

lichen Blenden. Bei Anwendung der raschen Fällung nach Hintz und Weber erhält man hier durch Kompensation der Fehler fast richtige Resultate.

3. Bei Gegenwart der Salze von Ammonium, Kalium und Natrium entstehen nicht nur die schon bekannten Fehler durch Okklusion von Chlorbaryum im Niederschlage und Löslichkeit merklicher Mengen von Baryumsulfat in den Filtraten, sondern es gehen auch Sulfate dieser Basen, wohl in Form von Komplexsalzen, in den Baryumsulfatniederschlag ein, wodurch die Wägung des rohen Niederschlages stets zu niedrige Resultate für Schwefel ergibt. Die verschiedenen Fehler werden aber so gut wie vollständig gegen einander kompensiert, und dadurch schon bei Wägung des rohen Baryumsulfatniederschlags ohne alle Korrekturen richtige Resultate bei der Bestimmung des Schwefels erhalten, wenn man wie folgt verfährt.

Unter sonstiger Beibehaltung aller früher und zuletzt (diese Z. 1905, 460) von Lunge für die Pyritanalyse gegebenen Vorschriften⁷⁾ wird die Fällung mit Chlorbaryum nicht durch langsamem Zusatz, sondern nach der Vorschrift von Hintz und Weber ausgeführt, d. h. Zusatz der von Lunge angegebenen Menge Chlorbaryum, 20 ccm einer 10%igen Lösung, verdünnt mit 100 ccm heißem Wasser, in einem Guss, wo bei dann viel mehr Chlorbaryum okkludiert wird, und das Resultat der Wägung des rohen Niederschlages dem wahren Schwefelgehalte entspricht.

4. Die in früheren Zeiten meist für eine sehr genaue analytische Operation angesehene gewichtsanalytische Bestimmung des Schwefelsäureions durch Ausfällung mit Chlorbaryum ist mit einer ganzen Reihe von Fehlern behaftet, deren Ausmittlung und Einzelbestimmung sehr umständliche und langwierige (dabei nicht einmal in allen Einzelheiten völlig sichere) Operationen erheischt. Für wissenschaftliche Zwecke wird man diese Operation da, wo es auf die größte Genauigkeit ankommt, nicht vermeiden können; für alle gewöhnlichen Zwecke der wissenschaftlichen und der technischen Analyse aber erzielt man durch Kompensation der verschiedenen Fehler durchaus genügende Resultate, wenn man wie im Vorangehenden beschrieben verfährt.

⁷⁾ Damit stimmt auch die am Schlusse der bald zu publizierenden Abhandlung von Hintz und Weber gegebene Vorschrift überein.

Zur Analyse von elektrolytischem Chlor.

Von F. P. TREADWELL
und W. A. K. CHRISTIE¹⁾.
(Eingeg. 22.9. 1905.)

Treadwell kam früher häufig in die Lage, elektrolytisches Chlorgas, namentlich auf seinen Gehalt an Kohlendioxyd, zu untersuchen. Da es sich darum handelte, eine große Anzahl Analysen in möglichst kurzer Zeit auszuführen, verfuhr er, wie in seinem Lehrbuch, 1. Aufl., Bd. I, S. 514 angegeben: Das zu untersuchende Gas wurde, nach dem Passieren eines langen Chlorcalciumrohres, in eine vollkommen trockene, genau geeichte Bürette geleitet, Chlor + Kohlendioxyd mittels 5%iger Natronlauge absorbiert, hierauf das entstandene Hypochlorit mittels $\frac{1}{10}$ -n. arseniger Säure titriert und die verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter dieser Lösung mit 1,1955 multipliziert, wodurch sich das Volumen des Chlors bei 0° und 760 mm Quecksilberdruck ergab.

Ist dieses Volumen V_0 , so war das Volumen bei der Versuchstemperatur t° und dem Barometerstand B:

$$V_t = \frac{V_0 \cdot 760 : (273 + t)}{B \cdot 273}.$$

Zieht man dieses Volumen von dem Gesamtvolume des durch die 5%ige Natronlauge absorbierten Gases ab, so erhält man das Volumen des Kohlendioxyds.

