$$x \,.\, 0{,}012688 + (A - x)\ 0{,}003546 = m,$$

$$\text{woraus } x = m - \frac{A \,.\, 0{,}003546}{0{,}009142}.$$

Die gewichtsanalytische indirecte Analyse durch Bestimmung des Gewichtes des Jods und des Niederschlags mit Silber kann in ähnlicher Weise, wie bei Brom angedeutet wurde, ausgeführt werden.

Neunundvierzigstes Capitel.

Unterchlorigsaure Salze.

(Chlorkalk, Labarraque'sche Flüssigkeit, *Eau de Javelle.*)

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Arsen.-Lös. = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Arsenlösung ist gleich
95) Bleichsalze als freies Chlor betracht.	Cl	35,46	0,3546 Grm.	0,003546 Gr.

Das wichtigste der Bleichsalze ist der Chlorkalk. Derselbe hat für sich die Formel Cl O + Ca O. Er wird bereitet, indem Chlorgas in Kalkhydrat hineingeleitet wird, bis keins mehr aufgenommen wird. Es entsteht dadurch 1 Atom Chlorcalcium und 1 Atom unterchlorigsaurer Kalk.

$$2\,\mathrm{Ca\,O} + 2\,\mathrm{Cl} = \mathrm{Ca\,O\ Cl\,O} + \mathrm{Ca\,Cl}.$$

Es kann also in der Wirklichkeit der Kalk niemals ohne 1 Atom Chlorcalcium vorkommen.

Die bleichende Wirkung des Chlorkalks ist gleich seinem Gehalt an unterchloriger Säure Cl O, und zwar wirkt das Chlor eben so stark wie der Sauerstoff, oder die bleichende Wirkung ist doppelt so gross als die des Chlors, welches in der unterchlorigen Säure enthalten ist.

Für die Technik ist es ganz gleichgültig, ob die Bleichkraft von diesem oder jenem Stoffe herkommt, und da wir einen conventionellen Ausdruck für die Stärke des Chlorkalks annehmen müssen, so ist es am zweckmässigsten, denselben auf den Gehalt an wirksamem oder freiem Chlor zu stellen. In der That ist aber auch diese Wirkung genau

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-135299-p0340-5 DFG

gleich jener Menge Chlor, welche bei der Bereitung des Chlorkalks in den Kalk hineingeleitet wurde, indem das eine Atom Chlor, welches mit dem Calcium zu dem ganz unwirksamen Chlorcalcium vereinigt ist, den Sauerstoff des Atoms Kalk auf das andere Atom Chlor übertragen hat. Es ist also die Wirkung von $Cl\,O = 2\,Cl$, welche zur Bereitung des Chlorkalks verwendet wurden. Wir haben also hierin ein Mittel, den höchsten möglichen Gehalt an wirksamem Chlor zu berechnen.

Der theoretische reine Chlorkalk würde, abgesehen von dem zum Löschen des Kalkes nöthigen Wasser, nach der Formel $Cl\,O + Ca\,O + Ca\,Cl$ zusammengesetzt sein und also das Atomgewicht $71{,}46 + 55{,}46 = 126{,}92$ haben und hierin wären 2 Atome wirksames Chlor oder 70,92 Chlor enthalten. Dies beträgt $\frac{70{,}92 \times 100}{126{,}92}$ oder 55,878 Procent.

Ein Chlorkalk, welcher also 55,878 Proc. wirksames Chlor enthält, wäre der absolut reine, und wir wollen an dieser Bezeichnungsweise festhalten, weil die Bestimmung des Chlorgehaltes eine directe Vergleichung mit der Labarraque'schen Flüssigkeit und der Javelle'schen Lauge zulässt, was nicht der Fall wäre, wenn wir den Gehalt an reinem unterchlorigsaurem Kalk als Norm annähmen.

Dieser beträgt $\frac{71{,}46 \times 100}{126{,}92}$ oder 56,3 Procent.

