Über die maßanalytische Bestimmung freien Chlors.

Von

C. FRIEDHEIM.

Die maßanalytische Bestimmung freien Chlors im Chlorwasser erfolgt am sichersten nach BUNSEN-SCHWARZ durch Einfließenlassen desselben in eine Lösung von überschüssigem Kaliumjodid und Ermittlung des ausgeschiedenen Jods mittelst Natriumthiosulfats.¹ Als dieser Methode gleichwertig gilt die Titration mit arseniger Säure, deren Überschuß nach Zusatz des Chlorwassers durch Jod bestimmt wird.²

Unrichtige Resultate werden jedoch erhalten, wenn man an Stelle des Kaliumjodids Natriumkarbonat zur Absorption verwendet, dann ersteres hinzufügt und das ausgeschiedene Jod titriert, worauf schon MOHR an verschiedenen Stellen³ der V. Auflage seines Lehrbuches hinweist. Als Ursache dieser Anomalie giebt er an,⁴ „daß sich möglicherweise Jodsäure bilde, die nicht denselben Verlauf zeigt, wie freies Jod,“ welche Bemerkungen in die Neubearbeitung seines Werkes übernommen wurden.⁵ —

Es schien nicht ohne Interesse, den wahren Grund der offenbar unrichtig gedeuteten Erscheinung zu ermitteln.

Zunächst war zu diesem Zwecke erforderlich, das Verhalten des Chlors gegen Natriumkarbonat unter Anwendung von arseniger Säure zu ermitteln:

Zur Anstellung der Versuche diente frisch bereitetes, vor direkter Einwirkung des Lichtes geschützt aufbewahrtes Chlorwasser, dessen wahrer Gehalt vor jeder Titration mittelst arseniger Säure und Jod durch Kaliumjodid und Thiosulfat bestimmt wurde.

¹ ROSE-FINKENER II, 580. FRESSENIUS, *Quant. Analyse* II, 475.

² MOHR-CLASSEN S. 307. — ³ S. 269, 272, 327, 331. — ⁴ S. 272.

⁵ S. 307, 310, 369, 373.

1 ccm As_2O_3 = 0.0048 g As_2O_3 = 0.00349 g Chlor.
 1 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ = 0.012605 g Jod = 0.00344 g Chlor.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
Angewendete Kubikcentimeter Chlor in Wasser	Zur Titration des frei gemachten Jods verbrauchte Kubikcentimeter $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Also angewendetes Cl in Gramm	Angewendete Kubikcentimeter Na_2CO_3 -Lösung	Darin enthalten: Gramme Na_2CO_3	Zugefügtes Chlorwasser in Kubikcentimeter	Verbrauchte Kubikcentimeter Arsenige Säure	Also gefundenes Chlor in Gramm	d. h. in Prozenten vom angewendeten Chlor (Spalte 3)	Wahrer Gehalt der Na_2CO_3 -Lösung, die Verdünnung durch Chlorwasser inbegriffen
20	20.71	0.07124	20	8	20	20	0.0698	97.98	20
20	26.07	0.08968	20	4	20	25.24	0.08808	98.21	10
20	26.07	0.08968	20	4	20	25.26	0.08815	98.29	10
20	25.74	0.08855	30	4	20	25.29	0.08826	99.67	8
20	24.16	0.08311	40	4	20	23.83	0.08316	100.08	6.67

Ein Vergleich der Spalten 3, 8, 9 und 10 zeigt, daß bei einer $6\frac{2}{3}\%$ überschreitenden Konzentration der Absorptionsflüssigkeit ein mit steigendem Gehalt an Natriumkarbonat wachsender Fehler eintritt, der bei Temperaturerhöhung gleichfalls wächst:

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
Angewendete Kubikcentimeter Chlor in Wasser	Zur Titration des frei gemachten Jods verbrauchte Kubikcentimeter $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Also angewendetes Chlor	Angewendete Kubikcentimeter Na_2CO_3 -Lösung, enthaltend 8 g Na_2CO_3	Zugefügtes Chlorwasser in Kubikcentimetern	Verbrauchte Kubikcentimeter As_2O_3	Anfangs-End-Temperatur bei der Titration	Also gefundenes Chlor in Gramm	d. h. in Prozenten vom angewendeten Chlor (Spalte 3)	Wahrer Prozentgehalt der Na_2CO_3 -Lösung, die Verdünnung mit Chlorwasser eingerechnet
20	19.15	0.06588	20	20	18.38	30°—25°	0.06414	97.36	20
20	19.15	0.06588	20	20	18.21	41°—32°	0.06355	96.46	20
20	18.92	0.06508	20	20	17.96	65°—46°	0.06268	96.31	20

