

Nachdem man den Niederschlag mit kaltem schwefeldioxydhaltigem Waschwasser völlig in den Tiegel gebracht und gut ausgewaschen hat, wäscht man mit gewöhnlichem Alkohol (95%) und schliesslich mit reinem Äther gut aus. Im übrigen verfährt man, wie es bei den vorherigen Methoden beschrieben wurde.

Beleganalysen.

Nr.	Angewendet	Gewogen	Gefunden	Berechnet
	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	CuSCN	Cu	Cu
	<i>g</i>	<i>g</i>	%	%
1	0,6225	0,3030	25,44	25,45
2	0,2468	0,1202	25,45	—
3	0,3018	0,1469	25,44	—
4	0,3035	0,1481	25,50	—
5	0,1878	0,0916	25,49	—
6	0,2931	0,1424	25,39	—

Die Ergebnisse sind sehr genau und eine Bestimmung kann in etwa einer $\frac{1}{2}$, höchstens 1 Stunde ausgeführt werden.

Verfahren zum Nachweis von Chloraten neben Perchloraten und Nitraten.

Von

Theodora P. Raikowa-Kowatschewa.

[Eingegangen am 25. August 1930.]

Zum Nachweis von Chloraten neben Perchloraten wird, wie bekannt, gewöhnlich der grosse Unterschied zwischen der Beständigkeit ihrer Säuren gegen oxydable Körper benutzt, zu welchem Zweck die Säuren durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt werden. Dabei zerfällt die Chlorsäure bei Anwesenheit von oxydablen Körpern, wie HJ, in Perchlorsäure, H_2O und ClO_2 , welches letztere, als starker Oxydator, das Jod frei macht, das durch die Stärkebläuung erkannt wird. Die Perchlorsäure ist im Gegensatz zur Chlorsäure sehr beständig und reagiert unter diesen Umständen nicht mit HJ.

Über die Chlorate steht in der Literatur, dass sie „in neutraler Lösung gar nicht oxydierend wirken“. Trotzdem habe ich bei einer anderweitigen Untersuchung gelegentlich beobachtet, dass Kaliumchlorat bei gewöhnlicher Temperatur auf Schwefelwasserstoff unter Ausscheidung seines Schwefels oxydierend wirkt. Da einerseits die Chlorsäure „in wässriger Lösung eine sehr starke Säure ist“ und andererseits

der H_2S im Gegensatz davon „eine sehr schwache Säure, noch schwächer als die Kohlensäure, ist“, so muss man annehmen, dass in diesem Falle das Kaliumchlorat direkt als solches in Reaktion mit H_2S tritt. Durch die weisse Trübung, die dabei der frei gemachte Schwefel in der Lösung hervorbringt, kann sowohl der Beginn, als auch der Verlauf der Reaktion sicher beobachtet werden, so dass der Schwefelwasserstoff zum Nachweis von Chloraten neben Perchloraten geeignet ist.

Die Schwefelwasserstoffmethode ermöglicht, wie weiter gezeigt wird, Chlorate in einem Gemisch mit Perchloraten und Nitraten nachzuweisen.

Das auf Chlorat zu prüfende Perchlorat kann in Lösung oder auch in festem Zustande verwendet werden. Zur Ausführung der Prüfung bringt man in ein mittelgrosses Probierglas 1–3 *ccm* der Perchloratlösung mit etwa 5 *ccm* einer frisch bereiteten, gesättigten Schwefelwasserstofflösung zusammen, schüttelt das Gemisch durch, worauf man das Probierglas ruhig stehen lässt und beobachtet, ob in demselben eine Trübung entsteht oder nicht. Ist das Perchlorat chloratfrei, so bleibt die Lösung auch nach längerem Stehen ganz klar. Wenn es aber Chlorat enthält, so entsteht bald nach dem Durchschütteln der Lösung zuerst eine schwache Opalescenz, die allmählich stärker wird, so dass sie nach etwa einer Minute in eine deutliche weisse Trübung übergeht. Nach 3–4 Minuten sieht die Flüssigkeit undurchsichtig milchartig aus.

Der Versuch verläuft noch besser, wenn man das zu prüfende Chlorat in fester Form anwendet. In diesem Falle trägt man etwa 1 *g* desselben, in fein zerriebenem Zustande, in ein Probierglas mit etwa 5 *ccm* der H_2S -Lösung ein, schüttelt das Gemisch mehrere Male stark durch und lässt es ruhig stehen. Bei Anwesenheit von Chlorat entsteht nach etwa 15 Sekunden eine weisse Opalescenz, die sich im Laufe von 1–3 Minuten so weit verstärkt, dass die Lösung ganz weiss und undurchsichtig wird. Bei chloratfreiem Perchlorat fehlt jede Trübung der Lösung.

Wenn man einen Versuch anstatt mit Perchlorat mit reinem KNO_3 vornimmt, so bleibt die Lösung im Probierglas in den ersten 10 Minuten ganz klar und erst dann erscheint in der Lösung eine ganz schwache Opalescenz, die sich weiter nur unbedeutend verstärkt, ohne in eine Trübung überzugehen. Da die Trübung durch Chlorat schon in den ersten Minuten der Reaktion auftritt und sich schnell verstärkt, so lässt sich das Chlorat ebenfalls in einem Gemisch von Perchlorat und Nitrat nachweisen.

Um den Einfluss der Konzentration der H_2S -Lösung auf die Empfindlichkeit der Reaktion zu bestimmen, wurden entsprechende Versuche mit gesättigten und mit 0,5, 0,2 und 0,1 gesättigten H_2S -Lösungen auf die angegebene Weise und zwar mit je 5 *ccm* von jeder Lösung und je 1 *ccm* einer 5%igen KClO_3 -Lösung ausgeführt. Dabei trat, abhängig von