

Direkte oxydimetrische Bestimmung von Perchlorat neben großen Mengen von Chlorat und Chlorid.

VON EUGEN SPITALSKY und S. JOFA.

Im Zusammenhang mit der Untersuchung der Nebenbildung von Perchlorat bei elektrolytischer Darstellung von Chlorat aus Kochsalz¹⁾ mußten wir zunächst eine genügend zuverlässige, einfache und dabei exakte Methode für die Bestimmung von Perchlorat in Arbeitselektrolyten besitzen. Der Arbeitselektrolyt ist eine gesättigte Lösung von Natriumchlorat und -chlorid mit einem Gehalt von etwa 1,3—1,5% Bichromat.

Dem Problem der quantitativen Bestimmung von Perchlorat wird wegen der Bedeutung dieses Stoffes in der Technik (Sprengstoffe, Salpeter) viel Aufmerksamkeit gewidmet und es finden sich in der Literatur viele analytische Methoden beschrieben; sie sind aber alle wenig brauchbar für die Bestimmung kleiner Mengen von Perchlorat im Gemisch mit viel Chlorat und Chlorid, weil sie entweder zu umständlich sind oder auf der Berechnung des Perchloratgehaltes als Differenz und nicht auf der Bestimmung dieses Stoffes als solchem beruhen.

Eine der neuesten ist die von MONIER²⁾ vorgeschlagene und von K. A. HOFFMANN und HAHN³⁾ verfeinerte Methode, die darin besteht, daß die durch gegenseitige Einwirkung von Perchlorat und einer Lösung von Methylenblau erhaltenen verschieden gefärbten Lösungen und die sich bildenden Niederschläge mit Standardlösungen, sowie Niederschlägen colorimetrisch verglichen werden. Die Methode hat vor allen anderen den Vorzug, daß sie auf der Reaktion des Perchlorats als solchen mit Methylenblau beruht, erfordert aber spezielle Zubereitung von vergleichbaren Standardlösungen und ist von dem Gehalt anderer Salze abhängig.

¹⁾ SPITALSKY, SOKOLOFF und WEINTRAUB, *Russische Zeitschrift für angewandte Chemie*, Bd. 1, S. 76 und Bd. 2 (1925), 69.

²⁾ MONIER, *Arch. Sc. phys. et nat. Genua* [4] 42 (1916), 210; *Ann. chem. analyt. appl.* 22, S. 1^o Zbl. 1917 I, 816; II, 132.

³⁾ K. A. HOFFMANN, *Ber.* 43 (1910), 2627; 58 (1925), 2748.

Andererseits gibt es viele andere Methoden der Bestimmung von Perchlorat im Gemisch mit Chlorat, die in dem Sinne einander nahe stehen, daß der Gehalt an Perchlorat als Differenz von zwei analytischen Bestimmungen berechnet wird.

1. Die Methode von SCHERINGA¹⁾ und CZAPSKI.²⁾ Durch Glühen einer trockenen Probe wird gasometrisch die Gesamtmenge des Chlorats- und Perchloratsauerstoffs bestimmt, worauf nach einer der gewöhnlichen Methoden der Gehalt von Chlorat in einer besonderen Probe gefunden wird. Die Differenz zwischen der Gesamtmenge von Sauerstoff und der Menge von Chloratsauerstoff ist gleich der Sauerstoffmenge im Perchlorat.

2. Die von CARNOT³⁾, BLATTNER und BRASSEUR⁴⁾, MARQUEYROT⁵⁾, LEHNER und TOSSEUD⁶⁾ vorgeschlagenen Methoden bestehen darin, daß eine trockene Mischung aus Perchlorat, Chlorat und Chlorid mittels Durchglühen mit Sand, Kalk und anderem in Chlorid verwandelt und der Gesamtgehalt an Chlorion nach VOLHARD ermittelt wird. Darauf findet man durch Subtraktion der Mengen des Chlorions aus Chlorat und Chlorid, die in besonderen Proben festgestellt werden, die Menge von Perchlorat.

