

Schlumberger (Dingler's polytechn. Journal, Bd. 84, S. 369) titrirt seine Chlorkalklösung mit reinem Indig, den er durch Oxydation einer Indigküpe an der Luft dargestellt hat. Indem er diesen Indig als rein = 100 Proc. annimmt und danach seine Chlorkalklösung abliest, kann er den Verbrauch derselben Chlorkalklösung bei anderen Indigsorten auf reinen Indig berechnen. Da die Chlorkalklösung nicht haltbar ist, so erfordert jeder Versuch nach längerer Zeit eine neue Titrirung mit reinem Indig, welcher ein schwierig herzustellender und theurer Körper ist.

Penny (Dingler's polytechn. Journal, Bd. 128, S. 208) wendet saures chromsaures Kali und Salzsäure zur Entfärbung des Indigs an. Da sich durch Wechselwirkung dieser Stoffe ebenfalls Chlor bildet, so tritt diese Methode in die Reihe der mit Chlor arbeitenden. Sie gehört mit zu den besten, da das saure chromsaure Kali seinen Titre behält, die Lösung auch zu anderen Arbeiten der Maassanalyse dienlich ist und mit Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur auf Indig wirkt, was es vor dem chloresäuren Kali voraus hat. Dass das gebildete Chromoxydsalz eine grünliche Farbe hat, ist ein Nachtheil, welcher das Erkennen erschwert.

Alle Chlormethoden haben die Eigenthümlichkeit des Nachbleichens. Schwach grüne Flüssigkeiten verlieren nach einiger Zeit den Rest der grünen Farbe und erscheinen dann ganz gebleicht; stark nach Chlor riechende Flüssigkeiten sind anfangs noch grün gefärbt. Setzt man einer eben entfärbten Probe frische Indiglösung zu, so wird sie nicht sogleich blau gefärbt, sondern eine namhafte Menge des neuen Zusatzes wird noch entfärbt.

Zehntes Capitel.

U e b e r m a n g a n s ä u r e.

1) Kleesäuretitre.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure=1 Proc. Substanz.	1 CC. Normalkleesäure ist gleich
62) $\frac{1}{5}$ At. Uebermangansäure	$\frac{\text{Mn}_2\text{O}_7}{5}$	22,23	2,223 Grm.	0,02223 Grm.
63) $\frac{1}{5}$ At. übermangans. Kali	$\frac{\text{Mn}_2\text{O}_7 + \text{KO}}{5}$	31,65	3,165	0,03165

2) Eisentitre.

Schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak $\times 0,05668 = \text{Mn}_2\text{O}_7$.
 „ „ „ $\times 0,0807 = \text{Mn}_2\text{O}_7 + \text{KO}$.

Die Titrestellung des Chamäleons ist zugleich seine Analyse in Bezug auf seinen Gehalt an übermangansaurem Kali. Die Uebermangansäure, Mn_2O_7 , wird zu 2 At. Manganoxydul, Mn_2O_3 , zersetzt, giebt also 5 At. Sauerstoff ab, und diese oxydiren 5 At. Kleesäure. Da nun die Normalkleesäurelösung nur 1 At. Kleesäure enthält, so ist $\frac{1}{5}$ At. übermangansaures Kali, = 31,65 Grm., hinreichend, 1 Litre Normalkleesäure zu entfärben. 1 CC. Normalkleesäure ist also = $\frac{1}{5000}$ At. = 0,03165 Grm. übermangansaurem Kali.

Bei unserer obigen Titrestellung fanden wir 5 CC. Normalkleesäure = 27 CC. Chamäleon. Diese 27 CC. enthalten $5 \times 0,03165 = 0,15825$ Grm. übermangansaures Kali, und diese sind in 27 CC. Chamäleon enthalten, folglich sind in 100 CC. $\frac{0,15825 \cdot 100}{27} = 0,586$ Grm. enthalten.

Es enthält demnach dieses in der Bürette ganz undurchsichtige Chamäleon nur etwas über $\frac{1}{2}$ Proc. übermangansaures Kali.

Gäbe es ein Mittel, einen gegebenen Mangangehalt ganz in Uebermangansäure überzuführen, so wäre darin eine gute Maassanalyse gegeben.

