

Material	Aus derselben Lösung	
	Mikro % Cu	Makro % Cu
Messingspäne . . . . .	59,30	59,38 und 59,22
Leichtmessing . . . . .	51,36	51,31 „ 51,31
Stahlbronze . . . . .	58,13	57,80 „ 57,97
Rotgusspäne . . . . .	79,15	78,58 „ 78,50
Späne . . . . .	57,14	58,00
Späne . . . . .	59,40	59,92 und 59,24
Messingringe . . . . .	61,02	60,70 „ 60,64
Messingkollergangkrätze . . . . .	63,64	63,12 „ 63,17
Bronzespäne . . . . .	81,58	80,72 „ 80,78
Kugelmühlenstaub . . . . .	2,57	2,52 „ 2,41
Rotgusspäne . . . . .	81,47	81,24 „ 81,20

Die theoretisch zu erwartenden Maximalfehler im Analysenresultat <sup>1)</sup> der Mikrobestimmungen sind unter der Voraussetzung von 10 g Einwage in einen  $\frac{1}{2}$ -l-Kolben und von fast 100 % igem Material folgende:

0,001 g Fehler bei der Einwage verursacht 0,01 % Fehler i. Resultat  
 1 Promille = 0,5 ccm Fehler beim Auffüllen 0,1 „ „  
 1 Promille = 0,0025 ccm Fehler b. Abpipettieren 0,1 „ „  
 0,01 mg Fehler beim Wägen des Kupfers 0,02 „ „

0,23 %, wenn sich die

sämtlichen Fehler im allerschlimmsten Falle addieren.

Die Zahlen mehrerer Parallelanalysen in einem und demselben Material werden also bei richtiger Arbeit höchstens um 0,46 % schwanken. Dies ist aber für derartige Analysen ausreichend genau, da die Probenahme bei den besprochenen Materialien weit grössere Fehler verursacht.

### Über die Titration der unterchlorigen Säure.

Von

**A. Schleicher.**

(Anorgan. und elektrochem. Labor. d. Technischen Hochschule Aachen).

Die Methoden zur Bestimmung der unterchlorigen Säure, wie auch das System Hypochlorit-Chlorit-Chlorat sind in letzter Zeit Gegenstand der Untersuchung namhafter Forscher gewesen. So ist der Übergang Hypochlorit  $\longrightarrow$  Chlorat in alkalischer wie saurer Lösung von F. Foerster

<sup>1)</sup> Man vergleiche meine bereits erwähnte Arbeit in dieser Ztschrft. 61. 305 (1922).

und P. Dolch<sup>1)</sup> studiert worden, und zwar unter Beobachtung der Bildung von Chloriten, resp. chloriger Säure und unter Messung des zeitlichen Verlaufs jener Übergänge. Auch J. Clarens<sup>2)</sup> hat sich mit der Bildung der chlorigen Säure in Bleichlaugen beschäftigt und seine Forschungsergebnisse in einer Besprechung von Penots chlorometrischer Methode verwertet<sup>3)</sup>. B. Carlson und J. Gelhaar-Mänsbo<sup>4)</sup> haben ebenfalls den Nachweis und die quantitative Bestimmung von Chlorit und Hypochlorit in Chloraten bearbeitet, doch haben sich nach Foerster und Dolch<sup>5)</sup> die Beobachtungen derselben als auf einem Irrtum beruhend herausgestellt. Die Bestimmung der unterchlorigen Säure ist auch von W. D. Treadwell<sup>6)</sup> unter Zuhilfenahme der elektrometrischen Indikation ausgeführt worden. E. Rupp<sup>7)</sup> hat sich mit der Titration auf jodometrischem Wege beschäftigt und J. M. Kolthoff<sup>8)</sup> bedient sich, wie auch L. W. Winkler<sup>9)</sup> des Methylrots als Indikator bei der Titration mit Natriumarsenit.

Von den hier benannten Bearbeitungen des Problems ist vor allen Dingen diejenige von J. Clarens<sup>10)</sup> geeignet, Befremden zu erwecken, weil dieser einen Fehlbetrag der altbekannten Penot-Lungeschen Methode um 2 bis 3% gegenüber der Mohrschen, auf die Bildung von  $\text{ClO}_2$  zurückführt und angibt, man könne an Lösungen üblicher Konzentration und bei starker Beleuchtung und langsamem Zulauflassen der arsenigen Säurelösung das Auftreten dieses Gases nach Farbe und Geruch beobachten.

