

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1895. Heft 17.

Über den

Nachweis und die quantitative Bestimmung des chlorsauren Kalks im Chlorkalk.

Von

R. Fresenius.¹⁾

Schon im frisch bereiteten Chlorkalk findet sich öfters chlorsaurer Kalk, und zwar dann, wenn das Kalkhydrat, auf welches das Chlor einwirkte, kohlensaurer Kalk enthielt. Es wird in dem Fall unterchlorige Säure frei, welche sich bekanntlich rasch unter Bildung von Chlorsäure zersetzt. Lunge und Schoch²⁾ fanden in einem sehr sorgfältig zubereiteten Chlorkalk 0,20 Proc. Chlor in Form von Chlorat. — Im aufbewahrten Chlorkalk aber findet sich fast immer chlorsaurer Kalk, wie dies aus den Versuchen Pattinson's³⁾ hervorgeht. Derselbe bewahrte in je 12 verschlossenen Fläschchen von 120 g Inhalt Proben desselben Chlorkalks bei 21,1 und 26,6° ein Jahr lang auf und bestimmte alle Monat den Gehalt an Chlorsäure in je einem Fläschchen. Der Gehalt an in Form von Chlorat vorhandenem Chlor nahm bei den bei 21,1° aufbewahrten Proben von 0,09 bis 0,43 Proc., bei den bei 26,6° aufbewahrten bis 1,37 Proc. zu. Der auffallende Umstand, dass bei der ersten Serie die im April, Mai, Juni und Juli untersuchten Proben keine Chlorsäure enthielten, und dass in der zweiten Serie in den Monaten April und Mai nur Spuren von Chlorsäure gefunden wurden, sowie die Beobachtung, dass sich bei der zweiten Serie im October 1,45, im November 1,29 und im December 1,37 Proc. Chlor in Form von Chlorat fanden, dürfte sich wohl aus der Art, wie die Chlorsäure bestimmt wurde, erklären lassen. Pattinson versetzte nämlich die in Wasser vertheilte Chlorkalkprobe mit wässriger schwefliger Säure, erhitzte zum Sieden, fügte, nach Entfernung des grössten Theiles der im Überschuss vorhandenen schwefligen Säure, zu vollständiger Entfernung derselben noch einige Tropfen Sal-

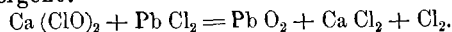
petersäure zu, neutralisirte mit kohlensaurem Kalk, bestimmte das Gesammtchlor durch Titration mit Silberlösung und zog von diesem die Summe des bleichenden und des in Form von Chlorid vorhandenen Chlors ab. Es wurde also das in sehr kleiner Menge vorhandene Chlor des Chlorates aus der Differenz bestimmt, somit nach einer Methode, bei welcher die unvermeidlichen Ungenauigkeiten bei der Bestimmung des in grosser Menge vorhandenen bleichenden Chlors und des Chlors im Chlorid die Genauigkeit der Bestimmung der in kleiner Menge vorhandenen Chlorsäure sehr beeinträchtigen mussten.

Da nun die Frage öfter an den Chemiker herantritt, ob ein Chlorkalk chlorsauren Kalk enthalte und wie gross dessen Menge sei, habe ich mich bemüht, ein Verfahren zu ermitteln, welches directen Nachweis und quantitative Bestimmung vorhandenen Chlorates auf einfache Art gestattet.

Es beruht auf der Thatsache, dass unterchlorigsaure Salze durch essigsaures Bleioxyd unter Bildung von Bleihyperoxyd zersetzt werden, während chlorsaure Salze unverändert bleiben, und wird zweckmässig in folgender Weise ausgeführt.

Man reibt 20 g des Chlorkalks mit wenig Wasser fein ab, setzt nach und nach mehr Wasser zu, schlämmt alles in einen Literkolben, füllt bis zur Marke auf, schüttelt gut durch, lässt absitzen, filtrirt durch ein trockenes Filter und verwendet 50 cc des Filtrates zur Prüfung auf Chlorsäure oder zur quantitativen Bestimmung derselben.

Gleichgültig, ob man das eine oder das andere Ziel im Auge hat, versetzt man die abgemessenen 50 cc der Lösung in einer Kochflasche mit einer Lösung von neutralem essigsauren Bleioxyd in einigem Überschuss. Es entsteht ein anfangs weisser, aus Chlorblei und Bleioxydhydrat bestehender Niederschlag, der aber in Folge der Einwirkung des unterchlorigsauren Kalks auf das Chlorblei bald gelb und unter Freiwerden von Chlor braun wird, also in Bleihyperoxyd übergeht:



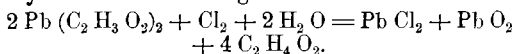
Hat sich der Niederschlag abgesetzt, so fügt man noch etwas Bleizuckerlösung zu, um sicher zu sein, dass dieselbe im Überschuss vorhanden ist, und setzt, falls hier-

¹⁾ Vortrag, freundl. gehalten auf der Hauptversammlung in Frankfurt (s. S. 407 d. Z.).

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1887, 1477.

