

tionen von N e r n s t u. a. leisteten darum auch der quantitativen Mikrochemie gute Dienste. Heutzutage ist die mikrochemische Wage von Wilh. H. F. K u h l m a n n in Hamburg viel in Gebrauch und nach einiger Übung nicht allzu schwer zu handhaben. Freilich muß man bei Mikrowagen erheblich mehr Rücksicht auf zweckmäßige Aufstellung, Temperatur, Aufenthalt von Personen im Zimmer u. a. nehmen, wie bei den gewöhnlichen analytischen Wagen, und es ist nötig, diese Einflüsse nach der regelrechten Aufstellung der Wage zu prüfen. Bei sachgemäßem Arbeiten ist der Unterschied zweier aufeinander folgender Wägungen nicht größer als 0,002 mg.

Bei den quantitative Bestimmungen gehen sogenannte Rückstandsbestimmungen (Kristallwasser, Platinbestimmung aus Chloroplatinaten, Bestimmung des Kaliums im Weinsteine als Kaliumsulfat u. a.) sehr leicht und rasch. Bei den Fällungsanalysen ist oft die Methode mit dem sogenannten Saugstäbchen<sup>10)</sup> sehr bequem. Man kann es leicht selbst herstellen, indem man ein Glasröhrchen kurz vor seinem Ende verdickt, so sein Lumen verengt und dann das Ende trichterartig erweitert. In diese Erweiterung bringt man erst einen pörösen Platinpropf und dann feinen Goochtiegelglasbest hinein bis er den Niederschlag gut zurückhält. Dann wird er durch Umlegen eines Teils des Glasrandes befestigt. Dieses Saugstäbchen wird zusammen mit einem passenden Mikrobecher aus Glas oder Porzellan erst gewogen und dann eine Fällung von z. B. Silberchlorid darin vorgenommen. Ist die vollenet, so saugt man bei passender Versuchsanordnung erst die Mutterlauge, dann nachgegebenes Waschwasser ab, bis das Fällungsprodukt rein ist. Nun wird getrocknet, und Mikrobecher, Saugstäbchen und Niederschlag werden von neuem gewogen. Die Differenz gibt das Gewicht des Niederschlages. Diese Stäbchenmethode stellt geringere Anforderungen an die Geschicklichkeit des Arbeitenden als andere quantitative Filtrierverfahren und wird besonders im E m i c h schen Laboratorium weiter ausgebaut.

„Über andere quantitative mikroanalytische Verfahren möge man in E m i c h s Praktikum nachlesen. Hier sind auch die mikro-maß-analytischen Verfahren beschrieben<sup>11)</sup>. Jedenfalls liegt hier noch ein aussichtsreiches Arbeitsgebiet vor uns.

Aber nicht nur auf unorganischem, sondern auch auf organischem Gebiete haben mikrochemische Methoden große Erleichterungen gebracht und sich gut eingebürgert. Man kann mit einem Kubikmillimeter Flüssigkeit in einer einfachen Capillare genaue Siedepunktsbestimmungen ausführen<sup>12)</sup>. In kleinen, unschwer aus Glasrohr herstellbaren Fraktionierrörchen<sup>13)</sup>, kann man fraktionierte Destillationen vornehmen. Ebenso ist die Mikrosublimation<sup>14)</sup> schon weitgehend ausgearbeitet und die Molekulargewichtsbestimmung nach K. R a s t<sup>15)</sup> oft verwendet. Eine ganze Reihe eleganter und praktischer quantitativer Mikromethoden verdanken wir aber Fritz P r e g l und seinen Schülern<sup>16)</sup>.

Am bekanntesten sind seine Methoden zur Mikroelementaranalyse. Man kann danach mit einigen Milligrammen (zur Not genügt auch eines) Substanz je eine Kohlenwasserstoff- oder Stickstoffbestimmung ausführen, wobei man es mit einfachen Apparaten und nicht sehr schwer zu erlernenden Prozessen zu tun hat. Dabei spart man viel Gas und Material und nach der nötigen Übung

auch Zeit. Besonders bequem gestaltet ist die Stickstoffbestimmung nach D u m a s (Mikro-Dumas), bei der nur zwei Wägungen auszuführen sind und die in so kurzer Zeit fertig ist, daß man evtl. an einem Tag eine ganze Reihe davon ausführen kann.