Versuche, die in dieser Hinsicht von mir ausgeführt wurden, konnten dies selbst bei tropfenweiser Zugabe der  $\text{As}_2\text{O}_3$ -Lösung und bei bester Beleuchtung weder an den von Clarens beschriebenen Dämpfen, noch an einem ozonartigen Geruch bestätigen.

1) Ztschrft. f. Elektrochem. **23**, 137 (1917).

2) Contributions à l'étude de l'action du chlore et du brome sur les alcalis, Thèse de Toulouse 1913.

3) Vergl. diese Ztschrft. **61**, 283 (1922).

4) Ebenda **61**, 285 (1922).

5) a. a. O.

6) Helv. chim. acta **4**, 396 (1921).

7) Diese Ztschrft. **56**, 580 (1917).

8) Pharm. Weekbl. **55**, 1289 (1918); vergl. diese Ztschrft. **61**, 283 (1922).

9) Ztschrft. f. angew. Chem. **28**, I, 22 (1915).

10) Compt. rend. **159**, 183 (1914).

Zur Vermeidung des durch die  $\text{ClO}_2$ -Abgabe eintretenden Verlustes und zur Bestätigung seiner Beobachtung empfiehlt nun Clarens folgende Arbeitsweise: Man bestimme in einer ersten Probe den Verbrauch an  $\text{As}_2\text{O}_3$  nach Penot, setze dann zu dem genau gemessenen Volumen eine gleich grosse zweite Probe auf einmal zu. Alsdann findet man, dass Jodkaliumstärkekleister noch gebläut wird und die Umsetzung durch weiteren tropfenweisen Zusatz von  $\text{As}_2\text{O}_3$  zu Ende geführt werden kann. Letzterer Mehrverbrauch zeigt alsdann den bei dem direkten — Penotschen — Verfahren begangenen Fehler.

Auch dieses — indirekte — Verfahren wurde — zumal Clarens nur spärliches Zahlenmaterial angibt — mehrmals geprüft. Da mich gleichzeitig W. D. Treawells elektrometrisches Verfahren beschäftigte, so habe ich auch diese neue und interessante Indikation in die Untersuchung einbezogen und gebe im folgenden meine Versuchsergebnisse.

Zu jedem Versuche wurden je 20 *ccm* einer vorschriftsmäßig hergestellten Chlorkalksuspension oder einer handelsüblichen Eau de Javelle verwendet und diese bei dem direkten Verfahren auf 50 *ccm* verdünnt. Die Anwendung der elektrometrischen Indikation unter Benutzung eines Giterrührers erforderte nun eine weit grössere Verdünnung, ca. 250 *ccm*, und zeitigte andere Werte als bei einfacher Umschüttelung von Hand erzielt wurden, weshalb die Versuche mit Giterrührer besonders erwähnt werden. Die Buchstaben d bedeuten das direkte Verfahren nach Penot, i das indirekte nach Clarens.

Die elektrometrische Titration beruht auf der Spannungsmessung zwischen einer Indikator- und einer Umschlags- oder Vergleichselektrode. In einem Titrierbecher befindet sich ein blanker Platindraht, welcher als Indikatorelektrode das Potential des Hypochlorits anzeigt. Ein zweiter solcher steckt in der Vergleichselektrode, einem 10 *ccm* langen, 1 *ccm* starken, unten u-förmig umgebogenen und zu einer kurzen Kapillare ausgezogenem Glasrohr, welches mit austitrierter Bleichlauge gefüllt ist. In der Kapillare befindet sich ein durch Zusatz von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  leitend gemachter Gelatinepfropfen. Beide Elektroden sind durch ein empfindliches Zeigergalvanometer ( $1^\circ = 5,4 \cdot 10^{-8}$  Amp.) über einen Widerstand kurz geschlossen. Jenes zeigt eine Spannung an, so lange die Konzentration an Hypochlorit zwischen Indikator- und Vergleichselektrode verschieden ist. In dem Maße als durch die zulaufende arsenige Säure beide Konzentrationen sich einander nähern, nähert sich auch die Spannung dem Nullwert und erreicht ihn im Moment der Gleichheit.

Man verfolgt während des Zulaufens der arsenigen Säure den Zeiger, der gegen Ende der Umsetzung die Wirkung jedes Tropfens scharf anzeigt.