Analysen nach dieser Methode sind außerordentlich rasch ausführbar, und ihre Resultate untereinander scharf übereinstimmend, aber stets um 0,7–0,77% zu niedrig.

Der Grund der zu niedrigen Resultate liegt darin, daß das durch die 5%ige Natronlauge absorbierte Chlorgas nicht quantitativ nach der Gleichung: $2\text{NaOH} + \text{Cl}_2 = \text{NaCl} + \text{NaOCl} + \text{H}_2\text{O}$ in Hypochlorit, sondern in messbarer Menge in Chlorat übergeführt wird, das der Titration mit arseniger Säure entgeht. Nach Offerhaus²⁾, der auf diesen Fehler aufmerksam machte, beträgt derselbe sogar drei und mehr Prozente!

Um einwandfreie Resultate zu erhalten, empfiehlt Offerhaus die von Adolph³⁾ angegebene Methode. Danach bestimmt man die Summe des Chlors + Kohlendioxyd durch Absorption mit kohlensäurefreier Natronlauge, zerstört hierauf das Hypochlorit mit neutralem Wasserstoffperoxyd und titriert das Carbonat nach Cl. Winkel, oder man bestimmt, nach Offerhaus, das Kohlendioxyd gasvolumetrisch nach Lunge und Marchlewski und ermittelt das Chlor aus der Differenz.

Außer dieser Methode empfiehlt Offerhaus so zu verfahren, daß man das zu untersuchende Gas in zwei Büretten auffängt; in der einen läßt man das Chlor auf Jodkalium einwirken und titriert das ausge-

¹⁾ Auszug aus der Dissertation des Herrn Christie, Basel 1905.

²⁾ Inauguraldissertation. Zürich 1903, S. 58; ferner diese Z. 16, 1033, (1903).

³⁾ Z. f. Elektrochem. 1901, 44.

schiedene Jod, in der anderen bestimmt man die Summe des Chlors + Kohlendioxyd durch Absorption mittels Natronlauge.

Die beiden Methoden empfiehlt auch Lung^{e4)}) Aber obwohl sie einwandsfrei sind, so erschien sie uns doch zu fortlaufenden Analysen ungeeignet, und zwar die Methode von Adolph wegen der Schwierigkeit, die Lauge kohlensäurefrei zu halten⁵⁾, die Kaliumjodidmethode deshalb, weil sie die Verwendung zweier Büretten und des teuren Jodkaliums erfordert.

Wir haben uns daher bemüht, eine billige und zuverlässige Methode auszuarbeiten, die ein rasches und sicheres Arbeiten gestattet, und erlauben uns, im folgenden darüber zu berichten.

Unsere neue Methode besteht darin, daß wir das Chlor mittels einer titrierten Lösung von Alkalienarsenit (KH_2AsO_3) absorbieren⁶⁾, wobei Chlor-

man nur den Überschuß der arsenigen Säure mit Jodlösung zurück zu titrieren. Multipliziert man die vom Chlor verbrauchten Kubikzentimeter $1/10\text{-n}$. Arsenitlösung mit 1,1015, so erfährt man das Volumen des trockenen Chlorgases bei 0° und 760 mm Quecksilberdruck. Um uns von der Richtigkeit unserer Methode zu überzeugen, gingen wir von fast reinem Chlorgas aus; es enthielt nur einige Zehntelprozente Luft, die in keiner Weise die Resultate beeinflussen konnten. Kohlendioxyd und Oxyde des Chlors waren nicht zugegen.

Wenn unsere Methode richtig ist, so müßten wir durch Titration ebenso viel Chlor finden, wie durch Absorption, was in der Tat zutrifft. (Vgl. Belege weiter unten.)

Das zu den meisten Versuchen verwendete Chlor stellten wir aus konz. Salzsäure und Braунstein dar, der durch mehrtägige Behandlung mit verd. Salpetersäure und Wasser von Carbonaten vollständig befreit war.

