

bereits mit Schwefelsäure zu einem neutralen Salz verbundenes Eisenoxydul unter diesen Umständen die Schwefelsäure zersetzt und sich dabei in eine schwächere Base in Eisenoxyd umwandelt.“

Die Notwendigkeit, trockene Gase durch den Eisenoxydkontakt (wie er heute vom Verein chemischer Fabriken in Mannheim verwendet wird) zu leiten, ist somit durch die eben zitierte Arbeit und die Arbeit Wöhler's genau gekennzeichnet, denn zersetzt sich hydratisiertes SO_3 schon beim Kochen mit Eisensalzen, so wird diese Erscheinung bei den höheren Temperaturen des Umsetzungskontaktes noch viel stärker eintreten. Daß aber dort primär das Eisenoxyd durch die schwefligsauren Gase intermediär zu Eisenoxydul oder Eisenoxydoxydul reduziert wird, bedarf wohl kaum einer weiteren Erörterung.

Über die Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf Kaliumchlorat bei Gegenwart von Kaliumjodid bzw. -bromid und die quantitative Bestimmung von Chlorat.

Mitteilung aus dem chemisch-technologischen Laboratorium der deutschen Technischen Hochschule zu Brünn.

Von HUGO DITZ.

(Eingeg. d. 13./6. 1905.)

Gelegentlich meiner Arbeiten über die Bildung und Zusammensetzung des Chlorkalks¹⁾ ergab sich für mich die Notwendigkeit, über eine rasch und bequem durchführbare Methode zur Bestimmung von Chlorat, speziell in durch Einwirkung von Wärme mehr oder weniger zersetztem Chlorkalk zu verfügen. Da die aus der Literatur bekannten Methoden zur Bestimmung von Chlorat speziell bei gleichzeitigem Vorhandensein von Hypochlorit, wie in der nachstehend genannten Arbeit genauer dargelegt wird, teilweise mit gewissen Fehlerquellen behaftet, teilweise bei ihrer Durchführung mit gewissen Unbequemlichkeiten verbunden waren, ging ich daran, gemeinschaftlich mit H. Knöpfelmacher²⁾ eine neue Methode auszuarbeiten. Wir stellten uns zunächst die Aufgabe, zu ermitteln, ob und unter welchen Umständen die Zersetzung des Chlorats mittels Kaliumjodid und Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ verläuft. Da wir nach Durchführung einer großen Reihe von Versuchen, auf welche ich später noch zurückkomme, sahen, daß die Benutzung dieser Reaktion zur Bestimmung von Chlorat wegen der hierbei auftretenden Nebenreaktionen, wenn überhaupt, so doch nur mit Einhaltung verschiedener, die Methode zu sehr komplizierenden Verhält-

nisse benutzt werden könnte, bestraten wir einen anderen Weg, der uns zum gewünschten Ziele führte. Wir verwendeten dabei statt Jodkalium Bromkalium und Salzsäure zur Reduktion, von dem Gedanken ausgehend, daß zum Unterschiede von der Jodwasserstoffsäure die Bromwasserstoffsäure in wässriger Lösung durch freien Sauerstoff ebenso wenig wie Chlorwasserstoff oxydiert wird, demnach die bei Verwendung von Jodkalium eintretenden Nebenreaktionen vermieden werden. Nach vollendeter Reaktion und der nötigen Verdünnung mit Wasser ließen wir das freigewordene Brom aus Jodkalium die äquivalente Menge Jod ausscheiden und bestimmten dieses durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Das Verfahren wird in einem aus Glas gefertigten Apparat durchgeführt, bei welchem die beim Eintritt von Flüssigkeiten durch den Tropftrichter mit der austretenden Luft entweichenden Bromdämpfe in einem angeschmolzenen Absorptionsgefäß durch Jodkaliumlösung unter Abscheidung von Jod absorbiert werden. Schon damals stellten wir fest, daß der vollständige Reaktionsverlauf schon nach kürzerer Zeit als in einer Stunde stattfindet, blieben aber zunächst um eventuelle Konzentrationsverschiedenheiten, wie sie sich bei Anwendung der Methode immerhin ergeben können, Rechnung zu tragen, zunächst bei der Einwirkungszeit von einer Stunde. Das Verfahren erwies sich als anwendbar, um Chlorat als solches und in Gemischen mit Hypochlorit quantitativ zu bestimmen, und wurde in der angegebenen Form auch von Lunge²⁾ für die Untersuchung von elektrolytischen Bleichlaugen angegeben.