Aber auch seine mikroanalytischen Bestimmungen der Halogene, des Schwefels und die besonders von seinem Schüler, Prof. L i e b , ausgearbeiteten quantitativen Bestimmungen des Phosphors und Arsens haben sich als sehr vorteilhaft erwiesen. P r e g l hat auch eine Apparatur für Mikroelektroanalyse angegeben und gezeigt, wie man sie bei der quantitativen Bestimmung des Kupfers in Gemüsekonserven anwenden kann. Von seinen Mikrobestimmungen organischer Atomgruppen sind besonders die titrimetrische für Carboxyl, ferner die für Methoxyl, Äthoxyl und von an Stickstoff sitzendem Methyl zu erwähnen. Einen weiteren Fortschritt bedeutet dann die Bestimmung des Molekulargewichts mit kleinen Mengen organischer Substanz nach der Methode der Siedepunkterhöhung. Die Mikrobestimmung des Stickstoffs nach K j e l d a h l (Mikro-Kjeldahl) ist jetzt apparativ so vollendet, daß sie im Betrieb teilweise automatisch arbeitet. Sie dürfte den Praktikern große Ersparnisse an Zeit und Material bringen.

Die mikroanalytischen Methoden sind, wie gesagt, noch nicht in die Lehrpläne der Hochschulen aufgenommen worden. Es dürfte sich aber empfehlen, die heranzubildenden Chemiker auch auf sie einzustellen, denn ihnen gehört die Zukunft.

[A. 16.]

## „Über Isolieröle.“

(Eingeg. 14. März 1926.)

In der Nr. 9 der Z. ang. Ch. schreibt Dr. S t ä g e r in seinem Bericht über Isolieröle auf Seite 308 bei der Erwähnung der Sitzung der Fachgruppe Brennstoff- und Mineralölchemie über mein Referat folgende Sätze: „In dem einleitenden Referate betonte B a u m , daß gerade auf diesem Gebiete in letzter Zeit von verschiedenen Seiten sehr viel gearbeitet wurde. Es sei aber nach seiner Auffassung fraglich, ob sich all die Mühe lohne.“

Aus diesen Sätzen könnte der Schluß gezogen werden, als ob ich überhaupt von der wissenschaftlichen Bearbeitung der Fragen hinsichtlich der Untersuchung von Transformator- und Turbinenölen abraten wollte. Ich habe seinerzeit gesagt, daß die vielen Arbeiten, welche sich mit der Klärung der Frage befassen, ob man die Verteerungszahl der genannten Öle mit Natriumsuperoxyd, durch die Methode nach S c h w a r z - M a r c u s s o n ohne Sauerstoff, oder nach der sogenannten Schiedsmethode mit Sauerstoff richtig erfaßt, nicht der angewandten Mühe lohne, da Öle mit sehr guten Verteerungszahlen durchaus nicht die Gewähr bieten, daß sie sich auch im Betriebe bewähren. Ich habe dann direkt zur Weiterarbeit, aber auf anderen Wegen, aufgefordert.

Dr. G. B a u m , Wattenscheid.

[A. 53.]

## Nochmals die Rolle des Bicarbonats im Trockenlöscher.

Von Dr. C. G E N T S C H , Berlin.

(Eingeg. 3. März 1926.)

Meine in Nr. 43, Jahrg. 1925 dieser Zeitschrift unter gleicher Überschrift veröffentlichten Ausführungen finden in Nr. 6, Jahrg. 1926 durch B i e s a l s k i eine Besprechung, der ich noch einiges gegenüberstellen möchte:

Die länger als ein halbes Jahrhundert bekannte leichte Zersetzung des Natriumbicarbonats in der Hitze, wie sie auch in dem verbreiteten Lehrbuch der anorganischen Chemie

<sup>10)</sup> F. E m i c h , ebenda, S. 63.

<sup>11)</sup> S. 75 ff.

<sup>12)</sup> ebenda, S. 36.

<sup>13)</sup> ebenda, S. 38.

<sup>14)</sup> ebenda, S. 40 ff.

<sup>15)</sup> ebenda, S. 127.

