

Die potentiometrische Bestimmung von Hypochlorit und Chlorat mit Kupferchlorür.

Von

Bölge Troberg.

[Eingegangen am 24. Oktober 1932.]

Die kürzlich von Erich Müller und K. H. Tänzler¹⁾ beschriebene Titration von Platin und Gold mit Kupferchlorürlösung führte mich zu Versuchen, diese Titersubstanz auch auf die Bestimmung von Hypochlorit und Chlorat anzuwenden.

Die Herstellung der Cu_2Cl_2 -Lösung geschah folgendermaßen: 7,5 g Cu_2Cl_2 wurden in 750 ccm KCl-Lösung, enthaltend 280 g KCl/l, unter Zugabe von 4 ccm 2 n-Salzsäure gelöst. Die Einstellung erfolgte gegen 0,1 n- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung²⁾. Die Aufbewahrung der Lösung sowie die Titrationen geschahen unter Wasserstoff, der über erhitzten Palladiumasbest geleitet worden war. Der Titer fiel im Tag um einige Zehntelprozent.

Die Bestimmung des Hypochlorits erfolgte bei gewöhnlicher Temperatur nach Zusatz von etwas Natriumcarbonat. Sie bietet keine Schwierigkeit.

Die Titration des Chlorats muss bei stark saurer Reaktion und bei höherer Temperatur erfolgen, da andernfalls die Reaktion zwischen ClO_3^- und Cu_2^{++} zu langsam vor sich geht. Dabei besteht aber die Gefahr von Verlusten durch Entweichen von Chlor (s. Vers. 1, Tab. 1). Ihnen kann man weitgehend begegnen, wenn man die Hauptmenge der Kupfer-

Tabelle 1.

0,2 n- KClO_3 -Lösung, Temperatur 80°, potentiometrisch mit Cu_2Cl_2 -Lösung titriert³⁾.

Ver- such Nr.	KClO_3 - Lösung ccm	H_2O ccm	Schwefel- säure(1:1) ccm	TiCl mg	Zu wenig %	Bemerkung
1	10	20	30	1	30	Bei 80° titriert.
2	10	20	30	1	3	Hauptmenge Cu_2Cl_2 bei 18° zugefügt, dann bei 80° titriert.
3	10	30	20	1	1,8	
4	10	35	15	1	0,9	
5	10	40	10	1	0,1	

¹⁾ Diese Ztschrft. 89, 339 (1932).

²⁾ E. Zintl und H. Wattenberg, Ber. Deutsch. Chem. Ges. 55, 3366 (1922); vergl. diese Ztschrft. 63, 103 (1923).

³⁾ Nach Methode 1; siehe Erich Müller, Die elektrometrische (potentiometrische) Maßanalyse, 5. Aufl., S. 79 (1932).

chlorürlösung mit einem Mal in der Kälte zusetzt, dann ansäuert und bei 80° zu Ende titriert (s. Vers. 2, 3, Tab. 1). Dabei ist Schwefelsäure zu benutzen. Ein zu hoher Säuregehalt wirkt ungünstig auf das Ergebnis. Zusatz einer geringen Menge von Thalliumchlorür beschleunigt die Potentialeinstellung.

Unter Beachtung der aus Tab. 1 folgenden Lehren kann die Bestimmung von Hypochlorit und Chlorat in einem Zug mit hinreichender Genauigkeit erfolgen, wie die folgenden Versuche 6 und 7 zeigen, bei denen der Gehalt an Chlorat verschieden gross gewählt wurde.

Versuch 6.

Eine KCl-Lösung (250 g KCl/l) wurde eine Zeitlang elektrolysiert. 20 *ccm* davon wurden mit 20 *ccm* Wasser verdünnt und nach Zufügen von ~ 1 g Na_2CO_3 mit einer 0,0948 n- Cu_2Cl_2 -Lösung bei 18° titriert. Danach wurde nach Zugabe von 10 *ccm* Schwefelsäure (1:1) 1 mg TiCl_4 zugefügt und bei 80° C weiter titriert.

[illegible]

Versuch 8.

