

Professor Henry Morton, Dr. phil., President of the Stevens
Institute of Technology in Hoboken, New-Yersey (durch
A. R. Leeds und E. Schering).

Für die Bibliothek sind als Geschenk eingegangen:

- IX. Bericht über die Thätigkeit der Chemischen Gesellschaft zu Würzburg. Somm.
Sem. 1878. (G.)
Schiff, Hugo. Osservazioni varie intorno all' acido digallico. Sep. Abdr. (Vom
Verf.)
Ullik, F. Beiträge zur Kenntniss der Absorptionserscheinungen. Sep. Abdr. (Vom
Verf.)
Landolt, H. Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen und die
practischen Anwendungen desselben. Braunschweig 1879. (Vom Verf.)
Possart, P. Die Verwerthung des Abfallwassers aus den Tuchfabriken, Spinnereien
und Wollwäschereien. Berlin 1879. (Vom Verf.)

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Der Vorsitzende:
A. W. Hofmann.

Mittheilungen.

102. G. Lunge: Ueber Antichlor.

(Eingegangen am 4. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das unterschwefligsaure Natron ist als „Antichlor“ für die Papierfabrikation und Bleicherei namentlich von Fordos und Gélis (Rép. chim. appl. 1859, I, 384) empfohlen und auch oft angewendet worden. Nach jenen Chemikern soll es den schwefligsauren Salzen in dieser Beziehung weit überlegen sein, indem es durch Chlor vollständig zu Sulfat oxydirt werde, also



Mohr (Titrimethode 2. Aufl., S. 252) scheint diese Ansicht im allgemeinen zu adoptiren, obwohl er hervorhebt, dass man Chlorwasser und Hypochlorite keinesfalls direct mit Hyposulfit titriren könne, weil die Resultate nicht constant sind. Immerhin scheint er, und wohl auch sonst die meisten Chemiker, der Ansicht zu sein, dass die Zersetzung hauptsächlich nach der Gleichung (1) vor sich gehe, obwohl mir directe Versuche hierüber nicht bekannt sind. Hier und da findet man jedoch die Ansicht ausgesprochen, das Hyposulfit wirke analog dem Sulfit, mit Ausscheidung von freiem Schwefel, also



Hiernach würde es nur ein Viertel des Chlores binden, welches die erste Gleichung verlangt. Endlich könnte man noch annehmen, das Chlor verhalte sich analog dem Jod, also



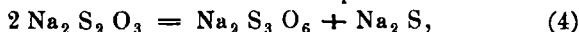
dies ist nur ein Achtel des Chlors von dem Betrage der ersten Gleichung. Dass die Zersetzung keinesfalls glatt nach (3) verläuft, ist allerdings schon von Mohr betont werden und auch sonst allgemein bekannt.

Bei den Berechnungen über die Wirksamkeit des Hyposulfites als Antichlor wird, wenn überhaupt eine quantitative Angabe gemacht wird, soweit ich es verfolgen kann, auf die Angabe von Fordos und Gélis, also die Gleichung (1) zurückgegriffen, nach welcher ein Molekül Hyposulfit 8 Atome Chlor, oder ein kg des ersteren 1144 g des letzteren bindet. Spezielle Versuche hierüber sind dem Schreiber dieses nicht bekannt, und konnte er solche in den ihm zugänglichen Quellen nicht auffinden, musste sie also, als er über den Gegenstand klar zu werden wünschte, selbst anstellen. Obwohl nun Jedermann dasselbe leicht und schnell thun kann, so halte ich es doch für angezeigt, das Resultat hier mitzutheilen, weil es von der obigen Annahme in ausserordentlich hohem Grade abweicht und ein directer Widerspruch gegen diese Annahme erhoben werden muss. Meine Versuche beziehen sich allerdings nur auf Hypochlorite, nicht auf freies Chlor, aber es sind eben die ersteren, welche in der Praxis wesentlich in Betracht kommen, und überdies wurde, wie wir sehen werden, die Flüssigkeit stets bald sauer, so dass die Wirkung des freien Chlors eintreten musste.