Als Entwicklungsapparat benutzten wir einen ca. 2 Liter fassenden Kolben mit eingeschliffenem Scheidetrichter A (Fig. 1). Zum Regulieren des Gasstromes diente der mit konz. Natronlauge gefüllte Zylinder H. Durch Heben oder Senken des im doppeltdurchbohrten Ppropfen festgehaltenen Rohrs F vermehrte oder verminderte man die Geschwindigkeit des Chlorstroms nach Belieben.

Um das Chlor zu reinigen, wurde es zuerst durch zwei mit Wasser beschickten Waschflaschen, dann durch konz. Schwefelsäure, hierauf, um es von Oxyden des Chlors zu befreien, durch eine 30 cm lange, mit Asbest beschickte und auf Rotglut erhitze Röhre von schwerschmelzbarem Glase, dann nochmals durch Schwefelsäure, schließlich durch eine lange, mit Glasperlen gefüllte und mit Wasser abgekühlte U-Röhre und dann von unten in das Meßgefäß F (Fig. 2) geleitet.

Nachdem das Gas $1\frac{1}{2}$ Stunden durch die Bürette gestrichen war, wurde der untere Hahn E geschlossen und nach ca. 10 Sekunden der obere Hahn H, und der Barometerstand und die Temperatur des das Meßgefäß umgebenden Wassermantels notiert. Das Volumen der Bürette war durch Auswägen mit Quecksilber zu 100,07 ccm gefunden worden.

Nun wurde das Chlor mittels der $1/10\text{-n}$. KH_2AsO_3 -Lösung wie folgt absorbiert. Wir füllten das Niveaurohr D mit destilliertem Wasser und ließen dies fast ganz durch das Schwanzstück C des Dreiweghahns E ausfließen, wodurch die Luft aus dem Schlauch und etwa Spuren von Chlor aus dem unteren Rohrabsatz B entfernt wurden.

Hierauf wurden in D genau 100 ccm $1/10\text{-n}$. Arsenitlösung abgemessen und durch Öffnen von E in die Bürette eingeführt.

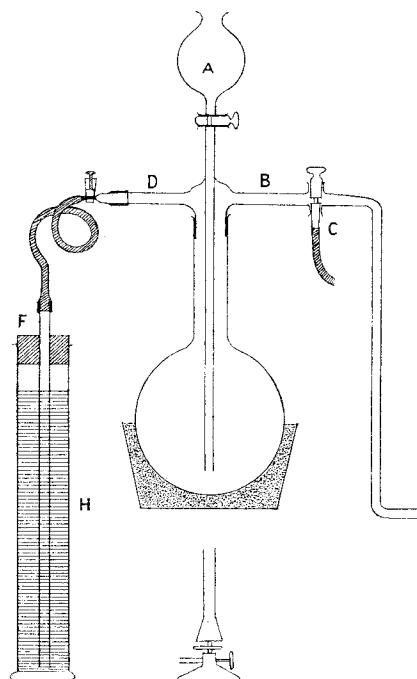


Fig. 1.

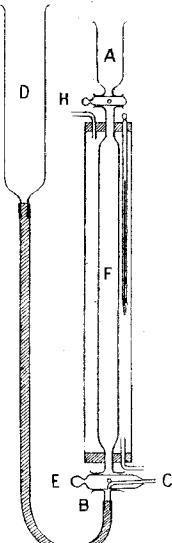


Fig. 2.

ratbildung ganz ausgeschlossen ist (vgl. Belege weiter unten), und hierauf in der gleichen Bürette, ohne die Arsenitlösung zu entfernen, das Kohlendioxyd mittels Kalilauge. Das gesamte absorbierte Gasvolumen gibt Chlor + Kohlendioxyd an.

Um die Menge des Chlors zu ermitteln, hat

⁴⁾ Lung - Böckmann, Chem.-Techn. Untersuchungsmethoden, 5. Aufl., I, 501.

⁵⁾ 1,977 mg CO_2 machen bei Anwendung von 100 ccm Gas, einen Fehler von über 1% aus.

⁶⁾ Die gewöhnliche, zu jodometrischen Zwecken dienende Arsenitlösung kann zur Absorption des Chlors in der Bürette nicht verwendet werden, weil durch die freiwerdende Salzsäure so viel CO_2 entwickelt wird, daß die Lösung aus der Bürette herausgepreßt wird. Man bereitet die Lösung, indem man 4,95 g As_2O_3 in verdünnter Kalilauge löst, Phenolphthalein und dann H_2SO_4 bis zur Entfärbung zusetzt und auf ein Liter verdünnt.

