

I. Zur Bestimmung der freien Säuren, d. h. der Gesamtmenge der sauer reagierenden Bestandtheile des Weins werden nach BARTH 20 ccm Wein mit etwas Lackmustinctur versetzt — bei Rothweinen ist dieser Zusatz nicht nöthig, der übrigens nur den Zweck hat, das Nahen des Neutralisationspunktes anzuzeigen —, dann wird so lange  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge zufließen gelassen, bis ein herausgenommener Tropfen auf einem empfindlichen rothen Lackmuspapier eine bleibende blaue Zone hervorruft. Da das Äquivalentgewicht der Weinsäure  $\frac{C_4H_6O_6}{2} = 75$  ist, so sättigt 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normallauge 0,0075 g Weinsäure.

II. Zur Bestimmung der flüchtigen Säure werden 50 ccm Wein im Wasserdampfströme so lange destillirt, bis etwa 200 ccm Destillat aufgesammelt sind; dann kann man die Destillation als beendet ansehen. Im Destillate wird die Säure unter Zusatz von Phenolphthaleïn als Indicator mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge bestimmt und als Essigsäure berechnet.  $C_2H_4O_2 = 60$ .

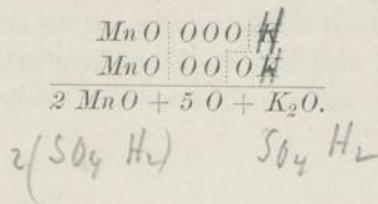
III. Die Menge der „nicht flüchtigen Säuren“ findet man, indem man diejenige Menge Weinsäure, welche der nach II gefundenen Essigsäure äquivalent ist, von der als Weinsäure berechneten „Gesamtsäure“ (von I) abzieht. 0,006 g Essigsäure sind 0,0075 g Weinsäure äquivalent.

## II.

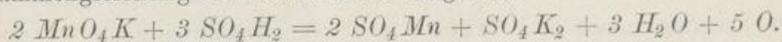
## Die maassanalytischen Bestimmungen mit Kaliumpermanganatlösung bei Gegenwart von Schwefelsäure.

## Oxydimetrie.

Kaliumpermanganat  $MnO_4K$  ist bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure ein kräftig wirkendes Oxydationsmittel; das Oxydationsverhalten desselben ist hierbei ein ganz constantes; aus zwei Molekülen Kaliumpermanganat werden in schwefelsaurer Lösung fünf Atome Sauerstoff verfügbar, welche zur Oxydation oxydabler Substanzen dienen können:



Dies ist gewissermaassen die Grundgleichung, nach welcher sich alle Oxydationen mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung vollziehen; Manganoxydul  $MnO$  und Kaliumoxyd  $K_2O$  werden natürlich nicht als solche frei, sondern durch die vorhandene Schwefelsäure in Sulfate übergeführt. Die Summengleichung ist demnach die folgende:



Verläuft hierbei die Oxydation quantitativ, wie z. B. diejenige des Eisenoxydulsalzes zu Eisenoxydsalz, so lässt sich demnach aus der verbrauchten Menge Kaliumpermanganatlösung die Menge der betreffenden Substanz berechnen. Da die Kaliumpermanganatlösung in Folge theilweiser Zersetzung ihren Titer verhältnissmässig rasch ändert, stellt man keine Normal- oder  $1/10$ -Normallösungen her, sondern arbeitet mit empirisch eingestellten Lösungen, deren Titer von Zeit zu Zeit neu zu bestimmen ist. Für die meisten Bestimmungen genügt eine Lösung, die annähernd  $1/10$  normal ist. Um 1 Liter Kaliumpermanganatlösung herzustellen, löst man 3,0 bis 3,5 g krystallisirtes  $MnO_4K$  in etwa  $1/4$  Liter kochend heissem Wasser auf, verdünnt dann mit Wasser auf 1 Liter und lässt einige Stunden absitzen; hierbei bildet sich manchmal ein geringer Bodensatz von ungelöstem Kaliumpermanganat und Braunstein, von welchem man die klare Lösung in eine mit Glasstopfen versehene Flasche abgiesst. Für die Permanganatlösung kann man nur Glashahnbüretten verwenden, da durch den Kautschuk der Quetschhahnbüretten, wie durch fast alle organischen Stoffe Kaliumpermanganat reducirt werden würde. Die Titerstellung der Kaliumpermanganatlösung kann mit Ferroammoniumsulfat, dem sog. MOHR'schen Salz  $[(SO_4)_2Fe(NH_4)_2 + 6 aq.]$ , mit reiner krystallisirter Oxalsäure  $[C_2O_4H_2 + 2 H_2O]$  oder mit reinem Eisendraht ausgeführt werden.