Jedenfalls ist die Wirkung von Hyposulfit auf Hypochlorite eine viel complicirtere, als irgend eine der drei obigen Gleichungen es anzeigt. Constante Resultate konnten durchaus nicht erhalten werden, selbst wenn man unter möglichst gleichen Umständen arbeitete; noch weniger, wenn die Verdünnung, die Temperatur oder die Berührungsdauer der Reagentien wechselten. Es wurde zuerst so operirt, dass man eine (natürlich alkalisch reagirende) Lösung von unterchlorigsaurem Natron, deren Gehalt an wirksamem Chlor durch eine Normallösung von arsenigsaurem Natron ermittelt worden war, mit titrirter Lösung von Natriumhyposulfit im Ueberschuss versetzte und dessen Ueberschuss mit Jodlösung zurücktitrirte. Dabei trat, wenn man nicht vorher Wasser zusetzte, eine leichte Erwärmung und sofort ein Geruch nach Schwefelwasserstoff ein. Bei längerem Stehen stellte sich meist eine sehr leichte Trübung, augenscheinlich durch ausgeschiedenen Schwefel, ein, welche sehr stark wurde, wenn man die Mischung auf 50 oder 60° erwärmte. Stets wurde aber mehr Hyposulfit zerstört, als selbst der Gleichung (3) entspricht. Während nämlich 20 ccm der Chlornatronlösung 14.3 ccm Zehntel-Normal-Arsenlösung brauchten, zerstörte dieselbe Menge Chlornatron von einer der Arsenlösung im Wirkungswerth gegen Jod gleichen Hyposulfitlösung in verschiedenen Versuchen: 15.4, 13.9, 17.7, 18.7, 19.3, 19.9, 19.6, 19.4, 19.7, 19.2.

Die drei ersten Versuche waren mit unverdünnten Lösungen und in der Kälte angestellt, wobei sofort Geruch nach Schwefelwasserstoff auftrat, welcher, da man sofort zurücktitrirte, ebenfalls auf Jodlösung wirken musste; hieraus erklärt sich ein grösserer Verbrauch derselben zum Rücktitriren und mithin ein scheinbar geringerer Verbrauch von Hyposulfit. Beim vierten Versuche wurde erst nach 5 Minuten laugem Erwärmen auf 60°, beim fünften und sechsten nach zwei-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur zurücktitrirt. Bei den letzten vier Versuchen wurde die Chlornatronlösung zuerst mit 50 ccm Wasser verdünnt; dann trat anfangs kein Geruch nach Schwefelwasserstoff auf, wohl aber nach einigem Stehen, zuweilen auch die erwähnte leichte Trübung durch Schwefel.

Nach diesen Versuchen scheint es, als ob die hauptsächlichste Zersetzung nach der Gleichung (3) stattfände, also das Hyposulfit in Tetrathionat überginge. Daneben geht aber jedenfalls die Reaction nach der Gleichung (1) eiuher, denn die alkalisch reagirende Flüssigkeit wurde auch bei Verdünnung nach einigen Minuten stark sauer und hieraus erklärt sich auch die Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Wir können nämlich annehmen, dass gleichzeitig ein Theil des Hyposulfites sich in Sulfuret und Trithionat spaltet:



das Schwefelnatrium wird durch die nach der Reaction (1) frei werdende Säure zersetzt und das Trithionat bewirkt durch seine Zersetzung beim Stehen oder bei Erwärmung eine Ausscheidung von Schwefel, auch wenn kein überschüssiges Hyposulfit mehr vorhanden ist. Die freie Säure kann ferner einen weiteren Antheil von Hyposulfit zersetzen, wobei schweflige Säure frei wird, welche aber nicht auf das Chlor wirkt, weil sie von dem Schwefelwasserstoff mit Beschlag belegt wird:



Auch dies würde also Schwefelausscheidung bewirken, aber grade weil eine solche bei gewöhnlicher Temperatur in höchst unbedeutendem Maasse auch nach längerem Stehen eintritt, darf man schliessen, dass die Reaction (5) nur dann eintreten wird, wenn man einen grösseren Ueberschuss von Hyposulfit anwendet, und derselbe Grund spricht auch gegen die Reaction (2). Schon durch die Reaction (4) wird aber jedenfalls so viel Hyposulfit zersetzt und seiner Wirksamkeit als Antichlor entzogen, dass dieser Verlust den durch die Reaction (1), gegenüber (3) entstehenden Gewinn mehr als ausgleicht und im Endresultat nicht einmal die chlorbindende Wirkung der Gleichung (3), also nicht ganz ein Atom Chlor auf ein Molekül Hyposulfit, oder 145 g Chlor auf 1 kg Hyposulfit erreicht wird.

Es blieb noch übrig zu ermitteln, ob die reducirende Wirkung des Hyposulfites stärker ausgenützt wird, wenn das Chlornatron im

Ueberschuss bleibt. Man versetzte daher 20 ccm der Chlornatronlösung mit nur 10 ccm der Hyposulfitlösung, liess einige Zeit damit stehen und ermittelte dann die Menge des noch vorhandenen wirksamen Chlors durch Zusatz von 10 ccm Arsenlösung und Rücktitriren mit Jodlösung. Wenn die Chlornatronlösung unverdünnt angewendet wurde, so stellte sich sofort nach dem Zusatze des Hyposulfites ein starker Chlorgeruch und saure Reaction ein. Der Gesamtverbrauch von Hyposulfit und Arsenik zusammengenommen war 19.4, 19.4, 19.0, während die Gleichung (3) 14.3 ccm verlangt. Wurde das Chlornatron vorher mit 50 ccm Wasser verdünnt, so trat anfangs kein Chlorgeruch auf, wohl aber nach etwa 10 Minuten, zugleich mit saurer Reaction der Flüssigkeit; der Verbrauch von Hyposulfit und Arsenik zusammen betrug 17.2, 15.6, 15.4 ccm.

Auch unter diesen Umständen wurde also von jedem Molekül des Hyposulfites noch weniger als ein Atom Chlor gebunden, obwohl doch ein Theil des letzteren (dasjenige, was man durch den Geruch wahrnehmen konnte) in die Luft ging und also nicht auf Hyposulfit wirkte. Noch schlimmer wurde das Verhältniss, als die (mit Wasser verdünnte) Chlornatronlösung erst mit Natriumcarbonat zur Abstumpfung der nach (1) entstehenden freien Säure, und dann allmählig mit Hyposulfitlösung versetzt wurde. 20 ccm empfangen so 25 ccm der Hyposulfitlösung (alle $\frac{1}{4}$ Stunden 5 ccm), ohne dass die Reaction auf Jodkaliumstärkepapier aufgehoben wurde. Dies trat erst ein, als man Essigsäure bis zur sauren Reaction zusetzte, worauf dann 2.1 ccm Jodlösung zurückverbraucht wurden, im Ganzen also 22.9 ccm Hyposulfit. Hierbei war weder Chlor noch Schwefelwasserstoff durch den Geruch, letzterer auch nicht durch Bleipapier nachzuweisen.

Ferner wurde eine Reihe von Versuchen mit dem von Kolb 1868 als Antichlor vorgeschlagenen Ammoniak ausgeführt, dessen Wirkung durch die Gleichung



erklärt wird. Es wurde aber stets zwischen zwei- und dreimal so viel Ammoniak verbraucht, als diese Gleichung erfordert, auch findet die Reaction, selbst bei Ueberschuss von Ammoniak, bei verdünnten Lösungen in gewöhnlicher Temperatur nur sehr unvollkommen statt, auch nach mehrstündigem Stehen, und erst nach einigem Kochen hört die Flüssigkeit auf, Jodkalium-Stärkepapier zu bläuen. Dieser Umstand, sowie der äusserst heftige, stechende, an Chlorpikrin erinnernde Geruch, welcher bekanntlich bei der Einwirkung von Ammoniak oder dessen Salzen auf Chlorkalk oder Chlornatron auftritt, macht das Ammoniak unbrauchbar zur praktischen Anwendung als Antichlor.

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.