Ich habe später auch den Eisentitre auf diese Verbindung mit dem besten Erfolge angewendet. Da die Uebermangansäure 5 At. Sauerstoff abgiebt, das Eisenoxydul aber nur $\frac{1}{2}$ At. aufnimmt, so ist 1 At. Uebermangansäure äquivalent 10 At. Eisenoxydulsalz; oder 111,14 Uebermangansäure = 1960 schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak, folglich dieses Doppelsalz $\times \frac{111,14}{1960}$, welches die in der Rubrik angeführte Zahl 0,05668 giebt = Uebermangansäure. In gleicher Art ist 158,25 übermangansaures Kali = 1960 Eisendoppelsalz, und dieses mit $\frac{158,25}{1960}$ oder 0,0807 multiplicirt, giebt übermangansaures Kali. Auch hier ist die Titrestimmung des Chamäleons seine Analyse.

Von einem vorhandenen Chamäleon wurden 12 CC. gebraucht, um 1 Grm. Eisendoppelsalz zu oxydiren. Wie stark ist das Chamäleon?

1 Grm. Eisendoppelsalz ist = 0,0807 Grm. übermangansaurem Kali, und diese sind in 12 CC. enthalten; es enthalten also 100 CC. Chamäleon $\frac{100 \cdot 0,0807}{12} = 0,6725$ Proc. übermangansaures Kali.

Um die Reinheit eines vorhandenen übermangansauren Kalis zu messen, wurden zweimal 0,2 Grm. desselben in Wasser gelöst und auf der anderen Seite 2,413 Eisendoppelsalz, welche jenem äquivalent sind, ebenfalls in Wasser gelöst und beide Flüssigkeiten vermischt. Die gemischte Flüssigkeit war vollkommen entfärbt. Es wurden von obigem Chamäleon (1 Grm. Eisensalz = 11,7 CC.)

1) 2,3 CC.

2) 2,3 „

verbraucht, um licht roth zu färben. Diese 2,3 CC. Chamäleon sind

= 0,196 Grm. Eisensalz, und ziehen wir diese von den angewendeten 2,413 Grm. Eisensalz ab, so bleiben 2,217 Grm. Eisensalz übrig, welche mit 0,0807 multiplicirt 0,1789 Grm. = 89,45 Proc. übermangansaures Kali geben. Das Salz war demnach zu unrein, um es einer Analyse zu unterwerfen.

Elftes Capitel.

B l e i.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure = 1 Pre. Substanz.	1 CC. Normalkleesäure ist gleich
64) Blei	Pb	103,57	10,357 Grm.	0,10357 Grm.
65) Bleioxyd . . .	PbO	111,57	11,157	0,11157
66) Salpetersaures Bleioxyd . . .	PbO + NO ₂	165,57	16,557	0,16557

Die Bestimmung des Bleies durch Kleesäure ist ebenfalls durch Hempel vorgeschlagen worden. Es dürfen natürlich in der Lösung, aus welcher das Blei durch Kleesäure gefällt werden soll, keine andere Metalloxyde oder Erden vorhanden sein, welche mit Kleesäure unlösliche Niederschläge bilden. Auch in der Gewichtsanalyse war die Fällung des Bleies durch Kleesäure die genaueste Methode und in gleicher Art an die Bedingung der Abwesenheit anderer Metalloxyde und Erden geknüpft. Statt des Glühens des kleesauren Bleioxyds, was nur in Porcellantiegeln geschehen kann und wegen der getrennten Einäscherung des Filtrums zwei Operationen bildet, tritt in der Maassanalyse die Titrirung mit Kleesäure und Chamäleon ein. Man kann hier die directe und die Restmethode anwenden. Das in Lösung befindliche Blei wird im ersten Falle, wenn die Flüssigkeit neutral ist, durch eine Lösung von kleesaurem Ammoniak gefällt, aufs Filtrum gebracht, ausgewaschen und der Niederschlag, mit Schwefelsäure versetzt, und sein Gehalt an Kleesäure bestimmt, welche in einem constant neutralen Salze das Maass des Bleies ist.

Nach der Restmethode wird dem Bleisalze ein gemessenes Volum Normalkleesäure zugesetzt, dann mit Ammoniak neutralisirt, filtrirt und das Filtrat auf seinen Gehalt an Kleesäure geprüft. Die CC. Chamäleon auf Normalkleesäure reducirt und diese von der angewendeten Menge abgezogen, geben als Rest die CC. Kleesäure, welche das Maass