³⁾ Journ. Soc. chem. Industry 1888, 188.

durch noch eine Fällung entstehen sollte, weitere Bleilösung zu. Lässt man nun die Mischung, zweckmässig in nicht verschlossener Kochflasche, unter öfterem Umschütteln stehen, so verliert sich allmählich der Chlorigeruch, indem ein Theil des Chlors abdunstet, der grösste Theil aber — einwirkend auf das im Überschusse vorhandene essigsäure Bleioxyd — Chlorblei, Bleihyperoxyd und freie Essigsäure liefert:



Nach 8 bis 10 Stunden ist der Geruch nach Chlor vollständig verschwunden.

Handelt es sich nun bloss um den Nachweis der Chlorsäure, so filtrirt man den Niederschlag ab, fällt aus dem Filtrate das Bleioxyd durch in geringem Überschusse zugesetzte verdünnte Schwefelsäure, filtrirt, versetzt das Filtrat mit einer geringen Menge Indigolösung und fügt dann tropfenweise ein wenig einer Auflösung von schwefliger Säure in Wasser zu. Ist Chlorsäure zugegen, so wird dieselbe durch die schweflige Säure reducirt und die niedrigeren Sauerstoffstufen des Chlors oder, wenn die Reduction weiter fortgeschritten ist, das Chlor zerstören das Indigoblau. Dass man nicht zu viel schweflige Säure zusetzen darf, ergibt sich leicht, wenn man bedenkt, dass in dem Falle die Wirkung des Chlors aufgehoben wird, weil dann unter Wasserzersetzung und Bildung von Schwefelsäure das Chlor in Chlorwasserstoffsäure übergeht.

Von der Thatsache, dass sich bei dem beschriebenen Verfahren nicht etwa Chlorsäure bildet, überzeugte ich mich dadurch, dass ich wiederholt Chlorkalklösungen darstellte durch Vermischen von Chlorwasser mit überschüssiger Kalkmilch, Filtriren und Behandeln des Filtrates mit Bleizuckerlösung, wie oben angegeben. In den auf diese Weise dargestellten Chlorkalklösungen liess sich nie Chlorsäure nachweisen.

Soll vorhandene Chlorsäure quantitativ bestimmt werden, so wäscht man den aus Bleihyperoxyd und Chlorblei bestehenden Niederschlag aus, bis das Waschwasser keine saure Reaction mehr zeigt, concentrirt die Waschwasser etwas durch Abdampfen, vermischt sie mit dem Filtrate, versetzt die Flüssigkeit mit einer Lösung von kohlen-saurem Natron in geringem Überschuss, filtrirt nach einiger Zeit den aus kohlen-saurem Bleioxyd und kohlen-saurem Kalk bestehenden Niederschlag ab, filtrirt, wäscht aus, verdampft auf dem Wasserbade fast zur Trockne, bringt in ein geeignetes Kölbchen und bestimmt die Chlorsäure nach Bunsen durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure, Ein-

leiten des entwickelten Gases in Jodkaliumlösung und Bestimmen des in Freiheit gesetzten Jods mit unterschwefligsaurem Natron, oder nach der modificirten Methode von Finkener⁴⁾. Ob man nach einer oder der andern Methode arbeitet, immer entsprechen 6 Äquivalente in Freiheit gesetztes Jod einem Äquivalent Chlorsäure.

Bestimmung des Urans in Phosphorsäure und Arsensäure enthaltenden Erzen.

Von

R. Fresenius¹⁾ und E. Hintz.

Bei der Bestimmung des Urans in Phosphorsäure, Arsensäure, Kupfer und Eisen enthaltenden Erzen unter Anwendung der gewöhnlichen Methoden ergaben sich mancherlei Schwierigkeiten; denn erstens gelang es nur nach wiederholten Fällungen durch Schwefelwasserstoff, aus saurer Lösung den im Wesentlichen aus Schwefelarsen, Schwefelkupfer und Schwefel bestehenden Niederschlag frei von Uran zu erhalten, und zweitens erschwerte die Anwesenheit von Phosphorsäure die Trennung des Eisens vom Uran in hohem Maasse.

Es musste daher eine Methode gesucht werden, das Uran aus saurer Lösung zu fällen, um so eine Scheidung von Phosphorsäure und Arsensäure zu bewirken. Hierzu schien Fällung mit Ferrocyan-kalium ein geeignetes Mittel zu bieten. Bewirkt man aber damit die Fällung des Urans auf gewöhnliche Weise, so ergibt sich, dass der Niederschlag von Uranferrocyanid sich kaum absetzt und nicht abfiltriren lässt. Sättigt man aber nach Zusatz des Ferrocyan-kaliums die Flüssigkeit mit Chlornatrium, so setzt sich der Niederschlag rasch ab, lässt sich gut abfiltriren und mit Chlornatrium enthaltendem Wasser auswaschen.

Auf dieser Grundlage lässt sich nun die Bestimmung des Urans in Erzen, welche die Ausführung der Analyse erschwerende Bestandtheile, wie die oben angeführten, enthalten, in folgender Weise ohne Schwierigkeit bewerkstelligen.

Man scheidet zunächst aus der salpetersauren, salzsauren oder Königswasserlösung die Kieselsäure wie üblich ab, versetzt die schwach salzsaure Lösung mit Ferrocyan-

⁴⁾ Meine Anleitung zur quantitativen Analyse, 6. Aufl., I., S. 532 und 533.

¹⁾ Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung in Frankfurt (vergl. S. 407 d. Z.).