Bei weiterem Studium des Reaktionsverlaufs gelang es mir später³⁾ das Verfahren durch Herabsetzung der Reaktionsdauer noch zu vereinfachen, und ich empfahl dasselbe mit einer teilweise abgeänderten Form des Apparats sowohl zur Bestimmung des Chlorats in den elektrolytischen Bleichlaugen als auch in den Laugen aus den Absorptionsgefäßen bei der Darstellung des Kaliumchlorats. Das so modifizierte Verfahren wird in der Weise durchgeführt, daß 25 ccm der Chloratlauge (enthaltend ca. 0,1 g Chlorat, berechnet auf KClO_3) mit 10 ccm einer 10%igen Bromkaliumlösung in die Flasche des Apparats gebracht und, nachdem das Absorptionsgefäß bis zu $\frac{2}{3}$ der Höhe mit 5%iger Jodkaliumlösung beschickt worden war, die notwendige Salzsäuremenge (50 ccm) zufließen gelassen wird. Das Absorptionsgefäß wird nun mit dem Glasstöpsel verschlossen, und nach 5 Minuten langem Stehenlassen werden durch den Tropftrichter 500—600 ccm destilliertes Wasser und hierauf ca. 20 ccm der 5%igen Jodkaliumlösung mit mäßiger Geschwindigkeit zulaufen gelassen. Es wird kräftig umgeschüttelt, der Inhalt des Absorptionsgefäßes in die Flasche gedrückt, ersteres nachgewaschen, der Aufsatz nach sorgfältigem Abspülen durch den Glasstöpsel ersetzt

¹⁾ H. Ditz, Chem.-Ztg. **22**, 7 (1898); diese Z. **14**, 3, 25, 49, 105 (1901); **15**, 749 (1902).

²⁾ H. Ditz und H. Knöpfelmacher, diese Z. **12**, 1195, 1217 (1899); Lunge, Taschenbuch für Sodafabrikation, 3. Aufl. 1900, S. 216; Classen-Cloeren, Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie **2**, 370—372 (1903).

³⁾ H. Ditz, Chem.-Ztg. **25**, 727 (1901); Classen-Cloeren, Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie, S. 372—373; Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 2. Aufl. **1**, 519—520 (1904).

und das ausgeschiedene Jod mittels $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bestimmt.

Die durchgeführten Untersuchungen über das Verhalten von Chlorat auf die Halogenide bei Gegenwart von Salzsäure veranlaßten mich, gemeinschaftlich mit B. M. Margosches die Einwirkung der Halogenate im allgemeinen auf die Halogenide zu studieren, und wir veröffentlichten die Resultate dieser Untersuchungen zunächst in dieser Zeitschrift⁴⁾ unter dem Titel: „Über den Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration bei der Einwirkung der Halogenate, speziell des Jodats auf die Halogenide“. Bezüglich des Verhaltens von Chlorat gegenüber den drei Halogeniden haben wir teilweise auf die in den früheren Arbeiten veröffentlichten Versuche über den quantitativen Verlauf der Reaktion unter bestimmten Umständen bei der Einwirkung von Salzsäure auf Chlorat bei Gegenwart von Jodkalium bzw. Bromkalium hingewiesen, außerdem aber eine Reihe von neu durchgeführten Versuchen bei Verwendung von Bromkalium und Salzsäure bzw. Salzsäure allein als Reduktionsmittel bei wechselnden Säuremengen und verschiedener Einwirkungsdauer angegeben. Am Schlusse dieser Arbeit haben wir uns die genaue Feststellung des Reaktionsverlaufes bei der Einwirkung von Bromat und Chlorat auf die Halogenide mit Berücksichtigung der verschiedenen in Betracht kommenden Faktoren, die Vervollständigung der durchgeführten Untersuchung über die Einwirkung von Jodat auf die Halogenide, sowie die aus der Untersuchung sich ergebenden analytischen Anwendungen vorbehalten.

