

nur zum Theil in Berührung kommen kann, wenn dieselben auf einen Siebboden gestellt werden¹⁾.

Jodometrische Methode zur Untersuchung von Chlorat-Hypochlorit-Gemischen.

Von

Hugo Ditz und Heinrich Knöpfelmacher.

Die Methoden und Vorschläge um Chlorate neben Hypochloriten zu bestimmen, beruhen entweder auf der Reduction des Chlorates zu Chlorid und Ermittlung des letzteren auf gewichtsanalytischem oder volumetrischem Wege oder auf der maassanalytischen Bestimmung des Überschusses des in bestimmter Menge zugesetzten Reductionsmittels, oder endlich bestimmt man die Menge des aus dem Reductionsmittel entstandenen Oxydationsproductes.

Alle diese Methoden unterscheiden sich von einander einerseits durch die Art des Reductionsvorganges und -mittels, andererseits dadurch, dass das Chlorat entweder nach Zerstörung des Hypochlorits direct ermittelt wird, oder nach der Bestimmung der Summe des Hypochlorits und Chlorat-Chlors bez. auch des Chlorid-Chlors das für sich bestimmte Hypochlorit- bez. auch Chlorid-Chlor in Abzug gebracht, also das Chlorat indirect gefunden wird.

Zu den Methoden, die auf der Bestimmung des nach der Reduction vorhandenen Chlorid-Chlors beruhen, gehört die von Pattinson¹⁾ angegebene zur Analyse von Chlorkalk. Derselbe reducirt das Hypochlorit und Chlorat durch schweflige Säure und bestimmt nun nach Entfernung des Überschusses des Reductionsmittels das gesammte als Chlorid vorhandene Chlor und subtrahirt hiervon die Summe des bekannten Hypochlorit- und Chlorid-Chlors. Ganz auf demselben Principe beruht das Verfahren von L. M. Norton²⁾ zur Analyse von elektrolysirten Chloridlösungen. Bei der Analyse zersetzter Chlorkalke zerstört Opl³⁾ durch Kochen mit Ammoniak das Hypochlorit, bestimmt dann durch Titration mit Silberlösung alles Chlor mit Ausnahme desjenigen der Chlorsäure und ermittelt nach dem Glühen der Substanz das gesammte Chlor

des Chlorkalks. Bhaduri⁴⁾ reducirt durch ein Kupfer-Zink-Paar und bestimmt das gebildete Chlorid gewichtsanalytisch oder volumetrisch, während Rasennack⁵⁾ diese Reduction mittels Zink vornimmt.

Die Bestimmung des Überschusses des Reductionsmittels erfolgt bei einem ebenfalls von Bhaduri (a. a. O.) angegebenen Vorschlage, nach welchem die Reduction mit Stannochlorid in salzsaurer Lösung erfolgt und der Überschuss desselben mit Permanganat bestimmt wird. Nach Lunge⁶⁾ wird das Chlorat bestimmt, indem man durch Kochen mit Eisenvitriol unter Zusatz von Schwefelsäure und Zurücktitriren mit Chamäleon die Summe von bleichendem Chlor und Chlorat-Chlor ermittelt und hiervon die Menge des bleichenden Chlors subtrahirt, welch' letzteres chlorometrisch oder, wie dies Oettel angibt, jodometrisch bestimmt wird. Nach Foerster und Jorre⁷⁾ ist dieses Verfahren bei Gegenwart von wenig Hypochlorit ein recht genaues. Im Falle aber grössere Mengen des letzteren vorhanden waren, fanden sie ähnliche Schwierigkeiten, wie sie schon Wohlwill⁸⁾ erörtert hatte und welche darin bestehen, dass beim Mischen der hypochlorithaltigen Lösung mit saurer Eisenlösung stets wahrnehmbare Mengen unterchloriger Säure bez. Chlor entweichen ganz abgesehen von der Unannehmlichkeit des Arbeitens mit reiner Eisenvitriollösung. Bhaduri (a. a. O.) nimmt daher die Reduction mit Eisenoxydulsalz in alkalischer Lösung vor, welche Art der Reduction aber nach Wohlwill (a. a. O.) den Übelstand hat, dass das durch Oxydation entstandene Ferrihydroxyd in schwer löslicher Form auftritt, dasselbe durch lang andauerndes Kochen mit Salzsäure zwar in Lösung gebracht wird, die Lösung aber colloid ist, beim Erkalten wieder einen Niederschlag absetzt und von so ungünstiger Farbe ist, dass das Titriren unmöglich ist. Auf dieses Verhalten des hier gebildeten Ferrihydroxydes weist auch schon Mendelejeff hin⁹⁾. Wohlwill schlägt daher vor, vor der Reduction mit Eisenvitriollösung das Hypochlorit zu zerstören, indem man dasselbe in einen mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten engen Glaszylinder giesst und das entstehende Chlor durch einen kräftigen Luftstrom verjagt. Zur quantitativen Bestimmung eines Gemenges von Chlorid, Hypochlorit und Chlorat titirt A. Carnot¹⁰⁾