3. Chlorat und Perchlorat reduziert man bis zu Chlorid mittels $\text{Fe}(\text{OH})_2$ in einer Alkalilösung [(SJOLEMMMA⁷⁾] oder mittels $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ in einer Säurelösung (H_2SO_4) [(ROTHMUND⁸⁾, KÖNIG⁹⁾, KNECHT¹⁰⁾]. Der Gesamtgehalt an Chlorid wird alsdann nach VOLHARD bestimmt. Subtrahiert man davon den Gehalt an Chlorat- und Chloridchlorionen, welche mittels gewöhnlicher Methoden in besonderen Proben gefunden werden, so erhält man die Menge des Perchlorats.

¹⁾ SCHERINGA, *Pharm. Weekblad* 48, 15 Zbl. 1911, I 508.

²⁾ CZAPSKI, *Z. analyt. Chem.* 57 (1918), 488.

³⁾ CARNOT, *Compt. rend.* 122 (1896), 452—54.

⁴⁾ BLATTNER und BRASSEUR, *Bull. Soc. chem. Paris* 19, 539; *Chem.-Ztg.* 24 (1900), 767.

⁵⁾ MARQUEYROT, *Ann. Chem. analyt. appl.* 16 (1911), 167.

⁶⁾ LEMB und MORDEN, *Journ. Amer. chem. Soc.* 34 (1912), 812; LEHNER und TOSSEUD, *Journ. Amer. chem. Soc.* 44 (1922), 611; DITRICH und BOLLENBACH, *Ber.* 38 (1905), 751; BLANGEY, *Chem.-Ztg.* 43 (1919), 691; WITTLER, *Chem.-Ztg.* 21 (1897), 75; SEUTFEN, *Ztschr. f. d. ges. Schießwesen* 12 (1917), 17; KREIDER, *Z. anorg. Chem.* 10 (1895), 277.

⁷⁾ SJOLEMMMA, *Z. anorg. Chem.* 42 (1904), 127.

⁸⁾ ROTHMUND, *Z. anorg. Chem.* 62 (1909), 108.

⁹⁾ KÖNIG, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 120 (1922), 48.

¹⁰⁾ KNECHT, *Chem. Ztg.* 33 (1909), 1188.

4. Nach ROTHMUND¹⁾ [auch KÖNIG²⁾, KNECHT³⁾, ROTHMUND und BURGSTALLER⁴⁾] wird zuerst mit Hilfe eines Salzes des dreiwertigen Titans die Gesamtmenge von Perchlorat und Chlorat oxydimetrisch bestimmt, worauf die in einer besonderen Probe gefundene Menge des Chlorats subtrahiert und so der Gehalt an Perchlorat berechnet wird.

5. BLATTNER und BRASSEUR⁵⁾, späterhin auch SCHERINGA und CZAPSKI machten den Vorschlag, zur Bestimmung des Perchlorats im Chlorat das schwefligsaure Gas zu gebrauchen. Eine bestimmte Portion des zu analysierenden Stoffes in Wasser aufgelöst, bearbeiteten sie mit Schwefeldioxyd bis zur vollen Reduktion des Chlorats zum Chlorid. Die eine Hälfte der so bearbeiteten Flüssigkeit wurde zur Bestimmung des Chlorats als Chlorid nach VOLHARD benutzt; die andere Hälfte der Lösung wurde eingedampft, der Rückstand bis zur Umwandlung des Perchlorats ebenfalls in Chlorid geglüht, woraufhin die Gesamtmenge des Chlorids bestimmt wurde. Die Differenz muß den Gehalt von aus Perchlorat stammendem Chlorion ergeben.

Jedoch dürften diese Methoden in Gegenwart großer Mengen von Chlorat und Chlorid nicht genügend genau sein, da der mögliche Fehler beim Berechnen relativ kleiner Mengen Perchlorat unter solchen Bedingungen dem Gehalt desselben nahe kommen oder sogar denselben überschreiten kann.