In Fortsetzung dieser Untersuchungen gelangten wir dazu in einer folgenden Arbeit, betitelt: „Zur Titerstellung in der Jodometrie“⁵⁾, das Kaliumchlorat als Urtitersubstanz zur Stellung von Thiosulfatlösungen zu empfehlen. Da das Kaliumchlorat nämlich, wie wir dies in dieser Abhandlung näher ausführen, schon bei der technischen Darstellung in sehr großer Reinheit erhalten wird, ferner eine beim Aufbewahren sehr beständige, an der Luft unverändert bleibende, nicht hygroskopische Substanz darstellt, und die Reaktion, wie bereits von mir früher festgestellt war, bei der Reduktion mit Bromkalium und Salzsäure unter bestimmten Umständen quantitativ verläuft, entspricht das Kaliumchlorat allen Anforderungen, die man an eine brauchbare Urtitersubstanz stellen kann. Die Durchführung der Titerstellung mit Verwendung von Kaliumchlorat und die Genauigkeit derselben im Vergleich zu einigen anderen für diesen Zweck bisher vorgeschlagenen Titersubstanzen sind in der genannten Arbeit angegeben. Im Laufe der letzten Jahre konnten wir uns sowohl bei unseren Arbeiten als auch bei der Durchführung des Verfahrens für die Titerstellung von Thiosulfatlösungen durch die Praktikanten des oben genannten Laboratoriums von der Brauchbarkeit und Zuverlässigkeit des Verfahrens wiederholt überzeugen.

Die weitergeführten Untersuchungen des Re-

aktionsverlaufes bei der Einwirkung des Jodats auf die Halogenide führte uns zu einer neuen Methode der Bestimmung von Jodiden neben Bromiden und Chloriden⁶⁾, auf welche hier nur der Vollständigkeit halber verwiesen sei.

Vor einiger Zeit erschien in dieser Zeitschrift eine Abhandlung von A. Kolb und E. Davidson⁷⁾ betitelt: „Über die Einwirkung von Salzsäure auf Kaliumchlorat“. Die von den genannten Autoren in ihrer Arbeit mitgeteilten Versuchsergebnisse veranlassen mich nun, dieselben mit den teilweise in gleicher Richtung sich bewegenden, von mir in den genannten Arbeiten mitgeteilten Untersuchungen in Vergleich zu ziehen. Bezüglich meiner Untersuchungen bemerken Kolb und Davidson in ihrer Arbeit nur folgendes: „Wir suchten nun die Bedingungen festzustellen, die zur Erreichung eines Endzustandes für die Reaktion zwischen Chlorat und Salzsäure im Sinne der Gleichung: $\text{HClO}_3 + 5\text{HCl} = 6\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$ bei gewöhnlicher Temperatur am günstigsten sind, so daß auf diesem Wege eine quantitative Bestimmung der Chlorate unter Umgehung der immerhin lästigen Destillation ermöglicht würde. Versuche in dieser Richtung sind von Ditz und Knöpfelmacher bereits angestellt worden und haben ergeben, daß die fragliche Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur zwar in Gegenwart eines sehr großen Überschusses von konz. Salzsäure ein Ende erreicht, aber bei schwankenden Resultaten ist die ausgeschiedene Menge von freiem Jod größer als dem angewendeten Chlorat entspricht. Die genannten Autoren lassen deshalb das Chlorat-Salzsäuregemisch zunächst auf Kaliumbromid einwirken, und geben erst nach beendeter Reaktion Kaliumjodid zu, um dann mit Thiosulfat zu titrieren. Wir haben indessen einerseits die Reaktion zwischen Salzsäure und Kaliumchlorat in Gegenwart von Kaliumjodid und anderen Jodiden näher geprüft, sowie andererseits untersucht, ob gewisse Sauerstoffüberträger die Reaktion beeinflussen“.

Kolb und Davidson fanden nun bei ihren Versuchen mit Kaliumchlorat, Salzsäure und Jodkalium, daß die Reaktion sowohl durch eine Vermehrung an Salzsäure wie auch an Jodkalium sehr beschleunigt wird, und die Jodabscheidung sogar über die theoretische Menge erhöht wird, daß bei weniger Salzsäure aber längerer Reaktionsdauer ebenfalls zu viel Jod abgeschieden wird, und daß eine der Salzsäure entgegengesetzte Wirkung das Wasser ausübt. Es stimmt dies im wesentlichen mit den von mir und Knöpfelmacher seinerzeit gemachten Beobachtungen überein, nach welchen die Menge des ausgeschiedenen Jods sich in erster Linie „von der Menge und Konzentration der Säure und der Dauer der Einwirkung“ abhängig erwies. Den hierbei von uns beobachteten Mehrverbrauch an Thiosulfat zur Titration des ausgeschiedenen Jods gegenüber der theoretischen Menge führten wir auf eine statt-

⁴⁾ H. Ditz und B. M. Margosches, diese Z. **14**, 1082 (1901).