¹⁾ Das hier beschriebene stabile Pyknometer ist in sauberster Ausführung und in bester Justirung mit jedem gewünschten Inhalt von obengenannter Firma zu beziehen, welche den Apparat unter Gebrauchsmusterschutz stellen wird.

²⁾ J. Soc. Chem. Ind. 1888, 188.

³⁾ D. Zft. 1893, 23.

⁴⁾ Dingler, (1875) 215, 239.

⁵⁾ Zft. anorg. Ch. 13, 385.

⁶⁾ Dammer's Lex. d. Verfälschg. S. 423.

⁷⁾ Handb. d. Soda-ind., 2. Aufl. 3. Bd., S. 385.

⁸⁾ J. f. prakt. Ch. 1899, 58.

⁹⁾ Z. f. Elektrochemie 5, 63.

¹⁰⁾ Grundlagen der Chemie, S. 1018.

¹¹⁾ Z. anorg. Chemie B. 15, 371.

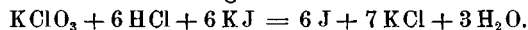
zunächst das Hypochlorit mit Natriumarseniat, bestimmt dann das Chlorat durch Zusatz eines Überschusses von Ferrosulfat, dessen verbrauchte Menge durch Rücktitriren mit Permanganat wieder bestimmt wird, und titirt dann den Gesammtchlorgehalt mit Silbernitrat unter Anwendung von Rhodanammium als Indicator. Eine solche directe Bestimmung des Chlorates kann nach Opl¹¹⁾ auch so erfolgen, dass durch Erhitzen mit Kobaltoxydhydrat das bleichende Chlor zerstört und dann mittels Eisensulfat in saurer Lösung das Chloratchlor bestimmt wird. Nach einer Angabe von M. Rosenbaum¹²⁾ wird in der Praxis die Zerstörung des Hypochlorits durch einfaches Kochen vorgenommen, wobei dasselbe in Chlorat und Chlorid übergeht, und wird dann die Gesammtmenge des Chlorats mittels Ferrosulfat unter Zusatz von Schwefelsäure in der Wärme bestimmt. Diese Umwandlung von Hypochlorit in Chlorat ist ohne Sauerstoffverlust nur möglich, wenn in der Lösung überschüssiges Chlor vorhanden ist¹³⁾.