Für unsere Untersuchung war eine Methode zur direkten Bestimmung eines jeden der Salze und jedenfalls des Perchlorats als solchen zu finden. Es schien uns am zweckmäßigsten, das so verschiedene Verhalten von Perchlorat und Chlorat gegenüber Reduktionsmitteln in der Lösung zu benutzen, und darauf die getrennte oxydimetrische Bestimmung des Perchlorats und des Chlorats zu gründen. Es hat sich nun für unseren Fall das überhaupt von SCHERINGA vorgeschlagene Schwefeldioxyd als ein ausgezeichnetes selektives Reduktionsmittel erwiesen, indem es das Chlorat quantitativ zu Chlorid reduziert, ohne das Perchlorat irgendwie zu verändern und dabei selbst in Schwefelsäure übergeht, welche in relativ verdünnten Lösungen kein Oxydationsmittel darstellt und deswegen die weitere oxydimetrische Bestimmung von Perchlorat keineswegs stören kann.

¹⁾ l. c.

²⁾ l. c.

³⁾ l. c.

⁴⁾ ROTHMUND und BURGSTALLER, *Chem. Ztg.* **33** (1909), 1245.

⁵⁾ BLATTNER und BRASSEUR, *Chem.-Ztg.* **24** (1900), 767 u. 793.

Von den Reduktionsmitteln, die auf das Perchlorat einwirken können, ist, wie es die Arbeiten von ROTHMUND¹⁾, WILLIAMS²⁾, KLING und LASSIER³⁾, KÖNIG⁴⁾, BREDIG und MICHEL⁵⁾ zeigten, am geeignetsten für die oxydimetrische Bestimmung von Perchlorat das dreiwertige Titanchlorid in saurer Lösung.

Indem nun die Einwirkung von dreiwertigem Titan auf das Perchlorat stark saure Lösung erfordert, macht sich die Bildung von Schwefelsäure aus Schwefeldioxyd nur noch bequem und verlangt keine Neutralisation.

Die obenerwähnten Versuche (BLATTNER und BRASSEUR, SCHERINGA, CZAPSKI), das schwefligsaure Gas zur analytischen Bestimmung von Perchlorat zu gebrauchen, haben mit unserer Methode nur sehr wenig Gemeinsames und lösen keinesfalls die von uns gestellte Aufgabe, wenn sie ihr Ziel überhaupt erreichen.

In der Tat:

1. Die Bestimmung von Chlorat als Chlorid nach seiner Zersetzung durch Schwefeldioxyd ist nicht zulässig, weil dabei unumgänglich ein Verlust von Chlor in Form von Sauerstoffverbindungen stattfindet.

2. Das Eindampfen und das darauffolgende Glühen des Rückstandes, der große Mengen von Schwefelsäure und Chlorid enthält, führt zum Verlust von Chlorid in Form von Chlorwasserstoff, oder erfordert große Mengen neutralisierender Mittel, was seinerseits zu Fehlern beim Bestimmen des Chlorids führt.

3. Die Kompliziertheit des ganzen Prozesses der Bestimmung von Perchlorat, der aus einer ganzen Reihe von Manipulationen besteht, von denen jede mit der Möglichkeit selbständiger Fehler und Verluste verbunden ist, macht wiederum die Methode unzuverlässig.

4. Endlich ist die Bestimmung des Perchlorats nicht als solches, sondern als Differenz der Ergebnisse mehrerer verschiedener Bestimmungen mit allen Nachteilen solcher indirekten Methoden behaftet.

Die von uns gebrauchte Methode, nämlich die unmittelbare oxydimetrische Bestimmung von Perchlorat als solchem (nach ROTHMUND) nach vorheriger vollständiger Reduktion des anwesenden Chlorats durch Schwefeldioxyd und vollständigem Entfernen des

¹⁾ ROTHMUND, *Z. anorg. Chem.* **62** (1909), 108.

²⁾ WILLIAMS, *Chem. News* **119** (1919), 8.

³⁾ KLING und LASSIER, *Chem. et Industr.* **4** (1921), 324.

⁴⁾ KÖNIG, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **120** (1922), 48.

⁵⁾ BREDIG u. MICHEL, *Z. phys. Chem.* **100** (1922), 124.

Schwefeldioxyds, wobei in einer besonderen Probe das Chlorat als solches ebenso oxydimetrisch bestimmt werden kann, ist, soviel uns bekannt, von niemandem beschrieben worden, und wir führen deshalb hier die folgenden Resultate unserer Arbeit an.