a) Die Einstellung mit MOHR'schem Salz. Man löst 1 bis 1,5 g Substanz in kaltem Wasser unter Zusatz von 20 bis 30 ccm verdünnter (10<sup>o</sup>/oiger) Schwefelsäure auf und lässt zu dieser Lösung aus einer Glashahnbürette so lange Kaliumpermanganatlösung zufließen, bis sich die Flüssigkeit gerade bleibend roth färbt! Bei dieser Titration muss viel verdünnte Schwefelsäure vorhanden sein, weil sonst die Uebermangansäure nur zu Mangansuperoxyd reducirt wird und sich die Flüssigkeit bräunlich trübt und selbst einen braun gefärbten Niederschlag abscheidet. Da man bei

der ersten Titration leicht zuviel Permanganatlösung zu der Eisensalzlösung zufließen lässt, so wiederholt man den Versuch mindestens noch einmal mit einer neuen Portion MOHR'schem Salz.

Berechnung. Ferroammoniumsulfat hat das Molekulargewicht 392, das Atomgewicht des Eisens ist 56; das erstere ist demnach siebenmal so gross, als das letztere. Um also den Eisengehalt des abgewogenen Ferroammoniumsulfates zu erfahren, hat man das Gewicht desselben durch 7 zu dividiren. Man berechnet dann entweder, wieviel Eisen von 1 ccm der Permanganatlösung oxydirt wird, oder wieviel Cubikcentimeter dieser Lösung zur Oxydation von 0,1 g Eisen nothwendig sind.

Beispiel. 1,035 g MOHR'sches Salz verbrauchen bis zur Endreaction 24,8 ccm Kaliumpermanganatlösung; das abgewogene MOHR'sche Salz enthält  $1,035 : 7 = 0,14785$  g Eisen; nach der Proportion

$$0,14785 : 24,8 = 0,1 : x$$

$$x = 16,7$$

werden somit 0,1 g Eisen von 16,7 ccm Kaliumpermanganatlösung oxydirt; oder nach

$$24,8 : 0,14785 = 1 : x$$

$$x = 0,00596$$

oxydirt 1 ccm der Kaliumpermanganatlösung 0,00596 g Eisen.

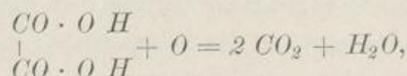
Da das Ferroammoniumsulfat leicht in reinem Zustande erhältlich ist, die Titration desselben sehr genaue Resultate giebt und zudem nur wenige Minuten beansprucht, so eignet sich diese Substanz vorzüglich zur Titerstellung der Kaliumpermanganatlösung. Nur muss darauf geachtet werden, dass das Salz kalt aufgelöst und auch die Titration in der Kälte und bei Gegenwart von viel verd. Schwefelsäure ausgeführt wird.

b) Die Einstellung mit Oxalsäure. Man löst 0,2 bis 0,3 g genau abgewogene reine krystallisirte Oxalsäure in einigen Cubikcentimetern Wasser auf oder misst 5 ccm Normal-Oxalsäure mit einer Bürette genau ab, fügt 10 bis 15 ccm verdünnte Schwefelsäure dazu, erhitzt fast zum Sieden (auf etwa 70 bis 80°) und lässt zu der heissen Flüssigkeit Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden Rothfärbung zufließen. Entsteht während der Titration eine braune Trübung ( $MnO_2$ ), so fehlt es an verdünnter Schwefelsäure; erfolgt die Entfärbung der Kaliumpermanganatlösung nur träge, so muss die Flüssigkeit stärker erhitzt werden.