Anfänglich steigt die Flüssigkeit ganz langsam in der Bürette empor, später rascher. Gegen Schluß der Absorption beschleunigt man diese durch Schütteln.

Nach beendigter Absorption, die etwa 5 Minuten dauert, senkt man das Niveaurohr und läßt, durch sorgfältiges Öffnen des oberen Hahnes H, 10 ccm Kalilauge (1 : 2) aus dem Trichter A in die Bürette einfließen, schüttelt, gleicht den Druck aus und liest das Volumen des nicht absorbierten Gases ab, unter Berücksichtigung von Temperatur und Barometerstand.

Nun läßt man die im Niveaurohr, sowie die in der Bürette befindliche Flüssigkeit in einen Erlenmeyerkolben fließen und wäscht gehörig mit Wasser nach. Hierauf fügt man etwas Phenolphthalein hinzu und verd. Salzsäure (1 : 4), bis die Rotfärbung der Flüssigkeit gerade verschwindet, und hierauf 60 ccm einer Natriumbicarbonatlösung, wo-

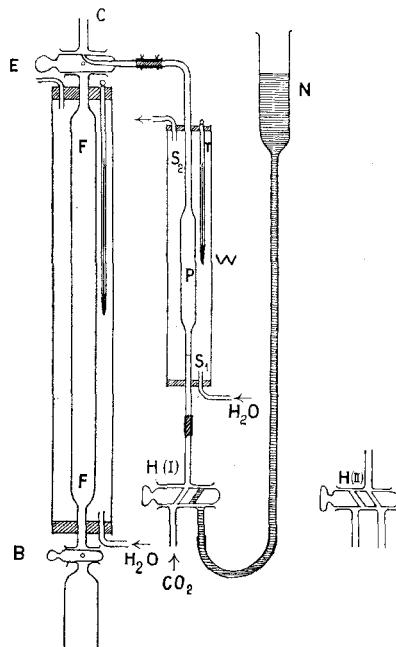


Fig. 3.

von 1 Liter 40 g des Salzes gelöst enthält, dann etwas Stärkelösung und titriert den Überschuß der arsenigen Säure mit $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung zurück.

Die Berechnung ergibt sich aus folgendem Beispiel: Angewandtes Volumen Gas = 100,07 ccm, gemessen bei $11,9^\circ$ und 725,9 mm Quecksilberdruck. Nach der Absorption des Chlors betrug der Gasrest 0,81 ccm, gemessen im feuchten Zustande bei 18° und 725,9 mm Barometerstand, entsprechend bei $11,9^\circ$ und 725,9 mm in trockenem Zustande 0,78 ccm.

Daher beträgt das Chlorvolumen 100,07 - 0,78 = 99,29 ccm = 99,22% des Gesamtumfangs.

Durch Absorption fanden wir also 99,22% Chlor.

Die Titerstellung der Arsenitlösung wurde unter denselben Bedingungen, wie beim eigentlichen Versuch ausgeführt, und ergab:

$$100 \text{ ccm } \text{As}_2\text{O}_3\text{-Lösung} = 91,03 \text{ ccm } \frac{1}{10}\text{-n. Jodlösung.}$$

Um den Überschuß an arseniger Säure nach Absorption des Chlors zu oxydieren, waren 8,45 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung verbraucht worden.

Wir haben demnach:

$$\begin{aligned} 100 \text{ ccm } \text{As}_2\text{O}_3\text{-Lös.} &= 91,03 \text{ ccm } \frac{1}{10}\text{-n. Jodl.} \\ 100 \text{ ccm } \text{As}_2\text{O}_3\text{-Lös.} + \text{Cl}_2 &= 8,45 \text{ ccm } \frac{1}{10}\text{-n. } \\ \text{Cl}_2 &= 82,58 \text{ ccm } \frac{1}{10}\text{-n. } \end{aligned}$$

Da nun 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung 0,003545 g Chlor, und 0,003545 g Chlor bei 0° und 760 mm 1,1015 ccm einnehmen, so entsprechen die verbrauchten 82,58 Kubikzentimeter Jodlösung $82,58 \cdot 1,1015 = 90,96$ Kubikzentimeter Chlor und bei $11,9^\circ$ und 725,9 mm Druck 99,39 ccm, entsprechend 99,32% Chlor, statt auf absorptiometrischem Wege gefundenen 99,22%. Differenz = 0,10%.