I. Die Vollständigkeit der Reduktion von Chlorat durch schweflige Säure.

Die erste Aufgabe unserer experimentellen Untersuchung war dahin gerichtet, die Bedingungen quantitativer Reduktion von Chlorat zu Chlorid mit Hilfe von schwefligsaurem Gase, und die Bedingungen der darauffolgenden Entfernung der schwefligen Säure aus der Lösung klarzulegen.

In einen Kolben von 100 cm³ wurden verschiedene Mengen (5,0 bis 15 cm³) einer 50%-Lösung NaClO₃ genommen und auf 30—80 cm³ verdünnt, worauf in der Kälte durch diese Lösung schwefligsaures Gas durchgelassen wurde. Anfangs wird das Gas gierig aufgesogen, die Lösung wird warm und diese selbst, sowie auch der Raum über derselben nehmen infolge des sich entwickelnden Chlors und seiner Oxyde eine gelbe Färbung an.¹⁾ Allmählich entfärben sich die Flüssigkeit und der Raum darüber, während die Lösung sich inzwischen abkühlt. Nach 20—30 Minuten nach der Entfärbung ist die Reaktion praktisch zu Ende. Die in der Lösung rückständig gebliebene schweflige Säure kann praktisch dadurch völlig entfernt werden, daß man durch die beinahe bis zum Sieden erhitzte Flüssigkeit einen Strom von Luft oder Kohlendioxyd durchläßt.

Die folgende Tabelle gibt die Ergebnisse der Prüfung einzelner auf diese Weise bearbeiteten Proben auf den restierenden Chloratgehalt an, zu dessen Bestimmung jede, wie beschrieben, mit SO₂ bearbeitete Probe mit FeSO₄ nach LUNGE und ROSENBAUM²⁾ gekocht und das überschüssige FeSO₄ mit Permanganat abtitriert wurde.

¹⁾ Will man, um das überschüssige schwefligsaure Gas auszunützen, mehrere Analysenproben gleichzeitig mit SO₂ reduzieren, dann muß man sich bei der Nacheinanderschaltung der Kolben vor einer möglichen Explosion hüten und einen neuen Kolben erst dann einschalten, wenn die Flüssigkeit und das Gas in dem vorhergehenden Kolben sich schon entfärbt haben. Bei der Bearbeitung einer einzelnen Probe mit SO₂ haben wir auch ohne Abkühlung der Flüssigkeit keine Explosionsfälle beobachtet.

²⁾ LUNGE, Chem. Techn. Untersuchungsmethoden 1921, S. 991; ROSENBAUM, Z. angew. Chem. (1893), 81.

Tabelle 1.

Nr. der Versuche	1	2	3	4	5	6	7
Verbrauchtes FeSO_4 , umgerechnet auf $\text{cm}^3 \text{KMnO}_4$ von $T = 0,1074$ -n.	0,10	0,00	0,05	0,00	0,05	0,03	0,05
Äquiv. von NaClO_3 zurückgeblieben in der betreffenden Probe	0,00001	—	0,000005	—	0,000005	0,000003	0,000005

Wie man sieht, ist die Reduktion des Chlorats durch schweflige Säure praktisch vollständig und ebenso die Entfernung der Reste von schwefliger Säure.

II. Die Prüfung der Rothmund'schen Methode der Perchloratbestimmung in Anwendung auf unsere Aufgabe.

In der nächst folgenden Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Analyse von chemisch reiner Lösung von KClO_4 mittels TiCl_3 nach ROTHMUND angegeben.

10 cm^3 -Lösung von KClO_4 ($T_{\text{KClO}_4} = 0,491$ oxyd. Äquiv.), verdünnt mit 20 cm^3 Wasser und 20—60 cm^3 H_2SO_4 (1:4), wurden in einen Rundkolben von 400 cm^3 gebracht. Der Kolben war zum Einleiten von Kohlensäure mit zwei Röhren versehen.

Durch die Lösung wurde während 15 Minuten Kohlensäure geleitet, wonach durch die zweite Öffnung im Stopfen eine Lösung von TiCl_3 , die nach ROTHMUND hergestellt und mit Permanganat kontrolliert war, zugegeben wurde. Das kurze Rohr wurde ferner mit einem langen Rohr ($\frac{3}{4}$ Meter) verbunden, das zur Kondensation

Tabelle 2.