Eine KCl-Lösung (250 g KCl/l) wurde eine Zeitlang elektrolysiert. 20 ccm davon wurden mit 20 ccm Wasser verdünnt und nach Zufügen von ~ 1 g Na_2CO_3 mit einer 0,0987 n- Cu_2Cl_2 -Lösung bei 18° titriert.

ccm Cu_2Cl_2 -Lösung a	Komp. Ohm b	$\Delta b/\Delta a$	18°
20,0	390		
22,0	385	3	$23,36 \cdot 0,0987 = 23,06$ ccm 0,1 n.
23,0	360	25	
23,20	352	40	Nach Penot titriert, brauchten
23,30	305	470	20 ccm Lösung 23,28 ccm 0,1 n-
23,32	275	1500	As_2O_3 -Lösung (f. 0,995) = 23,16 ccm
23,34	235	2000	0,1 n-Lösung.
23,37	48	6300	23,36.
23,39	32	800	

Darauf wurden 5 ccm Cu_2Cl_2 -Lösung + 5 ccm konz. Salzsäure zugefügt; der Überschuss an Cu_2Cl_2 wurde bei 80° mit 0,1 n- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung zurücktitriert.
 $23,39 - 23,36 =$

$0,03 + 4,97 = 5,00$ ccm Cu_2Cl_2 -Lösung

ccm 0,1 n-
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -
Lösung

0	185	
1,0	195	10
2,0	251	56
2,10	280	290
2,20	290	100
2,30	296	60
2,50	303	35

80°

Für das Chlorat wurden verbraucht:
 $5,0 \cdot 0,0987 - 2,05 = 2,89$ ccm
 2,05 0,1 n- Cu_2Cl_2 -Lösung.

Versuch 9.

20 ccm derselben Hypochloritlösung wie bei Versuch 8 + 20 ccm einer 0,1 n- KClO_3 -Lösung wurden zunächst nach Zusatz von ~ 1 g Na_2CO_3 bei 18° mit der 0,0987 n- Cu_2Cl_2 -Lösung titriert.

			18°
20,0	367	—	
22,0	379		
23,0	372	7	$23,38 \cdot 0,0987 = 23,08$ ccm 0,1 n-Lösung
23,10	362	100	statt 23,16 ccm (nach Penot).
23,20	340	220	
23,30	300	400	
23,33	286	470	
23,36	207	2600	
23,39	70	4600	23,38.
23,41	62	400	

Darauf wurden 25,01 ccm Cu_2Cl_2 -Lösung + 5 ccm konz. Salzsäure zugegeben;
nun wurde mit 0,1 n- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung bei 80° zurücktitriert.

ccm Cu_2Cl_2 - Lösung a	Komp. Ohm b	$\Delta b/\Delta a$	18°
23,41—23,38= 0,03+24,98=25,01ccm Cu_2Cl_2 -Lösung			80°.
ccm 0,1 n- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - Lösung			
0,5	200	20	25,01 . 0,987 — 1,82 = 22,87 ccm 0,1 n-Lösung abgezogen ¹⁾ : 2,89 „ „ erhalten: 19,98 ccm 0,1 n-Lösung statt: 20,00.
1,0	210	28	
1,5	224	85	
1,70	241	140	
1,75	248	300	
1,79	260	350	1,82.
1,81	267	400	
1,83	275	135	
1,86	279	150	
1,88	282	70	
2,00	290	18	
2,50	299		

Herrn Prof. Dr. Erich Müller danke ich herzlichst für seine Unterstützung bei Ausführung dieser Arbeit.

Institut für Elektrochemie und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Dresden. 22. Oktober 1932.

Phosphorbestimmung im Aluminium²⁾.

Von

K. Steinhäuser und J. Stadler.

[Eingegangen am 24. Oktober 1932.]

Gegen die schon früher angegebene Vorschrift zur Bestimmung von Phosphor im Aluminium wurden von anderer Seite Bedenken erhoben, und zwar gegen die Vertreibung der zugesetzten Flußsäure durch Abrauchen mit Schwefelsäure.

In der Chemikerzeitung³⁾ wird nämlich eine Arbeit von E. J. Baumann⁴⁾ referiert, in der angegeben wird, dass beim Veraschen (offenbar von organischen Substanzen) unter nachfolgendem Abrauchen mit

¹⁾ Für das in der Hypochloritlösung nach Vers. 8 enthaltene Chlorat.

²⁾ Diese Arbeit ist eine Ergänzung der früher erschienenen Abhandlung, diese Ztschrft. **81**, 433 (1930).

³⁾ Chem. Ztg. **49**, 887 (1925).

⁴⁾ Proc. of the Soc. f. exp. biol. and med. **20**, 171 (1922); durch Chem. Zentrbl. **95**, I, 1836 (1924).