In der folgenden Tabelle sind die von uns gefundenen Werte zusammengestellt:

Bestimmung des Chlors mittels Kaliumarsenit.

% Gehalt an Cl nach der Absorptionsmethode	% Gehalt an Cl durch Titration	Differenz
99,22	99,32	+0,1
99,21	99,23	+0,02
99,03	99,29	+0,29
99,38	99,17	-0,21
99,25	99,26	+0,01
99,18	98,96	-0,22
99,17	99,01	-0,16
99,29	99,39	+0,10
98,17	98,13	-0,04

Die Differenz beträgt im Mittel 0,13%.

Da nun unsere Methode dieselben Resultate liefert wie die absorptiometrische Methode, so beweist dies, daß die Absorption des Chlors normal nach der Gleichung: $\text{As}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2 = 4\text{HCl} + \text{As}_2\text{O}_5$ verläuft, und daß keine Spur von Chloratbildung stattfindet.

Nachdem wir uns von der Richtigkeit der Chlorbestimmung nach unserer Methode überzeugt hatten, schritten wir zur Anwendung derselben auf die Analyse eines Gemisches von Chlor + Kohlendioxyd.

Um eine strenge Kontrolle einer analytischen Methode zu haben, ist es unumgänglich notwendig, von bekannten Mengen der zu bestimmenden Substanzen auszugehen. Es handelte sich also in unserem Falle, Gasgemische von bekanntem Chlor- und Kohlendioxydgehalt herzustellen, was wir in einwandsfreier Weise wie folgt erreichten.

Das Meßgefäß (Fig. 3) wurde zunächst wie bei den vorhergehenden Versuchen mit Chlorgas gefüllt, nur diente dieses Mal zur Chloorentwicklung Kaliumdichromat und Salzsäure (3 T. konz. HCl : 1 T. H₂O). Dann wurde die Bürette, die, wie aus der Figur ersichtlich, in umgekehrter Lage aufgestellt war, mittels des Schwanzstückes des Dreieckhahnes E mit einer genau geeichten, von einem Kübler umgebenen Pipette P verbunden. Das untere Ende der Pipette war mittels des Patenthahnes H mit dem Quecksilberniveaurohr N in Verbindung.

Nun wurde von unten, also durch den Hahn H in Stellung I, reines, aus Marmor und Salz-

säure entwickeltes, Kohlendioxyd?) längere Zeit durch die Pipette geleitet. Sobald diese mit Kohlendioxyd gefüllt war, wurde Hahn H geschlossen und dann in Stellung II gedreht, so daß die Pipette mit dem Quecksilberniveaurohr in Verbindung kam, und das Quecksilber langsam in dieselbe emporstieg. Sobald das Quecksilber den unteren Strich S₁ erreichte, wurde der Hahn H und dann der Hahn E geschlossen. Das Kohlendioxyd in der Pipette steht unter atmosphärischem Druck und hat die Temperatur des Kühlwassers. Durch Drehung von Hahn E, so, daß die Bürette mit der äußeren Luft kommuniziert, wird das Chlor ebenfalls unter atmosphärischen Druck gebracht. Nun dreht man Hahn E so, daß Kommunikation zwischen Pipette und Bürette hergestellt ist, öffnet Hahn B, hebt das Niveaurohr und läßt, durch sorgfältiges Öffnen des Hahnes H (Stellung II), Quecksilber bis zum oberen Strich S₂ in die Pipette emporsteigen und schließt sofort die Hähne H, E und B. Dadurch tritt das in der Pipette abgemessene Volumen Kohlendioxyd in die Bürette unter Verdrängung eines gleichen Volumens Chlor. Bei dieser Operation könnte höchstens eine Spur Luft von unten in die Bürette gelangen, was ohne Belang ist, da es nur darauf ankommt, daß kein Kohlendioxyd aus der Bürette entweicht; dies ist aber wegen der geringeren Dichte des CO₂ unmöglich.