Bei zu starker Konzentration des Karbonats und Temperaturerhöhung zeigt also die arsenige Säure zu wenig Chlor an, was jedenfalls auf die Bildung von Chlorat, welches auf sie in alkalischer Lösung nicht oxydierend einwirkt, zurückzuführen ist. Aus diesem Grunde kamen bei den folgenden Versuchen verdünntere Lösungen des Karbonats zur Verwendung:

Läßt man in eine solche Chlorwasser einfließen und titriert nach Zusatz von Kaliumjodid das frei gewordene Jod mit Thiosulfat,

so findet man nicht entfernt die dem angewendeten Chlor äquivalente Menge. Ist diese Fehlerquelle, wie МОНН annahm, lediglich durch die Bildung von Jodat und — wie hier gleich angeführt sein möge — durch die ja auch in Betracht kommende von Hypojodit bedingt, so müßte beim Ansäuern der durch Thiosulfat entfärbten Lösung die durch Oxydation im Sinne der Gleichungen

gebundene Menge Jods wieder frei gemacht werden:

und durch dann wiederholte Titration der fehlende Teil gefunden werden.

Dies ist aber nicht der Fall:

Nach Zusatz des KJ in alkalischer Lösung titriert gefunden	Nach dem Ansäuern ferner gefunden	Also Total von 100	Differenz
25.6 % Jod	17.03 % Jod	42.63	57.37 %
31.00 % „	19.64 % „	50.64	49.36 %
32.76 % „	21.16 % „	53.92	47.08 %
39.34 % „	14.00 % „	53.34	47.68 %

Wohl aber wird fast genau die theoretische Menge Jod gefunden, wenn man nicht erst in alkalischer Lösung titriert, dann ansäuert und wieder titriert, sondern nach Zusatz des Chlorwassers zum Karbonat diese Lösung sofort in eine mit überschüssiger Schwefelsäure versetzte Lösung von Kaliumjodid fließen läßt und darauf das frei gewordene Jod bestimmt.

Kubik- centimeter Chlorwasser in KJ	Gebrauchte Kubik- centimeter $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Also angewendetes Chlor in Grammen	Kubik- centimeter Chlorwasser in Na_2CO_3	Gebrauchte Kubik- centimeter $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Also gefundenes Chlor in Grammen	und in Prozenten von angewen- detem Chlor
20	28.54	0.09818	20	28.50	0.09804	99.86
20	28.54	0.09818	20	28.49	0.09802	99.84
10	14.10	0.0485	10	14.08	0.0484	99.79
10	14.10	0.0485	10	14.05	0.0483	99.59

Hieraus folgt, daß, abgesehen von der Bildung von Sauerstoffsäuren des Jods, eine weitere Fehlerquelle in der direkten Titration bei Gegenwart des freien Karbonats liegen muß. —

Dieselbe besteht darin, daß in alkalischer Lösung, ebenso wie durch Chlor und Brom, auch durch Jod das Thiosulfat zu Sulfat oxydiert wird.

Da dann nach der Gleichung

1 Mol. Thiosulfat achtmal soviel Jod zerstört, wie bei der Bildung von Tetrathionat

wird bei der Titration in alkalischer Lösung weniger Thiosulfat verbraucht und, da der Wirkungswert der Thiosulfatlösung nach letzterer Gleichung berechnet ist, somit weniger freies Jod angezeigt als in Wahrheit vorhanden ist.

Aus der verbrauchten Menge Thiosulfat läßt sich somit gar nicht die freie Menge Jod ermitteln; hierzu ist vielmehr die Bestimmung der gebildeten Schwefelsäure erforderlich.

Bei den folgenden Versuchen war es unnötig, Chlorwasser, Natriumkarbonat und Kaliumjodid zu verwenden; es wurde vielmehr direkt mit Jodlösung von bekanntem Gehalt gearbeitet:

$$\begin{array}{ll} 1 \text{ ccm Jod} = 0.013091 \text{ g Jod} & 1 \text{ ccm Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0.012548 \text{ g Jod} \\ & = 1.043 \text{ ccm Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 & = 0.015598 \text{ g Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \end{array}$$

45.5 ccm Jodlösung wurden zu einer Lösung von 1.06 g Na_2CO_3 in 250 ccm H_2O gesetzt und die gelb gefärbte Flüssigkeit sofort titriert. Zur Entfärbung sind erforderlich 21.40 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und nach dem nun erfolgten Ansäuern zur Bindung des freigewordenen Jods weitere 12.00 ccm.

Also scheinbar als freies Jod vorhanden 0.26853 g Jod
und in Jodat verwandelt 0.15058 „ „
gefunden 0.41911 „ „
statt 0.5956 „ „ d. h. 70.37%.

