

= 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 Proc. 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

des Bleigehalts sind. Es ist klar, dass die ursprünglich zugesetzte Klee-
säure mehr als hinreichend sein muss, um das Blei zu fällen.

0,5 Grm. gepulvertes und frisch getrocknetes salpetersaures Bleioxyd
wurden gelöst und 10 CC. Normalkleesäure zugegeben, dann mit Am-
moniak schwach übersättigt und filtrirt. Der ausgewaschene Nieder-
schlag wurde mit der Spritzflasche von dem flachen Filtrum in eine
weithalsige Flasche gebracht, was sehr leicht geht, ohne dass der ge-
ringste Rest übrig bleibt. Es ist ganz überflüssig, das Filtrum mit Sal-
petersäure auszuwaschen. Der in Salpetersäure gelöste Niederschlag
wurde verdünnt und mit Chamäleon zersetzt. Hier zeigte sich nun, dass
das Chamäleon sehr schwer von der Kleesäure in dieser Verbindung
und mit Salpetersäure zerstört wird. Es wurde deshalb noch eine be-
deutende Menge Schwefelsäure zugegeben, welche die Zersetzung sehr
erleichterte. Es wurden 13,1 CC. Chamäleon verbraucht. Diese auf
Kleesäure reducirt, gaben nach dem damaligen Titre 2,9782 CC., und
diese mit 0,16557 multiplicirt, geben 0,4931 Grm. statt 0,500 Grm.
salpetersaures Blei.

Das Filtrat wurde ebenfalls mit Chamäleon austitirt und erhielt da-
von 31 CC. = 7,04537 Grm. Normalkleesäure. Diese von 10 abge-
zogen, lassen 2,955 CC., und diese mit 0,16557 multiplicirt, geben
0,48925 Grm. statt 0,500 Grm.

Es ist also hier die directe Methode zu Resultaten gekommen,
welche der Wahrheit näher stehen, wie dies auch natürlich ist. Ohne
Zweifel würde auch die Restmethode ein genaueres Resultat geben,
wenn man keinen so grossen Ueberschuss von Kleesäure gäbe, weil
doch immer im Titre des Chamäleons selbst eine Fehlerquelle liegt, die
nicht ganz ausgeschlossen werden kann.

Bei einer Wiederholung desselben Versuchs mit 0,5 Grm. salpeter-
saurem Blei wurden 13 CC. Chamäleon auf das kleesaure Bleioxyd und
30,9 CC. auf das Filtrat gebraucht. Dies giebt direct 2,9545 CC. Nor-
malkleesäure = 0,489 Grm. statt 0,500 Grm. salpetersaures Bleioxyd;
und nach der Restmethode die dem verbrauchten Chamäleon entspre-
chenden 7,0226 CC. Normalkleesäure, welche, von 10 abgezogen,
2,9774 CC. Normalkleesäure lassen, die selbst 0,493 Grm. statt 0,500
Grm. geben.

Die einfachste Form, diese Analyse nach der Restmethode und
ohne Filtration zu vollenden, ist die folgende, die gleich an einem be-
stimmten Beispiele erläutert werden kann.

1 Grm. salpetersaures Bleioxyd wurde in ein 300 CC. Glas ge-
bracht, in Wasser gelöst und ein Tropfen Lackmustinctur zugesetzt. Ich
liess nun Normalkleesäure aus der Bürette hinzufließen, so lange noch
sichtbar eine weisse Fällung entstand. Dann wurde Ammoniak zuge-
tröpfelt, bis die Farbe des Gemenges von dem Tropfen Lackmustinctur
lichtblau wurde. Sobald zuverlässig kein Niederschlag mehr entstand,
wurde die zugelassene Normalkleesäure notirt (sie betrug 9 CC.), das

300 CC. Glas bis an die Marke gefüllt, und eine halbe Stunde stehen gelassen. Es hatte sich nun der Niederschlag so weit abgesetzt, dass man 100 CC. mit einer Pipette herausziehen konnte. In diesen wurde mit Chamäleon die freie Kleesäure bestimmt und davon 4,3 CC. verbraucht. Diese dreimal genommen sind reducirt gleich 2,931 CC. Normalkleesäure; zieht man diese von den angewendeten 9 CC. ab, so bleiben 6,069 CC. Normalkleesäure als das Maass des salpetersauren Bleioxyds. 6,069 mal 0,16557 geben 1,00484 Grm. statt 1 Grm. salpetersaures Bleioxyd.