~~27,8~~  
36,3  
 (24,8)

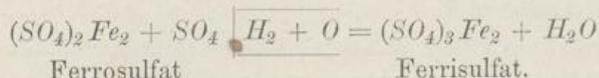
35,8  
 (33,4)

Berechnung. Wie aus der obigen Gleichung zu ersehen ist, werden aus 2 Mol. Kaliumpermanganat 5 Atome Sauerstoff verfügbar; da 1 Mol. Oxalsäure 1 Atom Sauerstoff zur Oxydation nöthig hat,



so können die 5 Atome  $O$ , welche von 2 Mol.  $MnO_4K$  geliefert werden, 5 Mol. Oxalsäure zu Kohlensäure und Wasser oxydiren.

Bei der Oxydation des Eisenoxydul- zu Eisenoxydsalz in schwefelsaurer Lösung kommt 1 Atom  $O$  auf 2 Mol. Ferrosalz,



2 Mol.  $MnO_4K$  können demnach 10 Mol. Eisenoxydulsalz, bezw. 10 Atome Eisen oxydiren; diese verbrauchen demnach soviel  $MnO_4K$  als 5 Mol. Oxalsäure; oder 56 Teile Eisen (= 1 Atom) entsprechen 63 Theilen Oxalsäure (=  $\frac{1}{2}$  Mol.). Nach

$$\begin{aligned} 56 : 63 &= 0,1 : x \\ x &= 0,1125 \end{aligned}$$

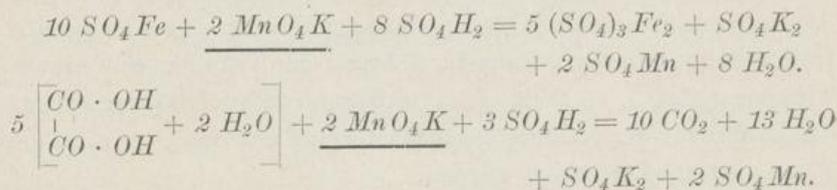
haben 0,1125 g Oxalsäure soviel Kaliumpermanganat zur Oxydation nöthig, als 0,1 g Eisen; hiernach lässt sich die auf Oxalsäure eingestellte Permanganatlösung auf Eisen umrechnen.

Beispiel. 5 ccm Normal-Oxalsäure haben 46,7 ccm  $MnO_4K$ -Lösung zur Oxydation verbraucht; diese 5 ccm enthalten  $5 \times 0,063 = 0,315$  g Oxalsäure; nach der Proportion

$$\begin{aligned} 0,315 : 46,7 &= 0,1125 : x \\ x &= 16,7 \end{aligned}$$

werden von 0,1125 g reiner Oxalsäure 16,7 ccm  $MnO_4K$ -Lösung verbraucht, somit auch von 0,1 g Eisen.

Die Summgleichungen für die chemischen Prozesse, die sich bei der Oxydation des Eisenoxydulsalzes, sowie der Oxalsäure mit Kaliumpermanganat abspielen, sind demnach die folgenden:



c) Die Einstellung mit metallischem Eisen. Man löst etwa 0,1 g reinen, oxydfreien Eisendraht, sog. Blumen- oder Clavierdraht, in einem „Ventilkölbchen“ von 100 bis 150 ccm Inhalt unter gelindem Erwärmen in circa 20 ccm verdünnter Schwefelsäure auf; das Kölbchen ist mit einem durchbohrten Gummistopfen verschlossen; durch die Oeffnung desselben ist ein 5 cm langes Glasröhrchen geschoben, über dessen oberes Ende ein enger, nicht zu dünner Kautschukschlauch gezogen ist; in letzterem bringt man mit einem scharfen Messer einen etwa 5 cm langen Längsschnitt an; das andere Schlauchende ist mit einem Glasstab geschlossen. Wenn sich alles Eisen gelöst hat, so schiebt man das Glasröhrchen bis über den Schlitz in den Kautschukschlauch und lässt so erkalten, ohne dass Luft zutreten kann. Die erkaltete Lösung des Ferrosulfates wird dann in der angegebenen Weise titirt.