KClO_4 ge- nom- men Gr.- Äquiv.	H_2SO_4 (1:4) cm^3	TiCl_3 -Lös.		Dauer des Kochens St.	Zugeg. n. Red.		KMnO_4 verbr. b. Rücktitration cm^3	TiCl_3 verbr. bei Red. in cm^3 der KMnO_4 -Lösung cm^3	KClO_4 gefun- den Gr.- Äquiv.	Differenz gen.-gef. Gr.-Äquiv.	Fehler $\frac{\%}{10}$
		cm^3	Entspr. einer Lös. v. KMnO_4 $= 0,01474$ -n. cm^3		Wasser cm^3	MnSO_4 -Ls. cm^3					
0,004910	50	34,90	54,75	2	200	20	9,50	45,25	0,004860	— 0,000050	— 1,02
0,004910	50	35,00	54,96	1St.30M.	200	20	9,70	45,26	0,004862	— 0,000048	— 0,98
0,004910	20	40,15	63,00	1St.40M.	200	—	17,40	45,60	0,004897	— 0,000013	— 0,25
0,004910	20	40,05	62,90	1	200	—	17,20	45,70	0,004908	— 0,000002	— 0,04
0,004910	60	50,70	78,58	1	200	—	33,00	45,58	0,004895	— 0,000015	— 0,31
0,004910	50	50,90	78,88	1St.20M.	200	—	33,08	45,80	0,004919	+ 0,000009	+ 0,18

des Wasserdampfes diene. Das Reaktionsgemenge wurde binnen $1-1\frac{1}{2}$ Stunden bei beständigem und schwachem Durchleiten von Kohlensäure gekocht. Nachdem die Lösung abgekühlt war, entfernte man das lange Rohr und fügte durch das kurze 200 cm^3 reines, kaltes Wasser hinzu. Das Wasser war vorher durch Kochen und Durchleiten von Kohlensäure von der Luft befreit. Das überschüssige TiCl_3 wurde in einer CO_2 -Atmosphäre mit Permanganat zurücktitriert.

Es ist übrigens von uns die Beobachtung gemacht worden, daß beim Hinzufügen von MnSO_4 -Lösung vor dem Abtitrieren des überschüssigen dreiwertigen Titans mit Permanganat, wie es ROTHMUND und KÖNIG vorgeschlagen haben, das Erkennen des Reaktionsendes dadurch erschwert wird, daß dabei die Färbung des KMnO_4 -Überschusses nicht lila-rot, wie gewöhnlich, sondern gelb-braun, und zwar sehr veränderlich an Intensität und Schattierung ist. Unsere speziell vorgenommenen Versuche zeigten, daß, falls die Lösung genügend verdünnt wird, die Anwesenheit von Chloriden nicht mehr störend bei der Titration wirkt und die ersten paar Tropfen der Lösung KMnO_4 ohne vorherigen Zusatz von MnSO_4 eine intensive Färbung verursachen, die etwa 2—3 Minuten anhält, während eine gleiche Lösung mit demselben Gehalt und derselben Verdünnung von Chlorid und Schwefelsäure in Gegenwart von MnSO_4 -Lösung sogar nach fünf Tropfen keine charaktervolle Färbung bekommt; je mehr MnSO_4 hinzugefügt wird, desto schwieriger ist das Ende der Titration zu kennzeichnen und desto mehr wird Permanganat zur Titration verbraucht.

Aus der Tabelle 2 sieht man, daß das Hinzufügen von 20 cm^3 MnSO_4 -Lösung¹⁾ den Fehler der Bestimmung von $0,25\%$ bis auf $1,0\%$ vergrößert.

Darauf fußend, haben wir bei den folgenden Analysen das überschüssige TiCl_3 ohne Zusatz von MnSO_4 vorgenommen, dabei aber mußte das Reaktionsgemisch mit $200-250\text{ cm}^3$ reinem, luftfreiem Wasser verdünnt werden.

III. Die Prüfung der neuen Methode durch Untersuchung einer chemisch reinen 50% igen Lösung von Natriumchlorat auf den Gehalt an Perchlorat.

10 cm^3 50% ig chemisch reiner Lösung von NaClO_3 wurden mit schwefligsaurem Gase, wie schon im I. Teile beschrieben, bearbeitet.