⁵⁾ H. Ditz und B. M. Margosches, diese Z. **16**, 317 (1903).

⁶⁾ H. Ditz und B. M. Margosches, Chem.-Ztg. **28**, 271 (1904); Ref. diese Z. **17**, 1726 (1904); Chem.-Ztg. **28**, 1191 (1904).

⁷⁾ A. Kolb und E. Davidson, diese Z. **17**, 1883 (1904).

findende Nebenreaktion zurück. Bezüglich dieser, bestehend in bei der Einwirkung von Salzsäure auf Jodkalium allein schon beobachteten Jodausscheidung bemerkten wir nun, daß das plötzliche Eintreten einer Gelbfärbung von ausgeschiedenem Jod die Annahme, daß der Luftsauerstoff bzw. der in der Flüssigkeit gelöste Sauerstoff die Oxydation bewirkt, nicht ganz wahrscheinlich macht, ließen aber diese Frage offen. Kolb und Davidson stellten fest, daß die Reaktion zwischen Salzsäure und Jodkalium durch die Gegenwart von freiem Jod sehr beeinflußt wird, und beobachteten bei vorherigem Zusatz einer bestimmten Menge $1/10$ -n. Jodlösung zu dem Gemisch von konz. HCl, KClO_3 und KJ unter sonst gleichen Verhältnissen eine Zunahme des ausgeschiedenen Jods in gleichen Zeiträumen. Dieselbe Beobachtung wurde von uns seinerzeit bei der Durchführung gleicher Versuche gemacht. Wir hatten diese Versuche durchgeführt, um zu sehen, ob vielleicht die Reaktion zwischen konz. Salzsäure und Jodkalium (im Falle nicht der gelöste Sauerstoff dabei eine Rolle spielen würde) bis zu einem Gleichgewichtszustande vor sich geht und in diesem Falle vielleicht durch einen vorherigen Zusatz von Jod zurückgedrängt wird. Die dort angegebenen Versuche ergaben aber das Resultat, daß im Gegenteil bei Gegenwart von Jod eine Vermehrung der ausgeschiedenen Jodmenge durch die Einwirkung von Salzsäure auf Jodkalium stattfand.

Da es mir damals hauptsächlich nur um die möglichst baldige Ausarbeitung einer raschen und bequemen Methode zur Bestimmung von Chlorat zu tun war, setzten wir diese Untersuchung nicht weiter fort, da wir sahen, daß die Benutzung dieser Reaktion zur Bestimmung von Chlorat wegen der hierbei auftretenden Nebenreaktionen, wenn überhaupt, so doch nur mit Einhaltung verschiedener, die Methode zu sehr komplizierenden Verhältnisse benutzt werden könnte, welche Vermutung auch durch die Untersuchungen von Kolb und Davidson Bestätigung fand. Diese Forscher haben nun die von mir und Knöpfelmacher seinerzeit begonnene, aber nicht abgeschlossene Untersuchung weiter fortgeführt und den Nachweis erbracht, daß es tatsächlich der atmosphärische bzw. der gelöste Sauerstoff ist, welcher die eintretende Reaktion verursacht, und daß man durch Ausschaltung der Wirkung des Luftsauerstoffs sowie des gelösten Sauerstoffs die Nebenreaktion vollständig vermeiden kann. Die von denselben festgestellten Bedingungen, unter denen sich die quantitative Bestimmung des Chlorats leicht bei gewöhnlicher Temperatur ausführen läßt, entsprechen prinzipiell den von uns für unsere Methode angegebenen Bedingungen, nur daß wir, um die von uns beobachtete Nebenreaktion bei der Einwirkung von konz. Salzsäure auf Jodkalium zu umgehen, zunächst das Gemisch von Chlorat und Salzsäure auf Bromkalium zur Einwirkung bringen. Kolb und Davidson lösen eine gewogene Menge Kaliumchlorat mit sauerstofffreiem Wasser in einer mit Kohlensäure gefüllten Flasche, versetzen nach Zusatz von 2 g Jodkalium mit luftfreier Salzsäure und titrieren in diesem unter Lichtabschluß gehaltenen Gemische nach einer

Stunde und nach Verdünnung mit ausgekochtem, CO_2 -haltigem Wasser auf 300 ccm das freie Jod. Die Reaktionsdauer läßt sich unter den genannten Konzentrationsbedingungen auf 5 Minuten reduzieren, doch wird es nach den genannten Autoren ratsam sein, die Reaktionsdauer nur auf 15 Minuten zu reduzieren.