Sobald das Quecksilber den oberen Strich S₂ an der Pipette erreicht, schließt man den Hahn H, dann Hahn E und zuletzt Hahn B. Hierauf liest man die Temperatur des Kühlwassers und den Barometerstand ab und absorbiert dann das Chlor, wie vorhin angegeben, mittels der titrierten Arsenitlösung und das Kohlendioxyd durch Kalilauge. Das absorbierte Gasvolumen ist daher Chlor + Kohlendioxyd, und da die Menge des letzteren bekannt ist, so ist es auch das Volumen des vorhandenen Chlors.

Als Belege für die Genauigkeit der Methode diene die folgende Zusammenstellung unserer Resultate:

Bestimmung von Chlor und Kohlendioxyd in Gemischen von bekanntem Gehalt nach der Arsenitmethode.

% Chlor durch Ti- tration gef. g.f.	% Chlor durch Ab- sorption gef.	Differenz in %	% Kohlen- säure angewandt	% Kohlen- säure aus d. Diffe- renz gef.
92,28	92,43	-0,15	5,00	5,15
92,30	92,42	-0,12	4,98	5,10
93,45	93,64	-0,19	4,99	5,18
93,30	93,50	-0,20	4,98	5,18
89,38	89,24	+0,14	9,95	9,81
89,43	89,23	+0,20	9,96	9,76
89,26	89,06	+0,20	9,99	9,79
89,31	89,22	+0,09	9,94	9,85
89,29	89,18	+0,11	9,98	9,87
89,27	89,28	-0,01	9,97	9,98

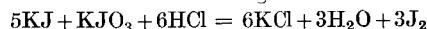
Die Differenz beträgt also im Mittel 0,14%.

Wie man sieht, sind die nach dieser Methode erhaltenen Resultate recht genau. Die Methode ist sehr leicht ausführbar und billig; wir können sie zur Analyse von elektrolytischem Chlorgas empfehlen.

7) Das Kohlendioxyd enthielt über 99,9% CO₂ und konnte daher als rein angesehen werden.

Modifikation der Kaliumjodidmethode.

Bei Gelegenheit dieser Untersuchung haben wir auch die Methode von Offerhaus (Auffangen des Gases in zwei hintereinander geschalteten Büretten, Absorption des Chlors in der einen durch KJ und Titration des ausgeschiedenen Jods, Absorption des Chlors + Kohlendioxyds in der anderen) wesentlich vereinfacht und verbessert. Statt zwei Büretten verwenden wir nur eine, und zwar die nämliche, die wir zu den obigen Versuchen benutzten. Das Chlor absorbiert man mit einer 5%igen Jodkaliumlösung. Sobald alles Chlor absorbiert ist, läßt man von oben 10 ccm Kalilauge (1 : 2) in die Bürette fließen, wobei alles Kohlendioxyd vollständig absorbiert und das ausgeschiedene Jod in Jodat übergeführt wird. Nach Messung des nicht absorbierten Gasrests läßt man den Inhalt der Bürette und des Niveaurohrs in einen mit 10 ccm konz. Salzsäure beschickten Kolben fließen, wodurch das Jod wieder ausgeschieden wird:



das man mit Natriumthiosulfat titriert.

Wir erhielten nach dieser Methode die folgenden Resultate:

Bestimmung von Cl und CO₂ durch Absorption mit KJ und KOH.

% Chlor durch Ti- tration gef.	% Chlor durch Ab- sorption gef.	Differenz in %	% Kohlen- säure angewandt	% Kohlen- säure aus d. Diffe- renz gef.
92,43	92,68	-0,25	4,98	5,23
94,51	94,58	-0,07	4,98	5,05
93,62	93,55	+0,07	4,98	4,91
93,01	92,82	+0,19	4,98	4,79
88,68	88,97	-0,29	9,97	10,26
86,43	86,38	+0,05	9,97	9,92
89,50	89,66	-0,16	9,97	10,13
89,27	89,59	-0,32	9,99	10,31
89,49	89,55	-0,06	9,97	10,03

Die Differenz beträgt also im Mittel 0,16%.