Den dritten Weg, beruhend auf der Bestimmung des bei der Reduction des Chlorates entstehenden Oxydationsproductes schlägt Fogh¹⁴⁾, mit Anwendung der Bunsen'schen Destillationsmethode, ein, welche Arbeitsweise auch von Foerster und Jorre (a. a. O.) acceptirt wird und welche darin besteht, dass man das Hypochlorit und Chlorat in einem nur aus Glas gefertigten Apparat mit starker Salzsäure in der Siedehitze zersetzt, das entweichende Chlor in Jodkaliumlösung auffängt und mit Natriumthiosulfat bestimmt. Zu der Angabe Bhaduri's, dass bei der Anwendung von (a. a. O.) Phosphorsäure bei dieser Destillationsmethode nur das Hypochlorit zersetzt wird und das Chlorat unverändert bleibt, bemerken Foerster und Jorre, dass überschüssige Säure einen Theil des Hypochlorits in Chlorat verwandelt, sodass man zu wenig Hypochlorit und zu viel Chlorat findet. Eine directe Bestimmung des Chlorats mit Anwendung der Destillationsmethode, speciell im Chlorkalk, gab auch R. Fresenius¹⁵⁾ an: Derselbe zerstört das Hypochlorit durch Zusatz von neutralem essigsaurem Bleioxyd, filtrirt nach 8 bis 10 Stunden von dem ausgeschiedenen Bleisuperoxyd und -chlorid ab, fällt nach dem Einengen des Filtrates das überschüssige Blei mittels Natriumcarbonat, engt das Filtrat abermals bis nahe zur

Trockene ein und bestimmt nun das Chlorat nach der Destillationsmethode von Bunsen. Die Destillationsmethode ist nach Untersuchungen von Wohlwill (a. a. O.) nicht ganz quantitativ, und erklärt er das vorhandene Chlordeficit durch die Möglichkeit der Bildung von Perchlorsäure aus Chlorsäure. Nicht unerwähnt wollen wir lassen, dass auch schon Finkener¹⁶⁾ darauf hinweist, dass bei der Destillation fester chlorsauren Salze mit verdünnter oder rauchender Salzsäure sich in der Vorlage stets weniger Jod findet, als der vorhandenen Chlorsäure entsprechen würde. Er gibt daher folgendes Verfahren an, nach welchem die richtige Menge Jod erhalten werden soll. Die verwendete verdünnte Salzsäure wird mit Jodkalium und etwas schwefliger Säure in einer Kohlensäureatmosphäre erhitzt, kommt nach dem Erkalten im Kohlensäurestrom zum chlorsauren Salz, und erfolgt die Zersetzung desselben unter Luftabschluss in der Siedehitze. Nach dem vollständigen Erkalten giesst man die Lösung in Wasser und bestimmt das freie Jod. Ganz abgesehen von dieser sehr umständlichen Art der Bestimmung des Chlorats ist die Bunsen'sche Destillationsmethode zur Bestimmung des Chlorats, nach Lunge¹⁷⁾, überhaupt ebenso wenig rathsam wie beim Braunstein, da dieselbe nur bei peinlicher Einhaltung verschiedener Vorsichtsmaassregeln und Anstellung von Parallelversuchen richtige Resultate liefert.

Die bisher bekannten jodometrischen Bestimmungsmethoden (dazu gehört auch die von de Koninck und Nihoul¹⁸⁾ herrührende) bestehen also einerseits darin, das durch Destillation des Chlorats beziehungsweise Chlorat-Hypochloritgemisches mit Salzsäure frei werdende Chlor in Jodkaliumlösung aufzufangen und das ausgeschiedene Jod zu titriren, andererseits wurde das Chlorat unter Zusatz von Salzsäure und Jodkalium im geschlossenen Gefäss erhitzt und die Menge des ausgeschiedenen Jodes ermittelt, also in beiden Fällen die Reduction in der Wärme durchgeführt.

Wir stellten uns nun zunächst die Aufgabe, zu ermitteln, ob und unter welchen Umständen die Zersetzung des Chlorats mittels Kaliumjodid und Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ verläuft, nach der Gleichung:



¹¹⁾ Nach einer brieflichen Mitthg.

¹²⁾ D. Zft. 1893, 80.

¹³⁾ Chem. Ind. 1888, 344.

¹⁴⁾ Dissertation, Jena 1889, 23.

¹⁵⁾ Z. analyt. Ch. 1895, 434.

¹⁶⁾ Rose, Handb. d. anal. Ch., 6. Aufl., 2. Bd. S. 612.

¹⁷⁾ Chem.-techn. Untersuchg.-Meth., Bd. 1, S. 440.

¹⁸⁾ D. Zft. 1899, 477.