Ich habe schon früher erwähnt, daß ich die in der ersten Abhandlung angegebene Reaktionsdauer von einer Stunde bei Durchführung meiner Methode bei der späteren Untersuchung auf 5 Minuten herabsetzen konnte, indem der Reaktionsverlauf bei Einhaltung der angegebenen Verhältnisse praktisch ein momentaner ist. Auch schon aus den in der ersten Arbeit angegebenen Versuchen mit Jodkalium und konz. Salzsäure bei einer Einwirkungsdauer von 5–10 Minuten ist zu ersehen, daß schon in dieser Zeit die Reaktion vollständig verläuft. Diesbezüglich bilden auch die Versuchsergebnisse von Kolb und Davidson im wesentlichen eine Bestätigung meiner sowie der von mir und Knöpfelmacher durchgeführten Untersuchungen. Bei den von mir für die Durchführung der Methode angegebenen Konzentrationsbedingungen ist eine Reaktionsdauer von 5 Minuten völlig ausreichend.

Was die Anwendung der von Kolb und Davidson empfohlenen Arbeitsweise zur Bestimmung des Chlorats anbelangt, so dürften dieselben die sich auf ihre Untersuchung gründende Methode zur Chloratbestimmung kaum für die Zwecke der Technik im Auge haben, da das Arbeiten mit einer sauerstofffreien Atmosphäre und die Verwendung sauerstofffreier Flüssigkeiten die Methode in der Durchführung naturgemäß kompliziert und mit einem größeren Zeitaufwande verbunden ist. So interessant daher der von Kolb und Davidson gebrachte Nachweis, daß nur der atmosphärische bzw. der gelöste Sauerstoff die beobachtete Nebenreaktion bedingt, in theoretischer Hinsicht ist, so hat doch die bei Einhaltung der für die Verhinderung der Nebenreaktion erforderlichen Arbeitsbedingungen resultierende Methode aus den angegebenen Gründen keinerlei praktische Vorteile zur Bestimmung von Chlorat, speziell vor meiner Methode. Das eine vielleicht in Betracht kommende Moment, daß man bei der Arbeitsweise von Kolb und Davidson von dem von mir für die Durchführung meiner Methode angegebenen Apparat unabhängig ist, wird, wie ich denke, mehr als aufgewogen durch die sonst in mehrfacher Hinsicht raschere und bequemere Ausführung der von mir vorgeschlagenen Methode.

Kolb und Davidson betiteln ihre Arbeit: „Über die Einwirkung von Salzsäure auf Kaliumchlorat“. Ganz abgesehen davon, daß sie eigentlich nicht die Reaktion zwischen Kaliumchlorat und Salzsäure, sondern die zwischen Kaliumchlorat, Salzsäure und Jodkalium in Untersuchung zogen, darf auch nicht übersehen werden, daß die Einwirkung von Salzsäure auf Kaliumchlorat allein besonders hinsichtlich der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit in anderer Weise verläuft als die Reaktion bei Gegenwart von Jodkalium oder Bromkalium. Wurden z. B., wie in einer früheren Arbeit angegeben wurde, 25 ccm einer Kaliumchloratlösung mit 10 ccm

10%iger Kaliumbromidlösung und 20 ccm konz. Salzsäure versetzt, so betrug bei einer Einwirkungszeit von 5 Minuten nach vorgenommener Verdünnung und Umsetzung mit Jodkalium der Verbrauch an $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat 24,3 ccm. — Wurden zu 25 ccm der gleichen Chloratlösung 10 ccm Wasser (ohne Bromid) und 20 ccm konz. Salzsäure zugesetzt, so wurden bei 5 Minuten langer Einwirkung nach vorgenommener Verdünnung und Umsetzung mit Jodkalium nur 10,4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat verbraucht. Die Reduktion des Chlorats durch Bromid und Salzsäure verläuft also unter sonst gleichen Umständen bedeutend rascher als durch Salzsäure allein, entsprechend der geringeren Ionisierungstendenz des Broms.