Der auffallend kleine Unterschied beider Zahlen erklärt sich dadurch, dass wir die unterchlorige Säure als 2 At. Chlor in Rechnung gebracht haben, während doch 1 At. Sauerstoff mit dem viel kleineren Atomgewicht darin enthalten ist.

Die Analyse der Bleichsalze mit arseniger Säure ist ungemein einfach und zuverlässig. Nachdem man die Flüssigkeit, wenn sie bereits in Lösung sind, abgemessen hat, lässt man Arseniklösung hinzu, bis das Betupfen eines Jodkaliumstärkepapiers keine blaue Flecken mehr erzeugt. Alsdann wird Stärkelösung zugesetzt und mit Jodlösung blau titrirt.

Bei Chlorkalklösung entsteht anfänglich ein Niederschlag, der aber durch ferneren Zusatz von Arseniklösung wieder verschwindet. Das Resultat ist ganz dasselbe, wenn man die Chlorkalklösung erst mit kohlensaurem Natron zersetzt und dadurch unterchlorigsaures Natron erzeugt. In der nun dauernd getrübten Flüssigkeit erkennt man die Stärkereaction mit der grössten Leichtigkeit.

Fester Chlorkalk bedarf einer besonderen Behandlung, um vollständig aufgeschlossen zu werden. Er bildet nämlich mit Wasser einen zähen Schlamm, von dem sich Theile sehr leicht aller Wirkung entziehen. Es muss also eine vollkommene Vertheilung des Chlorkalks vorausgehen.

Man bringt den gewogenen Chlorkalk in einen mit gutem Ausguss, der mit Talg bestrichen wird, versehenen Porzellanmörser, zerreibt ihn erst trocken, dann mit Wasser und schlämmt die aufgelockerten Theile in eine Mischflasche mit weitem Halse. Die am Boden des Mörsers

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-135299-p0341-1 DFG

bleibenden festen Theile werden zerrieben und abgeschlämmt, bis der Mörser ganz rein und leer ist. Man vollendet dann die Arbeit wie oben. Diese Flüssigkeit ist immer trübe, was aber die Erkennung der Jodreaction nicht verhindert.

Mit einer vorhandenen filtrirten Chlorkalklösung wurden die folgenden Versuche gemacht.

(Titre: 10 CC. arsen. Lösung = 26,4 CC. Jodlösung.)

1) 1 CC. Chlorkalklösung erhielt 14 CC. Arseniklösung und 12,2 CC. Jodlösung. Diese sind = 4,621 CC. Arseniklösung, und diese, von 14 CC. abgezogen, lassen 9,379 CC. Arseniklösung.

2) 1 CC. Chlorkalklösung, 10 CC. Arseniklösung und 1,6 CC. Jodlösung. Letztere sind = 0,606 CC. Arseniklösung, von 10 abgezogen, giebt 9,394 CC. Arseniklösung.

3) 2 CC. Chlorkalklösung, 20 CC. Arseniklösung und 3,6 CC. Jodlösung. Letztere sind = 1,363 CC. Arseniklösung, diese, von 20 CC. abgezogen, lassen 18,637 CC., also für 1 CC. 9,319 CC.

4) 3 CC. Chlorkalklösung, 29 CC. Arseniklösung, 2,6 CC. Jodlösung. Letztere = 0,984 CC. Arseniklösung, von 29 CC. abgezogen, lassen 28,016 CC., davon $^1/_3$ = 9,338 CC. Arseniklösung. Demnach enthielt 1 CC. der Chlorkalklösung:

1)	0,033258	Grm. freies Chlor
2)	0,033311	„ „ „
3)	0,033045	„ „ „
4)	0,033112	„ „ „
Mittel	0,03318	Grm. freies Chlor

oder 3,318 Proc. ohne Berücksichtigung des specifischen Gewichtes der Flüssigkeit.

