

vom Kochsalz abzieht. Ob man die Schwefelsäure als Gyps oder Glaubersalz in Rechnung stellen wolle, bleibt Jedem überlassen. Eine Kalibestimmung wird mit einer besonderen Menge des Wassers vorgenommen.

## Ueber R. Wagner's chlorometrisches Verfahren.

Von

Dr. Mohr.

Wagner hatte in Dingler's polyt. Journal (154, 146) ein chlorometrisches Verfahren, das wirksame Chlor in den Bleichsalzen zu bestimmen, bekannt gemacht, welches sich auf die Ausscheidung von Jod und Messung desselben mit  $\frac{1}{10}$  unterschwefligsaurem Natron gründet. Gegen diese Methode hatte ich in der zweiten Auflage meines Lehrbuches der Titrirmethode (1. 254) Einwendungen gemacht und eine Reihe von Versuchen mitgetheilt, welche die Unbrauchbarkeit des Verfahrens darzuthun bestimmt waren. Hiergegen ist nun Hr. Wagner in Dingler's Journal (176, 131) aufgetreten und sagt dort: „Hätte Hr. Mohr sich die Mühe genommen, meine Methode der Chlorkalkprüfung, so wie ich sie beschrieben habe, einer vorurtheilsfreien Prüfung zu unterwerfen, so würde er, wenn er gerecht sein wollte, gefunden haben, dass der Vorwurf, man sei in der Lage Chlorsäure mitzubestimmen, ein durchaus ungerechtfertigter ist, da verdünnte Salzsäure nur bis zur schwach sauren Reaction zugesetzt wird, folglich die zur Zersetzung des Chlorates erforderliche Säure gar nicht vorhanden ist.“

Ich wüsste gar nicht, aus welchen Gründen ich ein Vorurtheil gegen diese Methode hätte haben sollen, an der ich einen so grossen Antheil habe, dass ich sie an die Stelle der sonst vortrefflichen, aber sehr umständlichen Methode von Bunsen allgemein gesetzt habe. Auch hat Hr. Wagner die Richtigkeit der von mir beigebrachten Versuche nicht in Abrede gestellt, sondern einfach gesagt, man müsse so verfahren, wie er gethan. Das nothwendige Einhalten bestimmter Verhältnisse, Verdünnungen und Zusätze ist immer ein Zeichen einer schlechten Methode, und wenn man solche Verhältnisse genau beachtet, so kann man auch mit schlechten Methoden eine Reihe übereinstimmender Zahlen erlangen,

wie sie Hr. Wagner in Dingler's Journal mittheilt. Es ist dies ein Irrthum, der nur zu leicht von den Erfindern neuer Methoden begangen wird, dass sie einzelne günstige Resultate für den Beweis der Zuverlässigkeit eines Verfahrens halten. Wenn sich frisch bereitetes unterchlorigsaures Natron nicht zuverlässig bestimmen liess, so war Grund vorhanden, dies auch von Bleichkalk zu vermuthen. Ich habe nun die Methode nach Hrn. Wagner's Anweisung wiederholt, und finde auch jetzt keine gleichbleibenden Zahlen.

Es wurden 5 Grm. Chlorkalk in einem Schüttelglase mit Granaten aufgeschlämmt und eine 500 CC. Flasche damit gefüllt. Es wurden nun 10 CC. davon herausgenommen, dann 2,5 CC. Jodkaliumlösung und Salzsäure bis zur schwachsauren Reaction, die übrigens mit wenigen Tropfen Salzsäure eintritt, hinzugefügt und mit  $\frac{1}{10}$  unterschwefligsaurem Natron die gelbe Farbe weggenommen. Es wurden zum ersten male 6,5 CC. gebraucht. Da nun das Jodkalium wiederhergestellt ist, so wurden zu derselben Flüssigkeit hintereinander jedesmal 10 CC. Chlorkalklösung gesetzt und auf farblos titirt. Die verbrauchten Mengen waren 5,9; 5,2; 4,6; mit Zusatz von etwas Säure 5,7, dann ohne weitere Säure 4,6 CC.  $\frac{1}{10}$   $\text{S}_2\text{O}_2, \text{NaO}$ . Diese Form der Probe muss jede gute Methode vertragen. Die ersten 10 CC. Chlorkalklösung geben ziemlich dieselbe Zahl, die folgenden aber immer weniger. Es geht also etwas Unregelmässiges in der Zersetzung vor.