Die Resultate sind fast ebenso genau wie die nach unserer Arsenitmethode erhaltenen. Da aber die Kaliumjodidmethode, auch in der von uns verbesserten Form, wegen des großen Jodkaliumverbrauchs viel teurer ist, als die Arsenitmethode, so kann sie zur Ausführung von fortlaufenden Analysen nicht so warm empfohlen werden.

Bestimmung des Fehlers der alten von Treadwell empfohlenen Methode (Absorption des Chlors mit 5%iger Natriumlauge und Titration des gebildeten Hypochlorits).

Da wir gelernt hatten, Gasgemische von bekanntem Gehalt an Chlor und Kohlendioxyd zu bereiten, so prüften wir die von Treadwell ursprünglich verwendete Methode auf ihre Genauigkeit. Dies war insofern von Interesse, als die Beobachtungen von Steiner⁸⁾ und Offerhaus⁹⁾, bezüglich der Größe des Fehlers stark voneinander abwichen. Offerhaus gibt an, daß die Methode mit einem Fehler von 3 und mehr Prozenten behaftet ist, während Steiner einen konstanten Fehler von 0,7% konstatierte und sagt: „Man sieht, daß die Resultate für das

8) Z. f. Elektrochem. 19, 327 (1904).

9) Inauguraldissertation. Zürich 1903, S. 58.

Chlor nach der Treadwellschen Methode durchweg um 0,7% zu niedrig sind. Die Behauptung Offerhaus' bezüglich der Chloratbildung erscheint hierdurch bestätigt. Da jedoch der Fehler der Treadwellschen Methode ein nahezu konstanter ist, so ist letztere ohne weiteres verwendbar, wenn man die nötige Korrektur anbringt, d. h., wenn man zu dem ermittelten Chlorgehalt die fehlenden 0,7% Chlor addiert. Sie hat vor der Offerhaus'schen den Vorteil, daß sie einfacher, rascher und billiger ist“.

Unsere neuerdings ausgeführten Versuche nach Treadwells alter Methode sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Bestimmung von Cl und CO₂ durch Absorption mit 5%iger NaOH.

%-Gehalt an Cl durch Titration	%-Gehalt an Cl durch Absorption	Differenz in %	%-Gehalt an CO ₂ angewandt aus d. Differenz gef.	%-Gehalt an CO ₂ aus d. Differenz gef.
93,61	94,27	-0,66	4,99	5,65
93,52	94,25	-0,73	4,98	5,71
93,66	94,57	-0,91	4,98	5,89
93,36	94,12	-0,76	4,99	5,75

Die Menge Chlor, die durch Titration gefunden wird, ist also infolge der Bildung von Chlorat neben Hypochlorit im Mittel um 0,7% zu gering. Diese Zahlen stimmen mit der Angabe Steiners (l. c.) überein, daß diese Methode Resultate gibt, die im Durchschnitt 0,7% zu niedrig sind.

Neubestimmung der Dichte des Chlorgases.

Von F. P. TREADWELL und W. A. K. CHRISTIE.
(Eingeg. d. 22.9. 1905.)

Beim Durchlesen der vorstehenden Arbeit wird aufgefallen sein, daß wir das Volumen des Chlors aus dem Gewicht, d. i. aus der zur Titration desselben verbrauchten Anzahl Kubikzentimeter der 1/10-n. Arsenitlösung durch Multiplikation mit 1,1015 berechneten, während Treadwell ursprünglich den Faktor 1,1195 angegeben hatte. Die letztere Zahl ist viel zu hoch gegriffen und würde, wenn auf die obigen Analysen angewendet, trotz Chlo-

¹⁾ Bisher ermittelte Dichte des Chlors.