¹⁾ Nach REINHARDT: $67\text{ g MnSO}_4 \cdot 4\text{ H}_2\text{O} + 138\text{ cm}^3 \text{ N}_3\text{PO}_4$ (sp. Gew. 1,7) + $130\text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ (sp. Gew. 1,82) + Wasser bis 1 Liter.

Die Flüssigkeit wurde dann nach dem Entfernen von schwefliger Säure in einen Reagenskolben gebracht, mit 10–20 cm³ TiCl₃-Lösung versetzt und mit Permanganat zurücktritiert — auf Perchlorat geprüft. (Vgl. Teil II.) Schwefelsäure wurde zum Ansäuern nicht mehr hinzugefügt, da bei der Reduktion von Chlorat durch schwefligsaures Gas auf 1 g Chlorat 2,76 g 100% ige H₂SO₄ entstehen.

Tabelle 3.

TiCl ₃ -Lösung zugefügt		Dauer des Kochens Stunden	Wasser zugegeben nach der Reduktion cm ³	KMnO ₄ verbraucht bei Rücktitration cm ³	Abweichung in Gr.-Äquiv.
cm ³	Entsprechend einer KMnO ₄ -Lös. 0,1074-n. cm ³				
14,15	21,90	1	250	21,80	0,000011
13,22	20,50	1 St. 40 M.	250	20,70	0,000021
15,10	23,30	1 St. 20 M.	250	23,30	0,000000
12,10	17,50	1	250	17,40	0,000011
14,40	21,23	1	250	21,20	0,000003
14,15	21,93	1	250	21,80	0,000014
13,76	21,29	1 St. 30 M.	250	21,05	0,000026

Man sieht aus der Tabelle 3 (Kolumne 2, 5 und 6), daß bei der tatsächlichen Abwesenheit des Perchlorats die Bearbeitung der Lösung mit schwefligsaurem Gase zwecks Reduktion von Chlorat keine Reste hinterläßt, welche auf das TiCl₃ einwirken und so dadurch die Zuverlässigkeit der nachfolgenden, direkten Perchloratbestimmung irgendwie beeinträchtigen könnten.

IV. Bestimmung von Perchlorat in Gegenwart von viel Chlorat.

Es wurde ein Gemenge von 5 oder 2,5 cm³-Lösung von KClO₄ (T_{KClO₄} = 0,491 oxyd. Äquiv.) + 10 cm³ 50%-Lösung NaClO₃ + 10

Tabelle 4.

KClO ₄ ge- nommen Gr.- Äquiv.	TiCl ₃ -Lös. zugefügt		KMnO ₄ ver- braucht bei Rück- titration cm ³	TiCl ₃ verbr. bei Red. in cm ³ d. KMnO ₄ - Lösung cm ³	KClO ₄ ge- funden Gr.- Äquiv.	Differenz gen.-gef. Gr.-Äquiv.	Fehler
	cm ³	Entsprechend einer KMnO ₄ -Lös. 0,1074-n. cm ³					
0,002455	27,50	42,63	19,50	23,12	0,002483	+0,000028	+1,03 %
0,002455	23,95	37,20	14,55	22,65	0,002432	-0,000023	-0,94
0,002455	24,00	36,70	14,04	22,66	0,002433	-0,000022	-0,88
0,001228	16,85	25,30	13,65	11,65	0,001246	+0,000018	+1,40
0,001228	15,97	24,03	12,04	11,63	0,001246	+0,000018	+1,40
0,001228	12,05	18,35	6,90	11,45	0,001230	+0,000002	+0,16

Mittlerer Fehler +0,000004 | +0,36 %

bis 50 cm³ H₂O hergestellt. Dieses Gemisch wurde zuerst mit schwefligsaurem Gase bearbeitet (vgl. Teil I), worauf TiCl₃ hinzugegeben und die Lösung auf Perchlorat analysiert wurde (vgl. Teil II).

V. Bestimmung von Perchlorat in Lösung, die neben beträchtlichen Mengen von Chlorat viel Chlorid und auch noch Chromat enthält.