Ich habe im vorstehenden die interessanten Untersuchungen von Kolb und Davidson nur so weit in Besprechung gezogen, als sie mit den von mir und meinen Mitarbeitern seinerzeit durchgeführten Versuchen in einem gewissen Zusammenhange stehen. Den von den beiden Forschern in Aussicht genommenen Studien über den inneren Verlauf der Reaktion will ich nicht vorgreifen.

Nachschrift.

Nach Einsendung des Manuskripts teilte mir die Redaktion mit, daß inzwischen eine zweite Arbeit von E. Davidson⁸⁾ eingelaufen ist, und stellte mir einen Bürstenabzug derselben zur Verfügung, so daß es mir möglich ist, auch diese Arbeit gleich anschließend kurz in Besprechung zu ziehen.

Davidson stellte sich in dieser Arbeit die Aufgabe, bei normalem Reaktionsverlauf die Zersetzung des Chlorats durch Salzsäure zu studieren, und bemerkt in der Einleitung folgendes: „Eine aufklärende Arbeit liegt hierüber bis jetzt nicht vor. Die Versuche scheiterten wohl daran, daß bisher die Ursache des unregelmäßigen Verlaufs der Reaktion nicht genügend berücksichtigt wurde. So kommen Ditz und Margosches in ihrer Arbeit: „Über den Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration bei der Einwirkung der Halogenate auf die Halogenide“, speziell beim Chlorat nicht zu Resultaten, die einen Einblick in den Reaktionsverlauf gestatten“. Am Schlusse der Abhandlung faßt Davidson die Resultate seiner Arbeit in 6 Punkten zusammen und bemerkt anschließend folgendes: „In kurzen Worten wird sich schließlich der ganze Verlauf der Reaktion, die sich bei der Zersetzung des KClO_3 durch HCl abspielt, durch folgende Darstellung ausdrücken lassen. Das in der wässrigen Lösung bestehende Gleichgewicht $\text{HClO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}_3^-$ wird durch die Wasserstoffionenkonzentration der zugesetzten HCl nach der linken Seite der Gleichung verschoben, wodurch alsdann die nicht dissoziierte HClO_3 einen Zerfall erleidet. Infolge davon wird nun das Gleichgewicht gestört und eine stetige Nachbildung der nichtdissoziierten Säure bis zur vollständigen Zersetzung der Chlorsäure hervorgerufen. Dieser Anschauung entspricht auch die energische Zersetzung

des KClO_3 in fester Form, im Vergleich zu der trägen Wirkungsweise in wässriger Lösung, in der sich das Anion ClO_3^- vorfindet“.

In der von Davidson zitierten Arbeit von mir und Margosches⁹⁾, bemerkten wir in der Fußnote 22 folgendes: „Die Reaktion zwischen Chlorat und überschüssigem Bromid (bei gewöhnlicher Temperatur) verläuft also bei steigendem Zusatz von konz. Salzsäure rascher und vollständiger und ist bei genügendem Salzsäureüberschuß nach den in der früheren Mitteilung angegebenen Versuchen quantitativ. Ohne den noch durchzuführenden weiteren Untersuchungen vorzugreifen zu wollen, glauben wir schon jetzt, mit allem Vorbehalte eine theoretische Erklärung hierfür geben zu können. Während der Oxydationsverlauf bei der Einwirkung von Jodat und auch von Bromat auf die Halogenide sich hauptsächlich als von der Ionisierungstendenz der Halogene und der Wasserstoffionenkonzentration abhängig erweist, kommt beim Chlorat die Massenwirkung der zugesetzten Salzsäure noch in anderer Hinsicht als bloß betreffs der Wasserstoffionenkonzentration in Betracht. Unserer Ansicht nach ist es als wahrscheinlich anzunehmen, daß durch den Zusatz von größeren Mengen konz. Salzsäure die Dissoziation der im Verhältnis zu der letzteren schwächeren Chlorsäure zurückgedrängt, und daß die undissoziierte Chlorsäure nun die Oxydation herbeiführt. Wird eine genügende Menge konz. Salzsäure zugesetzt, so ist, wie an anderer Stelle mitgeteilte Versuche (Chem.-Ztg. 1901, 727) ergaben, der quantitative Verlauf ein momentaner, was damit erklärt werden könnte, daß die Chlorsäure dann zum großen Teile im undissoziierten Zustande vorhanden ist. Daß sich, die Richtigkeit dieser Ansicht vorausgesetzt, leicht weitere Schlußfolgerungen über das Wesen der hier je nach den Versuchsbedingungen wechselnden Reaktionsgeschwindigkeit ziehen ließen, wollen wir hier nur angedeutet haben“.