Schwierigkeiten bereitet bei dieser Arbeitsweise nur die Herstellung der Vergleichselektrode, deren Widerstand so bemessen sein muss, dass die Ausschläge des Zeigers deutlich ablesbar sind. Zumeist wurde das Instrument direkt an die beiden Elektroden angeschlossen. Die Herstellung der Vergleichslösung erforderte einige Versuche. Als Indikator diente KJ-Stärkepapier. Verwendet man als Vergleichslösung eine solche, auf die der genannte Indikator nicht mehr anspricht, so findet man das Maximum des Zeigerabfalles wesentlich vor dem Nullpunkt, die Lösung der Vergleichselektrode ist dann wohl übertitriert. Befindet sich dagegen in der Vergleichselektrode eine auf den Indikator noch deutlich ansprechende Lösung, so liegt der maximale Spannungsabfall jenseits des Nullpunktes.

Ohne nun, bei dieser ersten Anwendung der elektrometrischen Indikation, auf die Methode der Gegenschaltung eines Umschlagspotentials einzugehen, wurde die Vergleichslösung so hergestellt, dass zu der nach Penot sicher austitrierten Lösung noch 1 oder 2 Tropfen der Bleichlauge hinzugefügt wurden.

#### A. Titration von Chlorkalk.

##### a) Indikator: Jodkaliumstärkepapier. Handrührung.

Lfd. Nr.	Art des Verfahrens	Verbrauch an <i>ccm</i> As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Lösung	Differenz
1	d	9,84	—
2	i	9,92	+ 0,08
3	d	9,84	—
4	i	9,91	+ 0,07
5	d	9,83	—
6	i	9,91	+ 0,08

##### b) Indikator: wie oben. Gitterrührung.

7	d	9,91	—
8	i	9,93	+ 0,02
9	d	9,90	—
10	i	9,93	+ 0,03
11	d	9,91	—
12	i	9,93	+ 0,02

c) Indikator: austitrierte Chlorkalklösung in der Vergleichselektrode.

Lfd. Nr.	Art des Verfahrens	Verbrauch an <i>ccm</i> As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Lösung	Differenz
13	d	9,98	—
14	i	9,98	—
15	d	9,98	—
16	i	9,99	+ 0,01
17	d	9,98	—
18	i	9,98	—

B. Titration von Eau de Javelle.

a) Indikator: Jodkaliumstärkepapier. Handrührung.

Lfd. Nr.	Art des Verfahrens	Verbrauch an <i>ccm</i> As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Lösung	Differenz
1	d	30,71	—
2	i	30,72	+ 0,01
3	d	30,71	—
4	i	30,71	—
5	d	30,71	—
6	i	30,72	+ 0,01

b) Indikator: wie oben. Giterrührung.

7	d	30,79	—
8	i	30,79	—
9	d	30,79	—
10	i	30,79	—
11	d	30,78	—
12	i	30,79	+ 0,01

c) Indikator: austitrierte Eau de Javelle in der Vergleichselektrode.

13	d	30,81	—
14	i	30,83	+ 0,02
15	d	30,81	—
16	i	30,84	+ 0,03
17	d	30,81	—
18	i	30,83	+ 0,02

Man ersieht aus den auftretenden Differenzen erstens, dass die i-Werte gar nicht durch tropfenweises Nachnehmen der As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung, so wie es Clarens beschreibt, ermittelt werden können; vielmehr

wurden sie nur dadurch festgestellt, dass man von vornherein mehrere Tropfen der Lösung weniger zusetzte, als die direkte Bestimmung ergeben hatte. Zweitens lehren die Differenzen, dass sie für das Ergebnis selbst von untergeordneter Bedeutung sind: ein Mehrverbrauch von 0,02 *ccm* entsprach einer Steigerung des  $\%$ -Gehaltes Cl eines Chlorkalkes von 33,02 auf 33,08.

Dagegen zeigen die Versuche, wie vorteilhaft die möglichst schnelle Durchführung der Titration ist; sie zeigt sich im grösseren Verbrauch an  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Bedingt schon die kräftige motorische Rührung ein schnelles Durchmischen der Lösungen, so gewährt ausserdem die Beobachtung der Zeigerbewegung ein schnelles Zuendeführen der Titration im Gegensatz zu der zeitraubenden Tüpfelung.