Um der Zusammensetzung der Lösungen elektrolytischer Arbeitsbäder bei der Herstellung von Chlorat aus Kochsalz näher zu treten, haben wir auf künstliche Weise ein Gemenge hergestellt, das

0,2455 Äquiv. in 1 Liter KClO₄,
 50 % „ NaClO₃,
 8 % „ NaCl,
 1,3—1,5 % „ Na₂CrO₄

enthielt.

10 cm³ solcher Lösung, bis auf 50 cm³ verdünnt, wurden, wie es schon früher besprochen, mit schwefligsaurem Gase bearbeitet, wonach das Perchlorat durch Kochen mit TiCl₃ und Abtitrierung des Überschusses von TiCl₃ mit Permanganat bestimmt wurde. Die Gegenwart des Chlorids sowie der oben erwähnten Menge von Chromat, wie es aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist, hat keinen merklichen Einfluß auf die Genauigkeit der Bestimmung von Perchlorat.

Die Färbung (grün-blau), die durch die Gegenwart des reduzierten Chromats in der gebrauchten Verdünnung (10 cm³ der Probe in 200 cm³ Wasser gelöst) verursacht ist, erschwert das Erkennen vom Titrationsende des überschüssigen TiCl₃ mit Permanganat gar nicht.

Tabelle 5.

KClO ₄ ge- nommen Gr.- Äquiv.	TiCl ₃ -Lös. zugefügt		KMnO ₄ ver- braucht bei Rück- titration cm ³	TiCl ₃ verbr. bei Red. in cm ³ d. KMnO ₄ - Lösung cm ³	KClO ₄ ge- funden Gr.- Äquiv.	Differenz gen.-gef. Gr.-Äquiv.	Fehler
	cm ³	Entsprechend einer KMnO ₄ -Lös. 0,1074-n. cm ³					
0,002455	25,00	37,75	15,40	22,35	0,002401	-0,000054	-2,2 %
0,002455	25,00	37,75	14,95	22,80	0,002449	-0,000006	-0,24
0,002455	25,00	37,75	15,10	22,65	0,002433	-0,000022	-0,90
0,002455	24,95	37,67	15,00	22,67	0,002435	-0,000020	-0,82
0,002455	26,10	39,41	16,66	22,75	0,002443	-0,000012	-0,47
0,002455	25,00	37,75	14,85	22,90	0,002459	+0,000004	+0,16

Mittlerer Fehler -0,000018 | -0,74 %

Zusammenfassung.

1. Das Schwefeldioxyd reduziert das Chlorat in seinen Lösungen (von 5—20 %) zum Chlorid praktisch vollständig, ohne auf das Perchlorat einzuwirken.

2. Die rückständige schweflige Säure wird binnen 10—15 Minuten durch Kochen der Lösung oder Durchleiten von Luft oder Kohlensäure aus der Lösung völlig entfernt.

3. Das nach dem Zersetzen von Chlorat in der Lösung zurückbleibende Perchlorat kann mit TiCl_3 in stark saurer Lösung nach ROTHMUND genau bestimmt werden.

4. Die bei der Reduktion des Chlorats mit schwefliger Säure entstehende Schwefelsäure ist für die oben erwähnte Reaktion — Oxydation von TiCl_3 durch Perchlorat — gerade eben notwendig.

5. Die Anwesenheit beträchtlicher Mengen von Chlorid wirkt nicht ein auf die Genauigkeit der Titration des überschüssigen TiCl_3 mit Permanganat, falls man das Reaktionsgemenge vor der Titration genügend mit Wasser verdünnt hat.

6. Die Anwesenheit kleiner Mengen von Chromaten wirkt auch nicht störend auf die beschriebene Analyse ein.

7. Der Fehler einzelner Bestimmungen von Perchlorat in Gegenwart von Chlorat, Chlorid und Chromat schwankt in den Grenzen: $\pm 0,000025$ Äquiv. (= 0,43 Milligramm KClO_4).

8. Die von uns ausgearbeitete Methode erlaubt also kleine Mengen von Perchlorat in elektrolytischen Bädern und überhaupt in Gegenwart von Chlorat, Chlorid und Chromat analytisch zuverlässig und genau, und zwar unmittelbar als solches, oxydimetrisch zu ermitteln.

*Moskau, Laboratorium für physikalische Chemie der Universität,
1. Dezember 1927.*

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Dezember 1927.