationskolben noch einige Zeit stehen lassen, ehe man ihn öffnet. Die Glasplatten werden mit destillirtem Wasser in den Kolben abgespritzt. Beim Oeffnen darf weder das Destillationsgefäss noch der grosse Kolben im Geringsten einen Chlorgeruch zeigen. Jeder Versuch, wobei dies vorkommt, ist als misslungen anzusehen.

0,2 Grm. geschmolzenes saures chromsaures Kali wurden in dieser Art behandelt. Es waren 45 CC. arsenigsaures Natron mit kohlen-säurem Natron vorgelegt. Die Absorptionsflüssigkeit wurde zu 300 CC. verdünnt und daraus 100 CC. herausgenommen und mit Jodlösung gemessen. Sie forderten in zwei Versuchen 6,7 CC., im Ganzen also 20,1 CC. Der Titre der Jodlösung war 10 CC. arsenigsaures Natron = 38,4 CC. Jodlösung. Danach machen 20,1 CC. Jodlösung 5,234 CC. Arseniklösung, und diese von 45 CC. abgezogen, lassen 39,766 CC. übrig, welche, mit 0,004956 multiplicirt, 0,19708 statt 0,2 Grm. geben.

0,3 Grm. doppelt chromsaures Kali wurden mit Salzsäure destillirt und das Chlorgas in 67 CC. Arseniklösung (Titre: 10 CC. = 38,8 CC. Jodlösung) geleitet. Dagegen wurden gebraucht 27 CC. Jodlösung = 6,96 CC. Arseniklösung. Diese von 67 CC. abgezogen, lassen 60,04 CC. Arseniklösung als Maass des Chlors oder Chroms. Diese geben 0,2975 statt 0,300 Grm. doppelt chromsaures Kali.

0,5 Grm. doppelt chromsaures Kali, mit Salzsäure destillirt, erhielt 106 CC. Arseniklösung und 13,6 CC. Jodlösung (Titre: 10 CC. Arseniklösung = 26,4 CC. Jodlösung). Diese 13,6 CC. Jodlösung sind demnach = 5,151 CC. Arseniklösung, und diese von 106 CC. abgezogen, lassen 100,849 CC. Arseniklösung, mal 0,004956 = 0,4998 Grm. doppelt chromsaurem Kali statt 0,5000 Grm.