

Blindversuche mit ätherischer Schwefelkohlenstofflösung ergaben:

angewandt	gefunden
256,0 mg CS <sub>2</sub>	645,2 mg CS <sub>2</sub> P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> = 98,6 %
128,0 mg CS <sub>2</sub>	329,8 mg CS <sub>2</sub> P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> = 100,8 %.

Jede Bestimmung wurde mit 10 g Viscose ausgeführt, die auf 100 ccm verdünnt und durch Zutropfenlassen von 50 ccm normaler Schwefelsäure unter Umschwenken zersetzt wurde. Um sicher zu sein, daß die Reaktion vollständig verlief, wurde der Rundkolben im Wasserbad langsam auf 100° erhitzt. Während der Dauer der Reaktion wurde ein langsamer Stickstoffstrom durch die Apparatur geleitet.

### 2. Schwefelwasserstoff.

Die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs geschah derart, daß die Abgase aus dem Zersetzungskolben, der im übrigen genau dem beschriebenen entsprach, unmittelbar in ein mit 25 ccm  $\frac{1}{10}$  normaler Jodlösung und entsprechender Menge Wasser beschicktes Zehnkugelrohr geleitet wurden. Der Jodverbrauch wurde durch Rücktitration mit Natriumthiosulfatlösung ermittelt.

Blindversuche mit chemisch reinem Schwefelnatrium ergaben:

angewandt	verbraucht	wiedergefunden
39,0 mg Na <sub>2</sub> S	10,03 ccm Jodlösung	100,3 %
78,0 mg Na <sub>2</sub> S	20,18 ccm Jodlösung	101,0 %.

Jede Bestimmung wurde mit 5 g Viscose ausgeführt, die auf 100 ccm verdünnt und durch Zutropfenlassen von 25 ccm normaler Schwefelsäure zersetzt wurde. Im übrigen wurde, wie oben angegeben, verfahren. [A. 23.]

## Ein direktes gewichtsanalytisches Verfahren zur Bestimmung des Perchlorats im Chilesalpeter.

Von GEORG LEIMBACH, Geisenheim a. Rh.  
(Eingeg. 20. Jan. 1926.)

Diphenyl-anilo-hydrotriazol ( $C_{20}H_{16}N_4$ ), das als Nitron bekannte Fällungsreagens auf Salpetersäure, eignet sich nach Fichter und Schmid<sup>1)</sup> auch zur gravimetrischen Perchlorsäurebestimmung. Zwar gibt nach Busch<sup>2)</sup> auch Chlorsäure, die ebenfalls als Salz im Chilesalpeter enthalten ist, ein schwer lösliches Nitronsalz, doch kann sie ebenso wie die Salpetersäure durch mehrfaches Abdunsten mit Salzsäure leicht zerstört werden, während Perchlorat hierbei nicht angegriffen wird, so daß ein Gemenge von Chlorid und Perchlorat entsteht. Im Chilesalpeter ist jedoch weniger als 1% Kaliumperchlorat enthalten, so daß nach dem Abrauchen die Aufgabe zu lösen wäre, kleine Perchloratmengen neben sehr viel Kochsalz zu bestimmen. Orientierende Versuche zeigten, daß die großen Kochsalzmengen die Bestimmung der Perchlorsäure mit Nitron stören. Natriumnitrat hat eine viel größere Löslichkeit als Kochsalz, die es unter bestimmten Bedingungen auch ermöglicht, durch Zusatz von Salzsäure zu einer Natriumnitratlösung Kochsalz auszufällen. So wird aus einer hochkonzentrierten Chilesalpeterlösung durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure der größte Teil des enthaltenen Natriums als Kochsalz ausgeschieden. Beim Versetzen einer Lösung von 10 g Natriumnitrat in 20 ccm Wasser mit 100 ccm konzentrierter Salzsäure fielen 6,5 g Kochsalz aus, so daß nur noch 0,5 g Kochsalz als Eindampfrückstand verblieben.

Zur Prüfung der sich auf diese Gedankengänge aufbauenden direkten gewichtsanalytischen Bestimmungsmethode des Perchloratgehaltes im Chilesalpeter wurden Versuche mit synthetischen Gemischen ausgeführt.

<sup>1)</sup> Z. anorg. Ch. 98, 143 [1916].

<sup>2)</sup> Treadwell, Lehrbuch der analyt. Chemie (9. Aufl.), II. Bd., 383.