Wird eine wässrige Lösung von Kaliumchlorat mit Kaliumjodid und ziemlich verdünnter Salzsäure versetzt, so zeigt sich momentan fast keine und erst nach längerer Zeit eine ganz schwache Jodausscheidung, auf welchen Umstand auch schon Winkler¹⁹⁾ bei der Überprüfung der jodometrischen Methode von Bunsen-Wagner zur Bestimmung des bleichenden Chlors im Chlorkalk hingewiesen hat. Setzt man aber concentrirte Salzsäure in sehr grossem Überschuss zu der mit Jodkalium versetzten Kaliumchloratlösung, so scheidet sich Jod in bedeutenden Mengen aus; beträgt der Überschuss an concentrirter Salzsäure nur das 4- bis 5fache der theoretisch notwendigen Menge, so ist die Jodausscheidung nur eine geringe. Die starke Jodausscheidung trat auch ein, wenn der notwendige Säureüberschuss mit 1 bis 2 Th. Wasser verdünnt zugegeben wurde, doch erwies sich die Menge des ausgeschiedenen Jods abhängig in erster Linie von der Menge und Concentration der Säure und von der Dauer der Einwirkung. Bhaduri (a. a. O.) hält ohne Angabe von Versuchsdaten diese Bedingungen für zu zahlreich, um während der Dauer verschiedener Analysen eingehalten werden zu können, und ist nach seiner Angabe bei der Siedetemperatur die Zersetzung in einem geschlossenen Gefäss vollständig (sowie dies Finkener angibt), und können, wie ein Versuch ergab, auf diese Weise Chlorate durch das gebildete Jod bestimmt werden.

Zur Ermittlung der in Betracht kommenden Factoren bei der Zersetzung des Chlorats bei Zusatz von Jodkalium und Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur wurden folgende Versuche angestellt:

3,0500 g reines, krystallisiertes Kaliumchlorat wurden in 1 l Wasser gelöst und davon immer 25 cc = 0,07625 g zu einem Versuche verwendet. Die angewendete Jodkaliumlösung war etwa 5 proc. Der theoretische Verbrauch an $\frac{1}{10}$ N.-Thiosulfat betrug 27,05 cc (1 cc $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0,017604 \text{ J}$).

Zu je 25 cc der mit 20 cc KJ versetzten Chloratlösung wurden zugegeben:

100 cc conc. HCl u. 100 cc H_2O u. nach $\frac{1}{2}$ Std. das ausgeschiedene J mit 31,4 cc $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titrirt.
150 cc conc. HCl u. 100 cc H_2O u. nach $\frac{1}{2}$ Std. das ausgeschiedene J mit 29,5 cc $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titrirt.
100 cc conc. HCl u. 100 cc H_2O u. nach 12 Std. das ausgeschiedene J mit 28,8 cc $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titrirt.
150 cc conc. HCl u. 100 cc H_2O u. nach 12 Std. das ausgeschiedene J mit 32,4 cc $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titrirt.

Der schwankende Mehrverbrauch an Thiosulfat gegenüber der theoretischen Menge zur Titration des ausgeschiedenen Jods veranlasste uns, das verwendete Kaliumjodid in der Weise zu prüfen, dass wir dasselbe mit

concentrirter oder mässig verdünnter Salzsäure versetzten. Es zeigte sich hierbei eine nicht unerhebliche Jodausscheidung. (Mit ganz verdünnter Salzsäure war auch nach längerer Zeit keine Jodausscheidung bemerkbar, das Jodkalium also jodatifrei.) Nach Wackenroder²⁰⁾ macht Salzsäure wie Schwefelsäure und Phosphorsäure aus Jodkalium Jod frei. Während bei der weitgehenden Einwirkung von concentrirter bez. etwas verdünnter Schwefelsäure auf Jodkalium die Schwefelsäure reducirt wird, wobei je nach der Concentration als Reductionsproduct schweflige Säure oder Schwefelwasserstoff auftreten, ist eine nähere Erklärung für die Jodausscheidung bei der Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf Jodkalium von vornherein nicht gegeben. Das plötzliche Eintreten der Gelbfärbung von ausgeschiedenem Jod macht die Annahme, dass der Luftsauerstoff bez. der in der Flüssigkeit gelöste Sauerstoff hier die Oxydation bewirkt, nicht ganz wahrscheinlich und ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass der Sauerstoff des Wassers, speciell des an die Salzsäure chemisch gebundenen Hydratwassers, die Oxydation der Jodwasserstoffsäure bewirkt. Die Klärung dieser Frage, sowie überhaupt ein näheres Studium der Einwirkung von Mineralsäuren auf Jodkalium soll Gegenstand einer schon begonnenen Arbeit sein.