Diese Zahlen zeigen, welche grosse Uebereinstimmung man bei so kleiner Menge, als 1 CC. ist, nach dieser Methode erhält.

5) 1 Grm. Chlorkalk wurde in einem Mörser mit wenig Wasser zerrieben und abgeschlämmt, bis alle Theile schwebten. Es wurden hinzugegeben 72 CC. arsenigsaures Natron und verbraucht 0,2 CC. Jodlösung (Titre: gleich stark wie die Arseniklösung, d. h. Volum gegen Volum); folglich blieben 71,8 CC. arsenigsaures Natron.

6) 1 Grm. desselben Chlorkalks ebenso behandelt bekam 72 CC. arsenigsaures Natron und darauf 0,4 CC. Jodlösung; also 71,6 arsenigsaures Natron.

Nr. 5 giebt 25,460 Procent.

Nr. 6 giebt 25,389 Proc. freies wirksames Chlor.

Diese Chlorkalkbestimmung hat vor den bisher üblichen grosse Vorzüge. Der Chlorkalk schäumt stark und beschmutzt die Büretten, so dass man sie immer mit Salzsäure reinigen muss. Bei den üblichen Verfahrungsweisen mit Eisenvitriol (siehe Otto's Lehrbuch und Bolley's technische Untersuchungen, sowie Penot's Verfahren) kommt die

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-135299-p0342-7 DFG

Chlorkalklösung in die Bürette, und man kann häufig kaum sagen, wo die Oberfläche der Flüssigkeit steht. Chlorwasser muss in die Bürette eingegossen werden, was an sich wegen Gasverlustes ganz unzulässig ist. Bei dem hier empfohlenen Verfahren kommt die zu untersuchende Substanz niemals in die Bürette, sondern nur die Messflüssigkeit, welche klar und rein ist. Sie kann bei wiederholten Analysen immer darin bleiben, während nach dem älteren Verfahren die Bürette nach jeder Analyse gereinigt werden muss.

Die Labarraque'sche Flüssigkeit kann ohne Zusatz von kohlensaurem Natron bestimmt werden.

Die Zusammensetzung der unterchlorigen Säure selbst kann ebenfalls nach diesem Verfahren bestimmt werden. Da man dieselbe nicht wägen kann, so leitet man eine unbestimmte Menge unterchlorigsaures Gas in eine gemessene Menge Arseniklösung hinein. Die unterchlorige Säure wird am leichtesten entwickelt, wenn man eine verdünnte ganz reine Salpetersäure in eine überschüssige Menge einer Chlorkalklösung unter beständigem Umschütteln aus einer feinen Spitze einer Glasröhre fliessen lässt und durch eine sehr gelinde Erwärmung im Wasserbade die Entwickelung des Gases bewirkt. Dasselbe wird von dem arsenigsauren Natron absorbirt, welches im Ueberschuss vorhanden ist. Man ergänzt die Flüssigkeit mit destillirtem Wasser bis zu 300 CC. Davon sticht man 100 CC. mit der Pipette heraus, und bestimmt die überschüssige arsenige Säure mit Jodlösung in bekannter Weise. Man erhält dadurch den oxydirenden Werth der Verbindung in Chlor ausgedrückt. Wie erwähnt wurde, ist in dieser Verbindung der Sauerstoff dem Chlor an Wirkung ganz gleich.

Die zweiten 100 CC. übersättigt man mit Salpetersäure und misst den Chlorgehalt durch Zehend-Silberlösung. Man erhält so den wirklichen Chlorgehalt aus der Menge des zur Fällung verbrauchten Silbers. Auch kann man das Chlorsilber in bekannter Art auswaschen und wägen.

Es zeigt sich nun, dass der mit Silber bestimmte Chlorgehalt nur halb so gross ist, als der chlorometrisch bestimmte.