Ich hatte schon früher, in der 2. Aufl. des Titirbuches, bemerkt, dass wenn man dem Chlorkalk erst Jodkalium zusetzt und dann mit arsenignsaurem Natron ausmisst, dieselben Unregelmässigkeiten eintreten, wie bei dem unterschwefligsauren Natron. Die Ursache des Fehlers lag also in dem Zusatz von Jodkalium, und nicht im unterschwefligsauren Natron. Die ganze Methode beruht doch auf der Voraussetzung, dass das wirksame Chlor im Chlorkalk sich mit Jodkalium Zug um Zug umsetze und ein Aequivalent Jod frei mache. Dass das nicht der Fall ist, zeigt schon der Umstand, dass beim Zusatz von Jodkalium erst eine schwach gelbe Farbe, dann aber beim Zusatz der Salzsäure die tiefbraune Farbe der Jodlösung einstellt.

Nimmt man eine grössere Menge Chlorkalklösung und setzt das Jodkalium tropfenweise zu, so verschwindet die gelbe Farbe nach kurzer Zeit wieder, und man kann so eine ansehnliche Menge Jodkalium zusetzen, ehe die gelbe Farbe stehen bleibt. Erwärmt man nun in einem verschlossenen Glase, so verschwindet die gelbe Farbe noch mehrmal, und wenn man dies eine Zeit lang fortsetzt, so findet von Jodkalium überhaupt gar keine Ausscheidung von sichtbarem Jod mehr statt, sondern

die Flüssigkeit bleibt farblos. Es folgt daraus, dass in diesem Vorgange nicht nur das Kalium, wie es eigentlich sein soll, oxydirt wird, sondern auch das Jod. Wird nun Säure zugesetzt, so zersetzen sich allerdings die Säuren des Jods mit der Jodwasserstoffsäure, aber nicht regelmässig, wie die sehr ungleichen Zahlen beweisen.

Wirkt Chlorkalk auf arsenigsäures Natron in alkalischer Lösung, so ist kein anderer Körper zum Oxydiren vorhanden; als die arsenige Säure, und deshalb sind die Resultate constant, man mag mit viel oder wenig arbeiten.

Wenn Hr. Wagner bemerkt, dass eine verdünnte Lösung von chlorsaurem Kali mit Salzsäure kein Chlor entwickele, so ist das nur richtig, wenn kein Jodkalium vorhanden ist. Vermischt man Jodkalium, Stärke und Salzsäure, so bleibt die Flüssigkeit farblos; setzt man aber ein Körnchen chlorsaures Kali hinzu, so wird sie sogleich hellblau, nach kurzer Zeit tiefblau und endlich schwarz. Es findet also durch das Jodkalium eine Zersetzung des Chlorates statt. Ich habe eine mögliche Zersetzung eines Chlorates früher nur als eine Muthmaassung hingestellt, will aber jetzt nicht darauf bestehen, da die Unregelmässigkeiten grösser sind, als dass sie sich dadurch erklären liessen; auch ist die Anwesenheit von chlorsaurem Kalk im Chlorkalk weder bewiesen, noch wahrscheinlich. Dass sich aber Jodsäuren bilden, geht aus der Entfärbung der Flüssigkeit mit Bestimmtheit hervor. Eine solche aus Chlorkalk und Jodkalium erhaltene Flüssigkeit wurde mit Chlorkalium eingedampft und kalt gestellt. Es hatten sich lange Krystalle abgesetzt, welche mit reiner Salzsäure und Schwefelsäure sogleich Jod abschieden, also nicht aus Chlorsäure oder Jodsäure bestanden, sondern wahrscheinlich aus einer niedrigeren Säure des Jods, die man jodige Säure genannt hat.

Aus Allem geht hervor, dass die Methode ganz schwankende und unsichere Resultate gibt, und da wir eine sehr gute Bestimmung in dem Penot'schen Verfahren haben, so ist kein Grund vorhanden, dieselbe durch fernere Versuche zu retten. Die Giftigkeit des Arsens, welche Hr. Wagner hervorhebt, ist ohne Bedeutung in einem Laboratorium, denn Schwefelsäure, Salpetersäure, Kleeensäure, Baryt sind auch Gifte; dagegen wird dem Fabrikanten vielleicht eher der Umstand einleuchten, dass von Jodkalium das Pfund 5 bis 6 Thaler, von arseniger Säure der Centner nur 1  $\frac{1}{8}$  Thaler kostet. Bei der Besprechung dieses Gegenstandes in Bd. 4, S. 223 dieser Zeitschrift wird über Wagner's Methode nur referendo gesprochen, von anderen Methoden aber gute Resultate erwähnt.