	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
20 cc KJ, 50 cc conc. HCl schieden nach einigen Stunden J aus, entspr. . . .	2,4 cc
20 cc KJ, 50 cc (1:1) HCl schieden nach einigen Stunden J aus, entspr. .	0,3 -
20 cc KJ, 200 cc (1:1) HCl schieden nach einer halben Stunde J aus, entspr.	0,3 -
20 cc KJ, 350 cc (3:2) HCl schieden nach einer halben Stunde J aus, entspr.	0,6 -

Es wurde nun versucht, diese Zersetzung des Jodkaliums durch die Salzsäure bei der Bestimmung des Kaliumchlorats in Abrechnung zu ziehen, indem gleichzeitig 20 cc KJ mit der bestimmten Menge HCl in einer Schüttelflasche angesetzt wurden, in einer zweiten dieselbe Menge Kaliumjodid mit der gleichen Menge Salzsäure und 25 cc KClO_3 .

	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
20 cc KJ mit 100 cc HCl (1:1) u. 25 cc KClO_3 5 St.	29,3 cc
20 cc KJ mit 100 cc HCl (1:1) 5 Std.	0,8 -
	28,5 cc

Unter gleichen Verhältnissen nach $4\frac{1}{2}$ Std. mit KClO_3 eine Jodausscheidung, entspr.	29,1 cc
mit KJ allein	0,5 -
	28,6 cc

20 cc KJ, 25 cc KClO_3 , 50 cc conc. HCl nach einer Stunde	28 cc
20 cc KJ, 50 cc conc. HCl nach einer Std.	1 -

¹⁹⁾ Dingler, 198, 143.

Ch. 99.

²⁰⁾ Dammer, Handbuch der anorg. Chem., Bd. 2, S. 40.

Die Differenz ergibt in diesem Falle die theoretische Menge von 27 cc $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

20 cc KJ, 25 cc KClO ₃ , 50 cc conc. HCl	28 cc
nach einer Std.	
20 cc KJ, 25 cc KClO ₃ , 50 cc conc. HCl	26,5 -
sofort titirt	

Die Reaction tritt also unter diesen Verhältnissen zum grössten Theile sofort ein. Die weiteren Versuche wurden mit einer frisch hergestellten Thiosulfatlösung vorgenommen, von welcher 37,3 cc der theoretisch zu erwartenden Menge Jod entsprechen.

(1 cc $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0,012688$ g J.)

	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$		
25 cc KClO ₃ , 20 cc KJ, 50 cc conc. HCl nach einer Std.	38,5	38,6	38,4
20 cc KJ, 50 cc conc. HCl nach einer Std.	0,5	0,6	0,6
	38,0	38,0	37,8

Es wurde nun eine frische KClO_3 -Lösung bereitet; 3,0029 g im l, also 0,07507 g in 25 cc entsprechend einem theoretischen Verbrauch an Thiosulfat von 36,75 cc.

Aus den angegebenen Versuchen ergab sich nun, dass es vortheilhaft ist, behufs raschen Verlaufs der Zersetzung concentrirte Säure anzuwenden. Es wurden nun Versuche angestellt, ob es nicht möglich wäre, die Einwirkungszeit abzukürzen, und die nun folgenden Versuche mit der Abänderung vorgenommen, dass die Flüssigkeit vor der Titration entsprechend verdünnt wurde, damit einerseits die concentrirte Säure nicht noch während der Titration zersetzend auf das Jodkalium einwirken könne, andererseits damit eine Zersetzung des Thiosulfates während der Titration und der hierdurch bedingte Fehler möglichst vermieden werde.