Vergleicht man diese von uns gegebene Erklärung über den Reaktionsverlauf mit der angeführten Darstellung von Davidson, so wird man wohl darüber nicht im Zweifel sein, daß das Endresultat der Arbeit von Davidson die von uns vor fast vier Jahren auf Grund unserer Versuche gegebenen Ansicht über den Reaktionsverlauf prinzipiell vollständig bestätigt. Daß Davidson in seiner Arbeit nur die nach Obigem wohl nicht ganz zutreffende Bemerkung macht, daß wir speziell beim Chlorat nicht zu Resultaten kommen, die einen Einblick in den Reaktionsverlauf gestatten, könnte eventuell dadurch erklärlich erscheinen, daß er vielleicht diese Fußnote übersehen hätte. Nun haben wir aber in einer späteren, in der Einleitung auch erwähnten Arbeit¹⁰⁾ unsere diesbezügliche Ansicht nochmals ausführlich dargelegt. Wir bemerken dort wörtlich folgendes: „Während Jodat- und

⁹⁾ H. Ditz und B. M. Margosches, diese Z. **14**, 1090 (1901).

¹⁰⁾ H. Ditz und B. M. Margosches, diese Z. **16**, 321 (1903).

⁸⁾ Inzwischen erschienen in dieser Z. **18**, 1047 (1905).

Bromationen bei Gegenwart von Halogenionen und Wasserstoffionen, je nach der Konzentration der letzteren verschieden rasch und vollständig reduziert werden, wird das Ion ClO_3^- unter gleichen Umständen überhaupt nicht reduziert. Erst bei Zusatz von konz. Salzsäure, welche nach unserer Annahme die Chlorsäure in ihrer Dissoziation stark zurückdrängt, tritt die Reduktion ein und verläuft bei großem Überschusse an konz. Salzsäure, also im Falle die Chlorsäure zum großen Teile im undissoziierten Zustande vorhanden ist, momentan und vollständig. Es ist also nach unserer Annahme die undissoziierte Chlorsäure, welche durch die Halogenide reduziert wird. Eine nähere Begründung dieser Anschauung an der Hand weiterer experimenteller Daten, sowie einige Folgerungen hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit bei diesem Reduktionsvorgange sollen an anderer Stelle erörtert werden¹. Diese von uns in Aussicht genommene nähere Begründung unserer Ansicht hat nun Davidson durch seine Untersuchung erbracht. Auf einige Details der Arbeit von Davidson und einige seiner Schlußfolgerungen, hinsichtlich welcher ich teilweise etwas abweichender Meinung bin, dürfte ich gelegentlich noch zurückkommen.

Zweck der vorstehenden Ausführungen ist, die Priorität für mich und meine Mitarbeiter hinsichtlich folgender Punkte zu wahren: Wir haben zuerst gezeigt,

1. daß man bei gewöhnlicher Temperatur Chlorat durch überschüssige konz. Salzsäure bei Gegenwart von Kaliumjodid bzw. -bromid vollständig reduzieren kann;

2. daß bei der Einwirkung von konz. Salzsäure auf Kaliumchlorat und Jodkalium unter gewöhnlichen Umständen eine Nebenreaktion stattfindet, welche den quantitativen Verlauf der Reaktion verhindert;

3. daß man eine quantitative Reduktion des Chlorats bei gewöhnlicher Temperatur erzielt, wenn man neben konz. Salzsäure Bromid zusetzt, nach erfolgter Reduktion und entsprechender Verdünnung Jodkalium zufügt und das freigewordene Jod mit Thiosulfat bestimmt.