Die Genauigkeit dieser ziemlich zeitraubenden Einstellung der Permanganatlösung ist von der Reinheit des Eisendrahts abhängig; welcher durchschnittlich 99,5 bis 99,7 Procent Eisen enthält.

#### Die Bestimmung des Eisens in Eisenoxydulsalzen.

Beispiele:  $[(SO_4)_2Fe(NH_4)_2 + 6 aq.] + SO_4(NH_4)_2$   
 $[(SO_4)_2Fe(NH_4)_2 + 6 aq.] + [(SO)_2Cu(NH_4)_2 + 6 aq.]$ ,

ebenso Mischungen mit Magnesium-, Zink-, Mangan-Ammoniumdoppelsalz.

Man löst 0,5 bis 1 g Substanz unter Zusatz von viel verdünnter Schwefelsäure in kaltem Wasser auf und lässt eingestellte Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden Rothfärbung zufließen.

Eisenpulver, Ferrum pulveratum, ebenso in Wasser unlösliche Eisenoxydulverbindungen löst man im Ventilkölbchen unter Erwärmen in verdünnter Schwefelsäure auf; von Ferrum pulveratum werden nicht mehr als 0,1 g gelöst.

#### Die Bestimmung des Eisens in Eisenoxydsalzen.

Beispiel:  $[(SO_4)_2Fe(NH_4) + 12 aq.] + [(SO_4)_2AlK + 12 aq.]$ .

Eisenoxydsalze müssen für die oxydimetrische Bestimmung zuerst mit nascirendem Wasserstoff zu Eisenoxydulsalzen reducirt werden. Man löst ungefähr 1 g Substanz im Ventilkölbchen in Wasser auf, setzt verdünnte Schwefelsäure sowie 2 oder 3 Stückchen granulirtes Zink hinzu und erwärmt gelinde

auf dem Wasserbad, wobei unter Entwicklung von Wasserstoff Reduction erfolgt; ist die Flüssigkeit entfärbt, so lässt man im Kölbchen erkalten und prüft einen Tropfen derselben auf einem Uhrsälchen mit Rhodankalium auf Eisenoxydsalz. Hierbei darf höchstens eine ganz schwache Röthung eintreten. — Nach vollständiger Reduction giesst man die Flüssigkeit vom Zink klar ab, spült mit kaltem Wasser nach und titirt das Eisenoxydsalz sofort mit Kaliumpermanganatlösung.

Will man das durch die Titration gefundene Eisen auf Eisenoxyd umrechnen, so ist es mit

$$\frac{Fe_2O_3}{2 Fe} = \frac{160}{112} = \frac{10}{7}$$

zu multipliciren.

Die Bestimmung von Eisenoxydul und Eisenoxyd in Salzen neben einander.

Beispiele:  $[(SO_4)_2Fe''(NH_4)_2 + 6 aq.] + [(SO_4)_2Fe''(NH_4) + 12 aq.]$   
Magneisenstein  $Fe_3O_4$ .

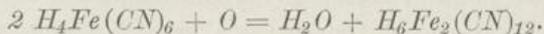
Man bestimmt zunächst in der Lösung der Substanz den Eisenoxydulgehalt durch Titration mit Kaliumpermanganat, dann in derselben Portion nach vorausgegangener Reduction den Gesamteisengehalt. Die mit Hülfe von verdünnter Schwefelsäure bewirkte kalt bereitete Lösung von etwa 1 g der Mischung wird mit Kaliumpermanganat bis zur bleibenden Rothfärbung titirt; hierdurch findet man das „Oxyduleisen“; dann reducirt man die durch das überschüssige Permanganat roth gefärbte Lösung mit Zink (s. oben) und titirt wiederum mit Permanganat. Hierdurch wird die Gesamtmenge an Eisen gefunden. Zieht man hiervon den erst erhaltenen Eisenwerth ab, so erfährt man das vorhandene „Oxydeisen“. — Magneisenstein löst man im Ventilkölbchen in nicht zu verdünnter Schwefelsäure unter Erwärmen auf.