	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
25 cc KClO ₃ , 20 cc KJ, 50 cc conc. HCl, 10 Min. stehen gel., J entspr.	37,3 cc
20 cc KJ, 50 cc conc. HCl, 10 Min. steh. gel., entspr.	0,4 -
	36,9 cc

Derselbe Versuch mit 5 Minuten Einwirkungs-dauer ergab 36,9 cc $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ weniger 0,2 cc = 36,7 cc $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Es wurde nun die Verdünnung nach vollendeter Einwirkung stärker vorgenommen.

	Min.	Min.	Std.
Einwirkungs-dauer:	10	30	1
25 cc KClO ₃ , 20 cc KJ, 50 cc conc. HCl, mit 200 cc H_2O verd.	36,3	36,8	37
20 cc KJ, 50 cc conc. HCl, mit 200 cc H_2O verd.	0,3	0,3	0,7
	36,0	36,5	36,3

Wie man sieht, waren die Mengen des ausgeschiedenen Jods zwar denen, die theoretisch erhalten werden sollten, annähernd gleich, aber nie constant, schon aus dem Grunde, da ja die relativen Flüssigkeits- wie auch Säuremengen, die auf das Jodkalium in beiden Fällen entfielen, verschieden waren.

Von der Ansicht ausgehend, dass die Zersetzung des Jodkaliums durch die concentrirte Salzsäure eine Reaction sei, die bis zu einem Gleichgewichtszustande vor sich geht, wurde der Jodkaliumlösung vor der Zugabe von Salzsäure eine bestimmte Menge Jod in Jodkaliumlösung zugesetzt.

25 cc $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung entsprechend 24,3 cc $\frac{1}{10}$ N.- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ wurden bei zwei Versuchen mit je 50 cc conc. HCl und 20 cc KJ versetzt und nach einstündiger Einwirkungs-dauer das ausgeschiedene Jod nach dem Verdünnen mit Wasser mit 25,9 und 26,1 cc $\frac{1}{10}$ N.- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titirt.

Weitere, unter abgeänderten Verhältnissen ausgeführte Versuche ergaben ein ähnliches Resultat, so dass angenommen werden muss, dass durch den vorherigen Zusatz von Jod die Zersetzung des Kaliumjodids durch die Salzsäure nicht hintangehalten wird (vgl. dagegen de Koninck und Nihoul, d. Zft. 1890, 481).

Wir setzten diese Untersuchung nun nicht weiter fort, da wir sahen, dass die Benutzung dieser Reaction zur Bestimmung von Chlorat wegen der hierbei auftretenden Nebenreactionen, wenn überhaupt, so doch nur mit Einhaltung verschiedener, die Methode zu sehr complicirender Verhältnisse benutzt werden könnte und betraten einen anderen Weg, der uns zum gewünschten Ziele führte.

[Schluss folgt.]

Elektrochemie.

Zur Erzeugung elektrischer Entladungen empfiehlt M. Otto (D.R.P. No. 106 514) einen entladungsunterbrechenden und -einleitenden Apparat, in welchem die ungleichnamigen Elektroden p und n (Fig. 303) genügend von einander entfernt sind, so dass eine directe Entladung zwischen den Spitzen dieser Elektroden unmöglich ist. Der Apparat besteht aus einem eisernen Gehäuse b , welches durch Scheidewände c , deren jede für die Circulation des Gases eine mittlere Öffnung d besitzt, in eine gewisse Anzahl Unterabtheilungen oder Elemente zerlegt ist. Jedes Element ist durch zwei Elektroden p und n gebildet, deren jede für sich auf den Scheidewänden befestigt ist. Die beiden äussersten Elektroden sind auf den inneren Seitenwänden des Gehäuses b befestigt. Zwei metallene Elektricitätsleiter f r sind in den entsprechenden Isolirhülsen g h angeordnet. Die Elektroden p sind mit der Leitung f durch den Draht e und die Elektroden n mit der Leitung r durch den Draht l verbunden. Der Knopf k dient zur Stromentnahme.