Clarens empfiehlt weiterhin den Zusatz von KBr als Indikator. Das durch Oxydation in Freiheit gesetzte Brom färbt die Lösung braun, um gegen Ende der Titration selbst wieder verbraucht zu werden, so dass Farblosigkeit eintritt. Versuche unter Zusatz von sowohl festem als auch gelöstem KBr (1 : 10) zeigen dies, doch ist der Farbwechsel nicht scharf genug, um auf ihn eine Endpunktsbestimmung zu begründen. Ausserdem tritt an Stelle des Geruchs von Dämpfen des Hypochlorits ein solcher des Broms, und der dadurch bedingte Verlust ist gross genug, um im Verbrauch an  $\text{As}_2\text{O}_3$  bemerkt werden zu können. Versuche in der üblichen Verdünnung, parallel mit solchen ohne KBr-Zusatz, ausgeführt, zeigen einen Minderverbrauch

von 0,08 <i>ccm</i>	bei 1 <i>ccm</i>	KBr (1 : 10)			
> 0,16	>	> 2	>	>	>
> 0,18	>	> 4	>	>	>

entsprechend 32,65, 32,28 und 32,19 $\%$  Cl gegenüber 33,02.

Der Farbwechsel ist überhaupt nicht zu beobachten, wenn das Flüssigkeitsvolumen ein grösseres ist. Die elektrometrische Titration zeigte bei Zusatz von 1 *ccm* KBr-Lösung ein innerhalb der Fehlergrenzen liegendes Minus.

#### Zusammenfassung.

1. Die von Clarens beobachteten Dämpfe von  $\text{ClO}_2$  bei der Titration von Hypochlorit mit  $\text{As}_2\text{O}_3$  können nicht bestätigt werden.
2. Die von demselben Autor vorgeschlagene Arbeitsweise führt bei kräftiger motorischer Rührung und grösserer Verdünnung (250 *ccm*)

zu geringen Unterschieden gegenüber der üblichen. Die schnellere Durchführung der Titration führt zu grösserem Verbrauch an  $\text{As}_2\text{O}_3$ .

3. Der von Clarens empfohlene Zusatz von  $\text{KBr}$  als Indikator ist eher schädlich als nützlich.

Die Untersuchung wird noch in anderer Richtung fortgeführt; bei der vorliegenden erfreute ich mich der interessierten Unterstützung durch Herrn Dipl.-Ing. H. Andries.

---

### Maßanalytische Methode zur Bestimmung der phosphorigen Säure neben Phosphorsäure.

von

A. Wingler.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Freiburg i. Br.)

Für die quantitative Bestimmung der phosphorigen Säure bestehen verschiedene, teils maßanalytische, teils gewichtsanalytische Verfahren<sup>1)</sup>. Die hier mitgeteilte Methode der Bestimmung dieser Säure beruht auf der Oxydation der  $\text{H}_3\text{PO}_3$  mittels Brom bei gewöhnlicher Temperatur und Titration der hierbei entstehenden Bromwasserstoffsäure und Phosphorsäure, zuerst mit Methylorange, dann mit Phenolphthalein als Indikator. Die Methode hat bei grösster Genauigkeit den Vorzug raschester und leichter Ausführbarkeit und vor allem den der gleichzeitig erfolgten Bestimmung der in der Handelssäure fast stets enthaltenen Phosphorsäure.

Die Ausführung geschieht folgendermaßen: Eine abgemessene Anzahl *ccm* der wässrigen Lösung der  $\text{H}_3\text{PO}_3$  wird mit einem Überschuss einer frisch bereiteten, gesättigten Bromlösung (auf  $0,1\text{ g H}_3\text{PO}_3$  insgesamt etwa  $10\text{--}15\text{ ccm}$  Bromlösung) in einer Saugflasche entsprechender Grösse versetzt. Die Lösung wird etwa 10 Minuten in der durch Papier vor Licht geschützten Flasche bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Der Überschuss an Brom wird im Vakuum einer Wasserstrahlpumpe weggenommen, wobei man einen kräftigen Luftstrom durch eine in den Hals der Saugflasche eingesetzte Kapillare streichen lässt.

Nachdem die Lösung völlig farblos geworden ist, was bei nicht zu grossem Bromüberschuss schon nach etwa 10 Minuten der Fall ist,

<sup>1)</sup> K. Kraut, A. Prinzhorn und H. Precht, *Ann. der Chem.* **177**, 274 (1875); O. Kühling, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **33**, 2914 (1900); E. Rupp und A. Finck, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **35**, 3691 (1902).