Berechnung. Will man das gefundene Oxyduleisen auf Eisenoxydul umrechnen, so hat man den gefundenen Werth mit  $\frac{FeO}{Fe} = \frac{72}{56} = 1,3$  zu multipliciren; das gefundene Oxydeisen hat man mit  $\frac{Fe_2O_3}{2 Fe} = \frac{10}{7}$  zu multipliciren, um den Gehalt an Eisenoxyd zu erfahren.

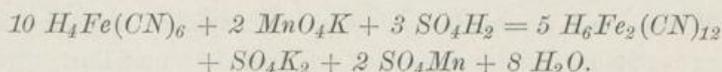
## Die Bestimmung von Ferrocyanwasserstoff.

Beispiel:  $[K_4Fe(CN)_6 + 3 H_2O]$ .

Wie man in Eisenoxydulsalzen das Eisen mit Kaliumpermanganat bestimmen kann, so auch in den Ferrocyaniden den Ferrocyanwasserstoff. 2 Mol. Ferrocyanwasserstoff werden hierbei durch 1 Atom Sauerstoff zu Ferricyanwasserstoff oxydirt:

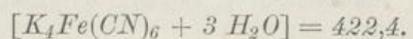


Der betreffende Oxydationsvorgang lässt sich somit durch folgende Summengleichung ausdrücken:



Ausführung. Man löst etwa 0,5 g Substanz in etwa 300 ccm Wasser auf und fügt verdünnte Schwefelsäure hinzu; hierbei erhält man event. nach stärkerer Verdünnung mit Wasser eine fast farblose Lösung; lässt man zu derselben Permanganatlösung zufließen, so färbt sie sich durch gebildetes Ferricyankalium zunächst grünlich-gelb; ist die Oxydation beendet und Permanganat im geringen Ueberschuss vorhanden, so tritt ein Stich in's Röthliche auf. Die Endreaktion ist gut zu erkennen, wenn man die Lösung richtig verdünnt und das Becherglas, in dem man die Titration ausführt, auf ein Stück weisses Papier stellt.

Berechnung. Nach obiger Gleichung verbrauchen 10 Mol. Ferrocyankalium soviel Permanganat, als 10 Atome Eisen; 1 Atom Eisen = 56 entspricht somit 1 Mol.  $K_4Fe(CN)_6 = 368,4$  oder



Die Menge Permanganat, welche 0,1 g Fe oxydirt, zeigt nach der folgenden Proportion

$$56 : 368,4 (422,4) = 0,1 : x$$

$$x = 0,658 (0,7543)$$

0,658 g  $K_4Fe(CN)_6$ , resp. 0,7543 g  $[K_4Fe(CN)_6 + 3 H_2O]$  an.

## Die oxydimetrische Bestimmung des Calciums.

Beispiel:  $CO_2 Ca + NaCl$ .

Man fällt das Calcium als oxalsaures Salz aus und bestimmt die Oxalsäure im Niederschlag durch Titration mit eingestellter Kaliumpermanganatlösung bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure.

Man löst etwa 0,5 g Substanz in verdünnter Salzsäure auf, erhitzt zur Verjagung der Kohlensäure und fällt die heisse Lösung mit einer ammoniakalisch gemachten ebenfalls heissen Lösung von oxalsaurem Ammonium im geringen Ueberschuss aus; die Flüssigkeit muss überschüssiges Ammoniak enthalten. Man lässt dieselbe in der Wärme einige Zeit absitzen, filtrirt durch ein Doppelfilter ab und wäscht den Niederschlag von Calciumoxalat so lange aus, bis das Waschwasser mit Chlorcalcium keine Trübung mehr giebt. Den noch feuchten Niederschlag spritzt man hierauf vollständig in das Becherglas, welches man zur Fällung benützt hat, setzt noch Wasser und verdünnte Schwefelsäure hinzu, so dass eine klare Lösung entsteht, erhitzt dieselbe auf etwa 80° und lässt titrierte Permanganatlösung bis zur bleibenden Rothfärbung zufließen.