Chemiker	Temperatur	Dichte (Luft = 1)
Gay-Lussac ¹⁾	—	2,47
Bunsen ²⁾	—	2,4503
Ludwig ³⁾	20°	2,4807
Jahn ⁴⁾	20°	2,4821
Leduc ⁵⁾	20°	2,4865
Leduc ⁶⁾	20°	2,491
Friedel und Krafft ⁷⁾	21°	2,471
Moissan ⁸⁾	0°	2,490

¹⁾ Recherches Physiochimiques II, 125 (1811).

²⁾ Gasometrische Methoden, 2. Aufl., S. 378.

³⁾ Berl. Berichte 1, 232 (1868).

⁴⁾ Berl. Berichte 15, 1242 (1882).

⁵⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences 66, 968 (1893).

⁶⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences 75, 571 (1897).

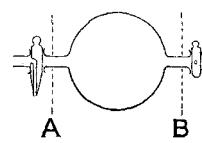
⁷⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences 57, 301 (1888).

⁸⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences 88, 1198 (1903).

ratbildung, viel zu hohe Werte liefern. So würde z. B. der erste Versuch statt 93,61% Chlor 95,14% ergeben haben.

Der Grund hiervon ist folgender. Da die kritische Temperatur des Chlorgases sehr hoch ist, nämlich +146°, so ist das luftförmige Chlor kein Gas, sondern ein Dampf und gehorcht infolgedessen den Gay-Lussacschen und Boyle'schen Gesetzen nicht mehr genau. Um daher aus einem gegebenen Gewichte Chlor das zugehörige Volumen bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck berechnen zu können, muß man von der Dichte des Chlordampfes bei dieser Temperatur ausgehen. Nun ist aber die Dichte des Chlordampfes bei gewöhnlicher Temperatur durchaus nicht in befriedigender Weise ermittelt¹⁾, und Dichtebestimmungen bei 10° liegen, unseres Wissens, überhaupt nicht vor. Wir waren daher gezwungen, die Dichte des Chlordampfes bei diesen Temperaturen selbst zu bestimmen.

Das Chlor war aus Salzsäure und Kaliumchromat, wie oben angegeben, bereitet worden. Es war vollständig frei von Chlorwasserstoff, denn als ein größeres Volumen davon von neutraler Jodkaliumlösung absorbiert, und das ausgeschiedene Jod mit neutraler Natriumthiosulfatlösung titriert wurde, reagierte die Lösung neutral; dagegen war es etwas lufthaltig, was, wie wir weiter unten zeigen werden, ohne Belang ist.



Wir verfuhren im wesentlichen nach Bunsen. Es wurden zwei Glaskugeln (Figur) von exakt gleichem Volumen und Gewicht hergestellt. Das Volumen, einschließlich Hahnfüllung, war durch Auswägen mit reinstem, frisch destilliertem Quecksilber²⁾ zu 393,80 ccm ermittelt worden. Beide Kugeln wurden in der Art in einen Thermostaten gebracht, daß nur die Hähne herausragten, und mehrere Stunden lang ein trockener und kohlenoxydfreier Luftstrom durchgeleitet (die Luft trat bei Hahn A ein und bei B aus), dann bei B ein Chlorcalciumrohr angebracht und Hahn A geschlossen. Nach 10 Minuten wurde Hahn B geschlossen und die beiden Kugeln gegeneinander gewogen.

Nun wurde die eine Kugel mit Chlor gefüllt. Während sie in aufrechter Stellung gehalten wurde, leitete man zwei Stunden lang Chlorgas von unten hindurch, dann wurde die Kugel wieder in den Thermostat gebracht, und wiederum Chlor durchgeleitet, bis das Thermometer die gewünschte konstante Temperatur anzeigen sollte, worauf beide Hähne geschlossen wurden. Nach ca. 1/4 Stunde versah man beide Kugeln mit einer Chlorcalciumröhre, öffnete den Hahn einen Augenblick, schloß ihn, wartete eine Minute lang, bis sich die infolge der Druckänderung entstehende Temperaturschwankung ausgeglichen hatte, und öffnete wieder einen Moment. Die Kugeln wurden dann geschlossen und nach Notierung von Temperatur und Druck gewogen.

¹⁾ Vgl. Ostwald-Luther, Physikochemische Messungen 1902, S. 131.