10 g Natriumnitrat wurden in 25 ccm einer Standard-Kaliumperchloratlösung (0,05 g Kaliumperchlorat enthaltend) gelöst und mit 100 ccm konzentrierter Salzsäure langsam versetzt. Der Niederschlag wurde durch Jenaer Glasglocke mit porösem Boden filtriert und mit konzentrierter Salzsäure viermal nachgewaschen. Das Filtrat wurde in eine Porzellanschale übergespült und auf einem Wasserbad zu einem kleinen Volumen eingedampft. Das ausgeschiedene Salz wurde in Wasser gelöst, sodann konzentrierte Salzsäure zugegeben, eingedampft und diese Operation 3—4 mal wiederholt. Sodann sind die störenden Säuren entfernt. Es ist zu empfehlen, zum Schluß dieser Operationen zur Trockene einzudampfen, da die überschüssige Salzsäure hierdurch verjagt wird. Nunmehr wurde der Eindampfrückstand in Wasser gelöst, quantitativ in ein Becherglas übergespült und mit Wasser auf ein Volumen von 200—250 ccm gebracht. Sodann wurde die Lösung mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert und fast zum Sieden erhitzt. Nun wurden 10 ccm Nitron-Acetatlösung (10 g Nitron in 100 ccm 5%iger Essigsäure gelöst) zugefügt, und die Lösung langsam abkühlen gelassen, da bei schnellerem Abkühlen sich das Nitron-perchlorat nicht in den gewünschten größeren Kristallchen abscheidet. Nachdem die Lösung einige Stunden bei Zimmertemperatur (15°) gestanden hatte, wurde der Niederschlag durch Glasglocke mit porösem Boden filtriert und mit an Nitron-perchlorat gesättigtem Wasser einige Male nachgewaschen, schließlich wurde er bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen.

### Beleganalysen:

Einwage in Gramm NaNO <sub>3</sub>	Gefundene Menge in Gramm Nitron-perchlorat	Gefundene Menge in Gramm KClO <sub>4</sub>	
		Nitron-perchlorat	KClO <sub>4</sub>
10	0,050	0,1501	0,050
10	0,050	0,1496	0,050
10	0,050	0,1510	0,0507

Die Tabelle zeigt, daß der Perchloratgehalt des Natriumnitrates nach dieser Methode bis auf hundertstel Prozente genau bestimmbar ist.

Zur Bestimmung des Perchloratgehaltes von Chilesalpeter ist sinngemäß wie beschrieben zu verfahren. Enthält der Salpeter merkliche Mengen Kalium, so ist etwas abweichend zu verfahren \*).

[A. 14.]

## Hochempfindliches Congopapier.

Von F. W. HORST, Neckargemünd.

2. Mitteilung<sup>1)</sup>.

(Eingeg. 28. Jan. 1926.)

Durch mehrere auf meinen ersten Artikel hin erhaltene Zuschriften, die als Beweis für ein mancherorts vorliegendes Interesse für hochempfindliches Congopapier gelten dürfen, bin ich zu weiteren Versuchen über die Herstellung eines solchen veranlaßt und dabei auf einen wichtigen, mir vorher nicht bekannten Punkt aufmerksam geworden.

Man kann die Empfindlichkeit des Congopapiers noch merklich steigern, wenn man den Farbstoff sensibilisiert durch Abstumpfen (oder Anätzen, wie ich es nennen möchte). Dieses Abstumpfen besteht in einer teilweisen Bindung eines der beiden Natriumatome in der Molekel des neutralen Farbstoffes durch Säure. Dadurch wird der Farbstoff dem Zustande als blauer Farbkörper, auf dessen Bildung ja die Indikatoreigenschaft des Congos beruht, näher gebracht, so daß weniger Wasserstoffionen zur völligen Umwandlung nötig sind. Die Idealphase wäre dann erreicht, wenn das Mononatriumsalz (die Halbsäure) vorläge, indessen ist dieser

\* ) Wir machen hierdurch auf den im nächsten Heft erscheinenden Aufsatz von Prof. Hahn, Frankfurt, über: „Die Erkennung und Bestimmung kleiner Mengen von Perchlorat im Chilesalpeter und im Chlorat“, aufmerksam. Die Schriftleitung.

<sup>1)</sup> 1. Mitteilung, Z. ang. Ch. 38, 947 [1925].