In gleicher Art können die übrigen Sauerstoffverbindungen des Chlors analysirt werden. Es ist nur die eine Bedingung zu leisten, dass die Verbindungen rein seien und kein beigemischtes Chlor enthalten. Die chlorige Säure, $Cl\,O_3$, wird in der Art dargestellt, dass man ein Gemenge von 15 Theilen feingeriebener arseniger Säure und 20 Thln. gepulverten chlorsauren Kalis, mit Wasser zu einem flüssigen Teige angemacht, mit einem Gemische aus 60 Thln. Salpetersäure von 1,33 specif. Gewicht und 20 Thln. Wasser übergiesst, das Gemenge in einem Kolben von 300 bis 400 CC. Capacität anmacht, welcher damit bis zum Halse angefüllt werden muss, und ein Gasrohr damit in Verbindung bringt. Die Entwickelung beginnt bei 20° R. (25° Cent.) und es darf die Erwärmung im Wasserbade zu 36 bis 40° R. (45 bis 50° Cent.), aber nicht höher gesteigert werden. Die Operation ist beendigt, wenn das

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-135299-p0343-3 DFG

Gemenge im Kolben sich entfärbt. Die anzuwendende Salpetersäure muss frei von Salzsäure und Schwefelsäure sein, welche heftige Erschütterungen des Apparates veranlassen. Man erhält den chlorometrischen Werth durch die Oxydation der arsenigen Säure und den Chlorgehalt durch Bestimmung mit Silber.

Wenn die Chlorsäure noch einer Bestimmung bedürfte, so könnte es ebenfalls nach dieser Methode geschehen. Eine Portion chlorsaures Kali mit starker Salzsäure durch Kochen zersetzt, giebt den Chlorgehalt und Sauerstoffgehalt chlorometrisch als Chlor gemessen. Zersetzt man eine gleich grosse Menge chlorsaures Kali durch vorsichtiges Glühen und bestimmt den zurückbleibenden Chlorgehalt mit Silber, so erhält man den wirklichen Gehalt an Chlor. Derselbe ist nur der sechste Theil von dem chlorometrisch gemessenen.

Funfzigstes Capitel.

Chlorsäure.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Arsen.-Lös. = 1 Prc. Substanz.	1 CC Arsenlösung ist gleich
99) $\frac{1}{6}$ Atom Chlorsäure	$\frac{ClO_5}{6}$	12,577	0,1258 Grm.	0,0012577 Gr.
100) $\frac{1}{6}$ At. chlorsaures Kali. . . .	$\frac{ClO_5 + KO}{6}$	20,428	0,2043 „	0,0020428 „

Chlorsäure wird durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure vollständig zersetzt und es entstehen aus 1 At. Chlorsäure immer 6 Atom Chlor:

$$ClO_5 + 5\,ClH = 6\,Cl + 5\,HO.$$

Ob sich hier Zwischenstufen von unterchloriger oder chloriger Säure zuerst bildet, ist für das Endresultat ganz gleichgültig. Es könnten mit ungleichen Mengen Salzsäure sich die folgenden Zersetzungen bilden:

$$\left.\begin{matrix} ClO_5 \\ ClH \end{matrix}\right\} \begin{matrix} ClO \\ ClO_3 \\ HO \end{matrix} \qquad \left.\begin{matrix} ClO_5 \\ 2\,ClH \end{matrix}\right\} \begin{matrix} 3\,ClO \\ 2\,HO \end{matrix} \qquad \left.\begin{matrix} ClO_5 \\ 3\,ClH \end{matrix}\right\} \begin{matrix} 2\,ClO \\ 2\,Cl \\ 3\,HO \end{matrix}$$

$$\left.\begin{matrix} ClO_5 \\ 4\,ClH \end{matrix}\right\} \begin{matrix} ClO \\ 4\,Cl \\ 4\,HO \end{matrix} \qquad \left.\begin{matrix} ClO_5 \\ 5\,ClH \end{matrix}\right\} \begin{matrix} 6\,Cl \\ 5\,HO \end{matrix}$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-135299-p0344-9 DFG