Eine andere Maassanalyse für Blei, welche mit Chamäleon vollendet wird, ist von Schwarz angegeben worden. Sie besteht darin, dass das gelöste Bleisalz mit saurem chromsaurem Kali gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, mit einer gemessenen oder sonstwie bestimmten, in jedem Falle überschüssigen Menge eines Eisenoxydulsalzes zersetzt wird und das unzersetzte Eisenoxydulsalz mit Chamäleon gemessen wird. Es beruht diese Analyse auf den Thatsachen, dass das chromsaure Bleioxyd die constante Zusammensetzung eines neutralen Salzes hat, und dass es von einem Eisenoxydulsalz in saurer Lösung in Chromoxyd, Eisenoxyd und ein neutrales Bleisalz mit der zugesetzten Säure verwandelt wird. Eine selbst ziemlich stark mit Salpetersäure und Salzsäure angesäuerte Lösung von salpetersaurem Bleioxyd wird durch einen Ueberschuss von saurem chromsaurem Kali vollständig gefällt. Denn obgleich das chromsaure Bleioxyd von starker Salpetersäure und Salzsäure theilweise gelöst und zersetzt wird, so geschieht dies doch nicht bei einem Ueberschusse von chromsaurem Kali, wenn der Säureüberschuss von dem Kali des chromsauren Kalis gebunden werden kann. Man kann im Filtrate, selbst nach Reduction sämtlicher Chromsäure, durch Schwefelwasserstoff nicht die mindeste Fällung von Schwefelblei erhalten, und eine abgewogene Menge salpetersaures Bleioxyd giebt bei der Fällung die berechnete Menge des bei 100° C. getrockneten chromsauren Bleioxyds. Sogar frisch gefälltes schwefelsaures Bleioxyd wird bei einem Ueberschuss von saurem chromsaurem Kali fast vollständig in chromsaures Bleioxyd umgesetzt. Der Niederschlag enthält 1 Atom Chromsäure auf 1 Atom Bleioxyd.

Ich fand, dass die Zersetzung des chromsauren Bleioxyds durch Eisenvitriollösung in verdünnter, aber stark saurer Lösung nicht so rasch vor sich geht, und dass sich längere Zeit gelbes chromsaures Bleioxyd absetzte, während die überstehende Flüssigkeit reichlich Eisenoxydul enthielt. Sie kann deshalb in Genauigkeit der Hempel'schen nicht gleichgestellt werden. Bei dieser letzteren ist der zu oxydirende Körper, die Kleesäure, gegen freien Sauerstoff ganz unempfindlich, und der Titre des Chamäleons steht auf denselben Körper, der in dem Niederschlage bestimmt wird. In der Methode von Schwarz kommen zwei Flüssigkeiten von unbestimmtem Titre vor, nämlich die Eisenvitriollösung und das Chamäleon, und es müssen zwei Titrestellungen vorgehen, des Chamäleons zu metallischem Eisen und der Eisenvitriol-

flüssigkeit auf ihren Oxydulgehalt. Will man bestimmte Mengen metallisches Eisen vorher lösen, so ist die Operation viel umständlicher, als bei Hempel und die erhaltene Eisenlösung wegen Unreinheit des Eisens niemals so zuverlässig, als die Lösung von reiner Kleeäure. Endlich ist aber noch die Oxydirbarkeit des Eisenoxyduls während der längere Zeit dauernden warmen Digestion ein ganz entschiedener Nachtheil gegen die Kleeäure.

Zwölftes Capitel.

K u p f e r.

1) Kleeäuretitre.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure=1 Proc. Substanz.	1 CC. Normalkleeäure ist gleich
67) 2 At. Kupfer .	2 Cu	63,36	6,336 Grm.	0,06336 Grm.
68) 1 At. Kupferoxydul	Cu ₂ O	71,36	7,136	0,07136
69) 2 At. Kupferoxyd	2 CuO	79,36	7,936	0,07936
70) 2 At. tr. Kupfervitriol	2 (CuO + SO ₃)	159,36	15,936	0,15936
71) 2 At. krystall. Kupfervitriol	2 (CuO + SO ₃ + 5 HO)	249,36	24,936	0,24936

2) Eisentitre.

- a) Eisen $\times 1,1314$ = Kupfer,
 „ $\times 1,4171$ = Kupferoxyd,
 „ $\times 4,453$ = kryst. Kupfervitriol.
 b) Schwefels. Eisenoxydulammoniak $\times 0,16163$ = Kupfer,
 „ „ $\times 0,2024$ = Kupferoxyd,
 „ „ $\times 0,6361$ = kryst. Kupervitriol,

Eine auf Reduction des Kupferoxyds durch Traubenzucker in alkalischer Lösung und Bestimmung des gebildeten Kupferoxyduls gegründete Methode ist von Schwarz *) angegeben worden. Sie ist gleich-

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 84, S. 84.