Zustand praktisch deshalb ausgeschlossen, weil die braune Farbnuance des Mononatriumsalzes ein Erkennen der blauen Färbung bei sehr verdünnten Säurelösungen fast unmöglich macht. Man muß sich daher mit einer weniger empfindlichen Phase begnügen, die man auf verschiedene Weise herbeiführen kann. Entweder man wählt ein von Haus aus ziemlich sauer reagierendes Filtrerpapier oder man versetzt die Congolösung mit einer zur Bildung der Halbsäure nicht ausreichenden Menge Säure, oder, was noch vorteilhafter ist, man löst neben dem neutralen Farbstoff noch eine bestimmte Menge des blauen Farbkörpers mit auf und hat auf diese Weise die Möglichkeit, mit Congolösungen ganz beliebigen Charakters arbeiten zu können. Da der Abstumpfung der Congolösung wegen der Gefahr des Ausfällens des Farbstoffes gewisse Grenzen gesetzt sind, so geht man von einem schon etwas sauer reagierenden Rohpapier aus. Der Säuregehalt desselben wird ermittelt durch Einhängen von Streifen in eine verdünnte Lösung von Congo, am besten einer Mischung von Lösung A u. B. (siehe weiter unten). Zeigt sich beim capillaren Aufstieg eine graublaue Randzone und darüber eine reinblaue schwach gefärbte Oberzone, so ist das Papier ziemlich sauer, anderenfalls neutral oder nur schwachsauer. Je nach dem Ausfall dieser Vorprüfung verwendet man für die Probeanfärbung Lösung A oder B für sich oder Mischungen beider. Die Beurteilung kann erst nach dem Trocknen der Streifen erfolgen, da sich der Farbton während des Trocknens sehr ändert.

Ich verwende zwei getrennte Lösungen, A eine neutrale mit 0,5—0,4 g neutralem Farbstoff in 100 ccm, B. eine abgestumpfte mit 0,35(—0,28) g neutralem Farbstoff + 0,12(—0,10) g blauem Farbkörper in 100 ccm.

Der Ton des trocknen Papiers soll etwas kupferfarben sein, derart, daß der schwache blaue Ring, den eine  $\frac{1}{8000}$  n bis  $\frac{1}{10000}$  n HCl darauf erzeugt, sich noch deutlich von dem umgebenden Papier abhebt. Als sehr geeignet hat sich Filtrerpapier Nr. 1106<sup>2)</sup> erwiesen, denn es gibt sowohl mit Lösung A wie mit einer Mischung von 80 ccm A + 20 ccm B, kalt angefärbt, ein Congopapier, auf dem ein gutes Auge selbst noch  $\frac{1}{12000}$  n HCl erkennen kann.

Beim Anfärben bedenke man, daß die Lösung durch die saure Reaktion des Rohpapiers beeinflußt und weiter abgestumpft wird. Man nehme deshalb immer nur ein kleines Quantum der fertigen Lösung, färbe darin einige Streifen und lasse das Abtropfende nicht in die Lösung zurückfließen. Die Streifen sollten möglichst im Dunkeln und in säure- und ammoniakfreier Luft getrocknet werden.

Zum Nachweis noch geringerer Säurekonzentrationen eignet sich die colorimetrische Vergleichsmethode. Man beschickt von zwei Reagensgläsern das eine mit 5—15 ccm (je nach der Verdünnung) der zu prüfenden Säurelösung, das andere mit ebensoviel destilliertem Wasser und gibt zu beiden je 5—7 Tropfen einer auf das 20 fache verdünnten Lösung B. Bei  $\frac{1}{50000}$  n HCl läßt sich dann zwischen beiden noch ein deutlicher Farbunterschied wahrnehmen, für ein gutes Auge noch bei  $\frac{1}{60000}$  n.

Man nehme zu diesen Prüfungen nur Gefäße aus chemisch sehr widerstandsfähigem Glase, da die äußerst verdünnten Säurelösungen sonst durch Aufnahme von Alkali aus dem Glase in ihrem Wert merklich beeinflußt werden.

Zur Herstellung der Salzsäurelösungen verwende ich Betainchlorhydrat, das bekanntlich beim Auflösen in Wasser vollkommen in seine beiden Komponenten dissoziiert, als fester Körper leicht abzuwägen ist und infolge seines hohen Molekulargewichtes eine große Genauigkeit beim Abwägen nicht erforderlich.

Ich mußte es mir versagen, an dieser Stelle auf

<sup>2)</sup> Der Firma C. Schleicher & Schüll, Düren.

