

theoretisch aus dem Wirkungswerthe gegen Eisen bezieh. Eisendoppelsalz berechneten Mangantiter verglichen. Die Rechnung des Mangantiters aus dem Eisentiter ergibt sich aus folgenden Umsetzungsgleichungen:

$10\text{FeO} + \text{Mn}_2\text{O}_7 = 5\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{MnO}$ .  $3\text{MnO} + \text{Mn}_2\text{O}_7 = 5\text{MnO}_2$ ;  
deshalb ist der Mangantiter einer Chamäleonlösung gleich ihrem Eisentiter multiplicirt mit 0,2946, indem  $0,2946 = 3\text{Mn} : 10\text{Fe}$ .

Aus einer Reihe in dieser Richtung angestellter Versuche ergab sich die Nichtübereinstimmung des empirischen mit dem theoretischen Titer, indem ersterer stets, wenn auch nicht beträchtlich, größer war als letzterer. Dies kommt davon her, daß man nach *Volhard's* Verfahren mehr Chamäleonlösung zur Titrirung benöthigt, als dem vorhandenen Mangangehalte nach obiger Zersetzungsgleichung entspricht, indem jedenfalls trotz des gelöst vorhandenen Zinkoxydes ein geringer Theil des Manganoxyduls in Form einer salzartigen Verbindung mit dem Mangansuperoxyde herausfällt. Um dies zu verhindern, ist es nothwendig, statt wie nach *Volhard* die Manganoxydullösung (die von Eisenoxyd durch Zinkoxyd getrennt ist) mit Chamäleon bis zum Eintritte der Rosafärbung zu titriren, umgekehrt die Manganoxydullösung in einem Ueberschusse von kochend heißer, mit Zinksulfat versetzter Chamäleonlösung einfließen zu lassen, kurze Zeit zu kochen und den Ueberschuß des Chamäleons durch ein geeignetes Reactiv zurückzumessen. In ähnlicher Weise hat bereits *C. Meineke* (1885 257 202) die Manganbestimmung ausgeführt, indem er die Chamäleon haltende Lösung von dem entstandenen Manganniederschlage durch Asbest abfiltrirte, einen aliquoten Theil des Filtrates mit einem gemessenen Ueberschusse salzsaurer Antimonchlorürlösung entfärbte und den Rest des letzteren abermals mit Permanganat bestimmte. Dieses immerhin unangenehme und zeitraubende Abfiltriren der Chamäleon enthaltenden Flüssigkeit durch Asbest wollten die Verfasser jedoch umgehen und die Zurücktitrirung des Chamäleonüberschusses ohne Filtration, also in neutraler Lösung ausführen. Zu diesem Zwecke fanden sie die *arsenige Säure* als vollständig geeignet, welche in neutraler Lösung bei Gegenwart einer hinreichenden Menge gelösten Zinkoxydes sich mit Chamäleon rasch nach folgender Gleichung umsetzt:  $3\text{As}_2\text{O}_3 + 2\text{Mn}_2\text{O}_7 = 3\text{As}_2\text{O}_5 + 4\text{MnO}_2$ .

Die Titerstellung der Arsenigsäure gegen Chamäleon erfolgt auf folgende Weise: In einem geräumigen Kolben werden ungefähr 300<sup>cc</sup> destillirten Wassers nebst 30<sup>cc</sup> gesättigter Zinksulfatlösung zum Kochen gebracht, sodann ein gemessenes Volumen Chamäleonlösung zugefügt und in diese nahezu kochend heiße Flüssigkeit die Lösung der Arsenigsäure so lange eintröpfeln gelassen, bis die sich sehr rasch klärende Flüssigkeit vollständig entfärbt ist. Die Stärke der Chamäleonlösung nimmt man zweckmäÙig so, daß 1<sup>cc</sup> = 0g,0050 Eisen = 0g,001473 Mangan entspricht. Die Lösung der Arsenigsäure, dargestellt durch Auflösung des käuflichen umsublimirten Präparates, soll 1,5 bis 1g,8 Substanz im