Berechnung. 1 Mol. Oxalsäure [= 126] bindet 1 Atom Calcium [= 40]; diejenige Menge Kaliumpermanganat, welche 0,1125 g Oxalsäure, entsprechend 0,1 g Eisen, oxydiren kann, zeigt nach der folgenden Proportion

$$126 : 40 = 0,1125 : x$$

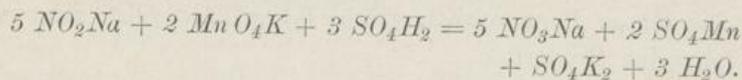
$$x = 0,03571$$

0,03571 g Calcium an.

#### Die Bestimmung der salpetrigen Säure in Salzen.

Beispiel:  $\text{NO}_2\text{Na}$ .

Salpetrigsaures Salz wird durch Kaliumpermanganat zu salpetersaurem Salz oxydirt; da 1 Mol. salpetrigsaures Salz 1 Atom Sauerstoff nöthig hat, so oxydiren demnach 2 Mol. Kaliumpermanganat, welche in schwefelsaurer Lösung 5 Atome Sauerstoff disponibel machen, 5 Mol. Nitrit.



Ausführung. Man löst 0,1 bis 0,2 g Substanz in Wasser auf, verdünnt die Lösung auf ein bestimmtes Volum [100 ccm] und bringt dieselbe in eine Bürette. Andererseits misst man in ein Becherglas eine bestimmte, am besten die 0,1 g Eisen entsprechende Menge Permanganatlösung ab, versetzt mit ziemlich viel verdünnter Schwefelsäure und erwärmt auf etwa 40°. Hierzu lässt man die Nitritlösung aus der Bürette bis zur vollständigen Entfärbung der Permanganatlösung zufließen. Das Herannahen des Endes von der Reaction ist am Hellerwerden der Flüssigkeit gut zu erkennen.

Zweckmässig wiederholt man den Versuch noch 1 bis 2 Mal. Dieses Verfahren giebt nur dann ein richtiges Resultat, wenn die Nitritlösung stark verdünnt ist, etwa 1 : 1000. Wenn man in der angegebenen Weise arbeitet, ist ein Entweichen von salpetriger Säure, resp. ihrer Zersetzungsprodukte  $NO_2$  und  $NO$  ausgeschlossen. Dies kann nur dann eintreten, wenn man umgekehrt die Permanganatlösung zu der stark angesäuerten Nitritlösung fließen lässt.

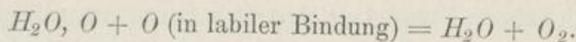
Berechnung. Nach der obigen Gleichung verbrauchen 10 Atome Eisen so viel Kaliumpermanganat als 5 Mol. Natriumnitrit, oder  $56 Fe$  (= 1 Atom) entsprechen  $\frac{NO_2Na}{2} = 34,5$ , bezw.  $\frac{NO_2H}{2} = 23,5$ .

$$\begin{aligned} \text{Nach} \quad 56 : 34,5 &= 0,1 : x \\ &x = 0,0616 \text{ und} \\ 56 : 23,5 &= 0,1 : x \\ &x = 0,042 \end{aligned}$$

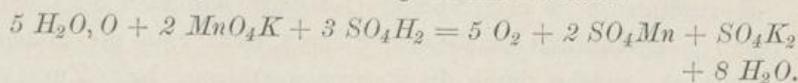
zeigt diejenige Menge Permanganatlösung, welche 0,1 g Eisen oxydiren kann, 0,0616 g  $NO_2Na$ , bezw. 0,042 g  $NO_2H$  an.

#### Die Bestimmung des Wasserstoffsuperoxydes.

1 Mol. Wasserstoffsuperoxyd  $H_2O_2$  reagirt mit 1 Atom labil gebundenem Sauerstoff in der Weise, dass Wasser unter Freiwerden von Sauerstoff entsteht:



Es können demnach 5 Mol. Wasserstoffsuperoxyd durch 2 Mol. Kaliumpermanganat bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure im Sinne der folgenden Gleichung zersetzt werden:



Ausführung. Man misst 5 bis 10 ccm Wasserstoffsuperoxyd ab, verdünnt dieselben stark mit kaltem Wasser, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und lässt Permanganatlösung bis zur bleibenden schwachen Rothfärbung zufließen.