4. daß sich auf diese Reaktion eine sehr genaue, rasch ausführbare und bequeme Methode zur Bestimmung des Chlorats, speziell auch für die Zwecke der Technik gründen läßt, welche gestattet, das Chlorat sowohl in den Laugen aus den Absorptionsgefäßen bei der Darstellung des Kaliumchlorats als auch neben Hypochlorit in den elektrolytischen Bleichlaugen zu bestimmen, und welche andererseits es ermöglicht, das Chlorat als Ur-titersubstanz für die Jodometrie zu verwenden. — Endlich haben

5. ich und Margosches zuerst die Ansicht ausgesprochen, daß die Reaktion zwischen Chlorat und Salzsäure und dem zugesetzten Halogenide in der Weise verläuft, daß durch die zugesetzte konz. Salzsäure die Dissoziation der Chlorsäure zurückgedrängt wird, und daß die gebildete, undissoziierte Chlorsäure dann erst Reduktion erfährt.

Zur Frage der Einstellung von Normalsäuren für Maßanalyse.

Von G. LUNGE.

(Eingeg. den 8.7. 1905.)

In meinen „Beiträgen zur chemisch-technischen Analyse“ (diese Z. 1904, Heft 7, 8 u. 9) hatte ich mich auch mit dem von S. P. L. Sörensen als Ursubstanz für Maßanalyse vorgeschlagenen Natriumoxalat beschäftigt. Man muß ganz gewiß Herrn Sörensen für seine diesbezüglichen Veröffentlichungen (Z. anal. Chem. **36**, 639; **42**, 333 u. 512) sehr dankbar sein. Das nach seiner Vorschrift mit Alkohol gefällte und bei 240° getrocknete Salz, wie es von Kahlbaum als „Natriumoxalat nach Sörensen“ verkauft wird, ist in der Tat vollkommen rein, so gut wie wasserfrei und praktisch kaum hygroskopisch¹). Von alledem kann man sich auch durch die von Sörensen (a. a. O. **42**, 512) beschriebenen Reaktionen leicht selbst überzeugen und ist somit nicht darauf angewiesen, sich auf die Reinheitsgarantie der Fabrik verlassen zu müssen, eine Forderung, die man für eine Ursubstanz unbedingt aufstellen muß, wenn auch viele Chemiker sich mit jener Garantie begnügen werden.

Das Natriumoxalat hat den großen Vorzug, sowohl für die Oxydometrie, wie auch für die Alkalimetrie als Urmaß zu dienen. Was die erstere betrifft, so habe ich mich schon (a. a. O. S. 269 u. 270) darüber ausgesprochen, daß dieses Salz für die Einstellung von Permanganatlösungen durchaus zuverlässige Resultate gibt, deren Genauigkeit man jedenfalls auf $\frac{1}{2000}$ schätzen kann. Nach längerem Gebrauche, sowohl für mich selbst wie auch in meinem Unterrichtslaboratorium, stehe ich nicht an, zu erklären, daß für den letzterwähnten Zweck das „Natriumoxalat nach Sörensen“ nicht nur dem metallischen Eisen in jeder Form, sowie auch der Oxalsäure und dem Kaliumtetroxalat weit vorzuziehen ist, sondern daß es auch bequemer und infolge der einfachen und direkten Art seiner Anwendung sicherer funktioniert, als die von mir selbst anderweitig durchgeführten Einstellungsmethoden für Permanganat, die zwar ebenfalls genaue Resultate ergeben, aber größere Übung erfordern und außerdem umständlicher in der Anwendung sind. Ich habe daher schon seit $1\frac{1}{2}$ Jahren für den Unterricht und für meinen eigenen Gebrauch zur Einstellung von Permanganat ausschließlich die Methode von Sörensen eingeführt. Hier wird diese, jetzt schon als vollkommen feststehend anzunehmende Verwendungsart des Natriumoxalats überhaupt nicht mehr diskutiert werden.

Was die zweite Verwendung des Natriumoxalats, nämlich diejenige zur Einstellung von Normalsäuren für Alkalimetrie betrifft, so hatte ich a. a. O. das nach Sörensens Vorschrift hergestellte Präparat auch für diesen Zweck als eine Ursubstanz von zuverlässigem Werte erklärt, welche bei einiger Übung und bei Einhaltung ge-

¹) Dies letztere ist allerdings, wie wir unten sehen werden, keineswegs so absolut der Fall, wie es Sörensen hinstellt.