Der Fehler ist jedoch, wie oben erläutert und nun zu beweisen, ein scheinbarer:

Angewendet dieselben Mengenverhältnisse wie soeben:

Zur Entfärbung gebraucht 21.90 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$,

nach dem Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure 12.75 ccm „

Die Bestimmung der Schwefelsäure¹ in der jetzt entfärbten Lösung ergab 0.08378 g BaSO_4 , die, da 2 Mol. BaSO_4 1 Mol. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entsprechen, einem Verbrauch von 0.028 406 g oder 1.82 ccm Thiosulfat, die zu Sulfat oxydiert wurden, gleichkommen.

¹ Ausgeführt wie von Torff, *Zeitschr. anal. Chem.* **26**, 166, angegeben.

Man hat also

21.9 — 1.82 = 20.08 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ übergeführt	
in Tetrathionat	= 0.2525 g Jod
1.82 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ übergeführt in Sulfat	
(1 ccm = 8×0.012548 gr Jod)	= 0.1827 g Jod
12.75 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zur Titration des in	
Sauerstoffsäuren verwandelten Jods	= 0.1600 „ „
Gefunden: Total	0.5952 „ „
statt	0.5956 „ „ d. h. 99.99%.

Läßt man also Chlorwasser in Natriumkarbonat fließen und titriert das bei Zusatz von Kaliumjodid frei werdende Jod mit Thiosulfat, so wird ein Teil desselben in Sulfat verwandelt. Hierin, sowie in der Bildung von Sauerstoffsäuren des Jods liegen die Fehlerquellen der Methode, die sich durch die beschriebene Versuchsanordnung aufdecken und vermeiden lassen.¹ —

Das Verhalten einer titrierten Jodlösung gegen Karbonate ist bereits eingehend von TOPF studiert worden.² Er führt die oben geschilderten Erscheinungen auf die Bildung von Hypojodit, welches im Gegensatz zu Jodat das Thiosulfat in der alkalischen Lösung oxydiert, zurück. Es ist oben auseinandergesetzt, daß dies nicht der Grund der erwähnten Anomalie sein kann, und dies läßt sich auch gut dadurch beweisen, daß man durch Ausschütteln des freien Jods mittelst Chloroform und darauffolgende Titration das Arbeiten in alkalischer Lösung ganz vermeidet und erst nach Entfernung des freien Jods ansäuert und den oxydierten Teil ermittelt:

Angewendet dieselben Mengen wie oben:

Das in Chloroform gelöste Jod erfordert 26.1 ccm Thiosulfat	= 0.3275 g
die angesäuerte Lösung 21.2 „ „	= 0.2660 „
also gefunden	0.5935 „
statt	0.5956 „ d. h. 99.65%.

Hier wird also infolge Ausschlusses des Natriumkarbonats der wahre Gehalt an freiem Jod ermittelt.

Daß hier fast die doppelte Menge Halogen in Jodat übergegangen ist, wird durch die beim Ausschütteln bewirkte innigere Vermischung bedingt. Auch von der Zeitdauer der Einwirkung des freien Jods auf das Karbonat hängt die Menge des gebildeten Jodats ab, wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

¹ Der siebente Teil der scheinbar zu wenig gefundenen Kubikzentimeter Thiosulfatlösung muß dem in Sulfat übergeführten Teile entsprechen.

² Jodometrische Studien, *Zeitschr. anal. Chem.* **26**, 163 ff.

25 ccm Jod sollen gebrauchen	26.07 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
25 ccm „ zu der Lösung von 0.53 g Na_2CO_3 in 125 ccm H_2O gegeben, erfordern sofort titriert	12.05 „ „
nach 3 Minuten	10.— „ „
„ 10 „	8.65 „ „
„ 15 „	7.45 „ „
„ 30 „	6.75 „ „
„ 20 Stunden	2.65 „ „

Je länger die Einwirkung, um so größer wird die Menge des oxydierten Jods, aber um so kleiner muß auch der Fehler bei der erörterten Methode werden:

Nach 3 Minuten: Zum Entfärben gebraucht 10 ccm = 0.12548 g Jod	
Nach dem Ansäuern 10.5 „ = 0.13175 „ „	
also gefunden: total	0.25723 g Jod
statt	0.32727 „ „ = 78.61 ⁰ / _o .
Nach 20 Stunden: Zum Entfärben gebraucht 2.65 ccm = 0.0332 „ „	
nach dem Ansäuern 22.3 „ = 0.2798 „ „	
also gefunden: total	0.3130 g Jod
statt	0.32727 „ „ = 95.63 ⁰ / _o .

Wissenschaftliches Chemisches Laboratorium Berlin N., 16. April 1893.

Eingegangen bei der Redaktion am 17. April 1893.