Berechnung. Nach der aufgestellten Gleichung verbrauchen 10 Atome Eisen die gleiche Menge Kaliumpermanganat wie 5 Mol.  $H_2O_2$ , oder 1 Atom Eisen = 56 entspricht  $\frac{H_2O_2}{2} = 17$  Wasser-

stoffsuperoxyd: diejenige Menge Kaliumpermanganat, welche 0,1 g Eisen oxydiren kann, zersetzt somit nach

$$56 : 17 = 0,1 : x$$

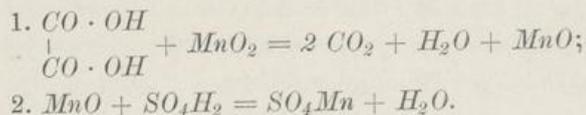
$$x = 0,03035$$

0,03035 g  $H_2O_2$ .

Dieses Verhältniss wird bei der Berechnung des Wasserstoff-superoxydes zu Grunde gelegt.

#### Die oxydimetrische Bestimmung des Mangansuperoxydes im Braunstein.

Oxalsäure wird von Mangansuperoxyd bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure und beim Erwärmen zu Kohlensäure und Wasser oxydirt



Verwendet man hierbei überschüssige Oxalsäure, so lässt sich dieser Ueberschuss mit Permanganat zurücktitriren.

Ausführung. Man erhitzt 0,2 bis 0,3 g höchst fein gepulverten Braunstein mit 5 ccm Normal-Oxalsäure und verdünnter Schwefelsäure so lange, bis alles braune Pulver gelöst ist und nur ein weisses sandiges Sediment zurückbleibt. Dieses besteht meist aus Quarzsand, der fast immer ein Bestandtheil des Braunsteins ist. Zu der noch heissen Flüssigkeit lässt man Permanganatlösung bis zur schwachen Röthung zufließen. An Statt der Normal-Oxalsäure kann man auch eine aliquote Menge (0,2 bis 0,4 g) reine krystallisierte Oxalsäure genau abwägen, diese auflösen und für den Versuch verwenden.

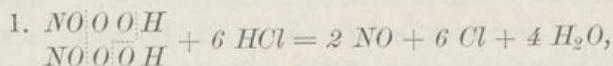
Berechnung. 5 ccm Normal-Oxalsäure enthalten  $5 \times 0,063 = 0,315$  g krystallisierte Oxalsäure; hiervon zieht man die Menge Oxalsäure ab, welche durch die Permanganatlösung beim Zurücktitriren oxydirt worden ist; die erhaltene Differenz ist die vom Braunstein verbrauchte Oxalsäuremenge. Nach obiger Gleichung entspricht 1 Mol. Oxalsäure = 126 einem Mol.  $MnO_2 = 87$ .

Man kann auch den „verwendbaren“ Sauerstoff des Mangansuperoxydes berechnen; 1 Aeq. Oxalsäure = 63 entspricht nach der obigen Gleichung  $\frac{O}{2} = 8$ ; 1 ccm Normaloxalsäure zeigt 0,0008 g Sauerstoff an.

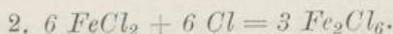
## Die Bestimmung der Salpetersäure in Salzen nach Pelouze.

Beispiel:  $NO_3K + SO_4K_2$ .

Eisenoxydulsalze und salpetersaure Salze wirken bei Gegenwart von Salzsäure im Sinne der folgenden Gleichungen aufeinander ein; die Salpetersäure oxydirt die Salzsäure zu Wasser und Chlor



welch' letzteres das Eisenchlorür in Chlorid  $Fe_2Cl_6$  überführt.



Verwendet man hierbei überschüssiges Eisenoxydulsalz, so kann dieser Ueberschuss mit einer titrirten Kaliumpermanganatlösung bestimmt werden. Auf diesem Prinzip beruht die Bestimmung der Salpetersäure nach PELOUZE.