Einzelheiten näher einzugehen, ich bin aber gern bereit, solche auf Anfrage zu übermitteln und auch diesmal reichlicher bemessene Proben meines neuen Papiers an Interessenten abzugeben<sup>3)</sup>. [A. 21.]

## Rundschau.

### Gewerbehygienischer Vortragskurs in Breslau.

(19.—23. April 1926.)

Im Rahmen ihrer vierteljährlich in den wichtigsten deutschen Industriebezirken stattfindenden Ausbildungskurse für Beamte, Ärzte, Betriebsleiter, Sozialangestellte und alle Personen, die sich wissenschaftlich oder praktisch mit den Fragen der gewerblichen Hygiene und Unfallverhütung befassen, veranstaltet die Deutsche Gesellschaft für Gewerbehygiene im April in Breslau für das schlesische Industriegebiet einen gewerbehygienischen Vortragskurs. Es werden insbesondere behandelt: Allgemeine Fragen der Gewerbehygiene und Unfallverhütung, gewerbliche Vergiftungen, Hautschädigungen, Hygiene und Unfallverhütung im Bergbau und Hüttenwesen und in anderen wichtigen, schlesischen Industriezweigen, Atemschutz und Gasschutzgeräte, Heizung und Lüftung gewerblicher Betriebe und erste Hilfe bei Unfällen. Nähere Auskunft erteilt die Geschäftsstelle der Gesellschaft, Frankfurt a. M., Viktoria-Allee 9.

#### Programmentwurf:

**Montag, den 19. April:** „Was muß der Arzt, der Unternehmer und der Arbeiter von der neuen Verordnung über die Einbeziehung der Berufskrankheiten in die Unfallversicherung wissen?“ Referent: Prof. Dr. Curschmann, Wolfen. — „Grundlagen, Wege und Ziele der Unfallverhütung“. Referent: Geheimrat Dr. Fischer, Potsdam, Senatspräsident im Reichsversicherungsamt. — „Berufsgefahren im Bergbau und Hüttenwesen“. Referent: Oberbergrat Weber, Breslau.

**Dienstag, den 20. April:** „Die gewerbliche Bleivergiftung“. Referent: Prof. Dr. Weisbach, Dresden, wissenschaftlicher Direktor des Deutschen Hygiene-Museums. — „Erste Hilfe bei Unfällen in gewerblichen Betrieben“. Referent: Gewerbemedizinalrat Dr. Neumann, Breslau. — „Das Unfallverhütungsbild“. Referent: E. Schindler, Breslau, technischer Aufsichtsbeamter der Schlesischen Eisen- und Stahlberufsgenossenschaft. — „Unfallverhütung in Amerika“ (Erfahrungen und Ergebnisse einer Ende 1925 im Auftrage des Verbandes der Deutschen Berufsgenossenschaften unternommenen Studienreise nach Amerika). Referent: Gewerbeassessor a. D. Michels, Berlin, Leiter der Zentralstelle für Unfallverhütung beim Verband der deutschen Berufsgenossenschaften.

**Mittwoch, den 21. April:** „Gesundheits- und Unfallgefahren der Textilindustrie, insbesondere der schlesischen Leinenindustrie und ihre Verhütung“. Referent: Gewerberat Loch, Waldenburg. — „Berufsgefahren in der Steinindustrie und ihre Verhütung“. Referent: Spielmann, Breslau, technischer Aufsichtsbeamter der Sektion VIII der Steinbruchs-Berufsgenossenschaft. — „Gewerbliche Hautschädigungen und ihre Verhütung“. Referent: Prof. Dr. Chajes, Berlin. — „Atemschutz und Gasschutzgeräte“. Referent: Dipl.-Ing. Wollin, Berlin.

**Donnerstag, den 22. April:** „Unfallverhütung in der Landwirtschaft“. Referent: ein Vertreter der Landwirtschaftlichen Berufsgenossenschaften. — „Ungeziefer und Bakterienbekämpfung“. Referent: Dr. Michael, Dresden. — „Gefahren der Glasindustrie und ihre Verhütung“. Referent: Gewerberat Brinkmann, Görlitz. — „Heizung und Lüftung gewerblicher Arbeitsräume“. Referent: Oberregierungs- und Gewerberat Wenzel, Berlin, Vorsitzender des Vereins deutscher Gewerbeaufsichtsbeamten. — Aussprache.

**Freitag, den 23. April:** Besichtigung industrieller Betriebe.

<sup>3)</sup> Bei Vergütung der Auslagen.