Ausführung. Man leitet durch ein mit einem doppelt durchbohrten Stopfen versehenes Kölbchen von etwa 250 ccm Inhalt einige Minuten lang Kohlensäure, bringt dann ungefähr 1,5 g reinen oxydfreien Blumendraht hinein und 30 bis 40 ccm reine conc. Salzsäure; hierauf verschliesst man den Kolben sofort und erwärmt unter beständigem Durchleiten von Kohlensäure, welche vorher eine Waschflasche passiert hat, auf dem Wasserbad so lange, bis alles Eisen gelöst ist; nun lässt man im Kohlensäurestrom erkalten, lockert den Stopfen, wirft die abgewogene Substanz [0,2 bis 0,3 g] rasch in den Kolben und verschliesst ihn sofort wieder. Jetzt erhitzt man unter beständigem Durchleiten von Kohlensäure zunächst etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde lang auf dem Wasserbade, dann ungefähr dieselbe Zeit auf der Asbestplatte, d. h. so lange, bis die ursprünglich dunkle Flüssigkeit die gelbbraune Farbe einer Eisenchloridlösung angenommen hat und lässt im Kohlensäurestrom vollständig erkalten. Diese Lösung bringt man ohne Verlust in einen Maasscylinder, in welchen man zur Verdrängung der Luft einige Minuten Kohlensäure eingeleitet hat, und verdünnt mit ausgekochtem und wieder erkaltetem Wasser auf 200 ccm. In 50 ccm dieser Lösung bestimmt man sofort das überschüssige Eisenoxydulsalz, indem man mit viel ausgekochtem und wieder erkaltetem Wasser stark verdünnt, verdünnte Schwefelsäure hinzufügt und mit Permanganat bis zur schwachen Rothfärbung titirt. Die Titration wiederholt man noch

1 bis 2 Mal. Da die erhaltene Lösung sehr viel überschüssiges Eisenchlorür enthält, so verbraucht man beim Zurücktitriren auch viel Permanganatlösung.

Berechnung. Man rechnet zunächst aus, wie viel Cubikcentimeter Permanganatlösung die abgewogene Menge Eisendraht zur Oxydation verbrauchen würde. Von diesem Werth subtrahirt man die Anzahl Cubikcentimeter Permanganatlösung, welche zum Zurücktitriren des nach beendigtem Versuche noch vorhandenen Gesamt-Eisenchlorürs nöthig sind. Aus der so erhaltenen Differenz an Permanganatlösung lässt sich die Eisenmenge  $E$  berechnen, welche von der Salpetersäure der angewandten Substanz oxydirt worden ist und aus dieser Eisenmenge kann, wie folgt, auf die vorhandene Salpetersäure geschlossen werden.

Nach den obigen Gleichungen werden 3 Atome = 168 Eisen von 1 Mol.  $NO_3H = 63$  bezw.  $NO_3 = 62$  oxydirt; nach den Proportionen

$$168 : 63 = \text{Eisenmenge } E : x, \text{ bez.}$$

$$168 : 62 = \quad \quad \quad \text{''} \quad \quad \quad \text{''} : x$$

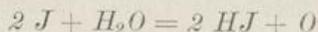
findet man dann die Salpetersäure ( $NO_3H$  bez.  $NO_3$ ), welche in der abgewogenen Menge Substanz enthalten ist. Bei sorgfältigem Arbeiten giebt diese Methode von PELOUZE recht befriedigende Resultate.

### III.

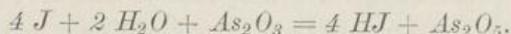
#### Die maassanalytischen Bestimmungen mit $\frac{1}{10}$ -Jod-, $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfat- und $\frac{1}{10}$ -Arsenigsäurelösung.

##### Jodometrie.

Jod wirkt bei Gegenwart von Wasser auf viele oxydable Substanzen oxydirend ein, indem nach der folgenden Gleichung



Wasser zerlegt und der nascirende Sauerstoff auf diese übertragen wird. In diesem Sinne wirkt Jod auf Arsenik, Antimonoxyd, schweflige Säure und ihre Salze etc. oxydirend ein, z. B.



Nimmt man hierbei eine Jodlösung von bekanntem Gehalt, so können die erwähnten Stoffe durch Titration bestimmt werden.