<sup>16)</sup> Die quantitative organische Mikroanalyse, Berlin 1922.

von Hoffmann mit ihren Gesetzmäßigkeiten referiert ist, wird kein Mensch bestreiten. Aber die Auswirkung dieser Gesetze hat bei dem lebendigen Geschehen des Feuerlöschens eine sehr wesentliche Beziehung, nämlich zur Zeit. Sie bildete ja auch den Ausgangspunkt meiner Ausführungen, mit denen ich an Haertings Worte anknüpfte: „Es ist nicht ganz ersichtlich, wie das Bicarbonat seine frappant schnelle, ja schlagartige Branderstickungswirkung einerseits durch die große Abkühlung seiner Umgebung, anderseits durch Selbstzersetzung unter Einfluß der Hitze in wenigen Augenblicken gleichzeitig entfalten soll“.

Die üblichen Handtrockenlöscher sind keine Hilfsmittel zur Löschung großer Brände, sondern sollen kleine Brände im Keime ersticken. Ihre Funktion gegenüber dem Brandherd spielt sich in wenigen Sekunden — Haerting sagte „schlagartig“ — ab. Ich stellte folgenden Laboratoriumsversuch an: ein geräumiger Porzellantiegel wurde je 10 Minuten über einem gewöhnlichen Bunsenbrenner vorerhitzt und hierauf, während die Flamme darunter weiter brannte, mit je 2 g vorher abgewogenem Natriumbicarbonat beschickt. Nach bestimmter Zeit wurde der Tiegel durch Umkippen entleert und der Gewichtsverlust des Bicarbonats bestimmt; es betrug der Gewichtsverlust:

nach  $\frac{1}{4}$  Minute — 4 %, nach 1 Minute — 24 %,  
nach  $\frac{1}{2}$  Minute — 12 %, nach 3 Minuten — 36 %,

während nach der Theorie entsprechend der Gleichung



sich 37 % Gewichtsverlust berechnen.

Die Zersetzung war also nach  $\frac{1}{4}$  Minute noch im Anfang und das bei fortduerndem Erhitzen des Tiegels! Daß die Verhältnisse bei schlagartig erlöschendem Feuer in einer Kohlensäure-Atmosphäre wesentlich ungünstiger liegen, als bei diesem Versuch, ist wohl klar.

Das von Biesalski zitierte gerichtliche Gutachten des Herrn Branddirektors Bahrdt beschäftigt sich in der Hauptache mit der Gegenüberstellung der „richtigen Mischung“, d. i. der Kohlensäurefüllung gegenüber der Luftfüllung als Druckgas und geht die Interessenten der „richtigen Mischung“ an. Meine Bemerkungen bezogen sich auf die Rolle des Bicarbonats allgemein; Luft nahm ich als Kompressionsmittel, weil ich sie eben zur Hand hatte, aber für Kohlensäurefüllung liegt die Zersetzungskraft des Bicarbonats aus den angegebenen Gründen eher noch ungünstiger!

Ausschlaggebend sind ja die praktischen Resultate, und da kann jeder sich an Hand der Normal-Prüfungsobjekte leicht persönlich überzeugen, daß sein Trockenlöscher sie etwa mit feinem Talcum Pulver ebenso schlagartig ablöscht, als wie mit Bicarbonatfüllung.

[A. 45.]

## Analytisch-technische Untersuchungen.

### Die Erkennung und Bestimmung kleiner Mengen von Perchlorat im Chilesalpeter und im Chlorat.

Von FRIEDRICH L. HAHN, Frankfurt a. M.

Nach Versuchen von H. Dégusne u. O. Hofmann<sup>1)</sup>.

(Eingeg. 20. Jan. 1926.)

Das im folgenden beschriebene Verfahren gestattet in etwa fünf Minuten durch einen einfachen Reagensglasversuch Gehalte bis zu 2 % Kaliumperchlorat im Chilesalpeter auf weniger als 0,2 % genau zu schätzen und durch Vergleichung mit Lösungen bekannten Gehaltes in etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde auf weniger als 0,05 % genau festzulegen. Eine mit reichlich Zinksulfat versetzte Methylenblaulösung färbt sich nämlich auf Zusatz von kleinen Mengen perchlorathaltiger Salpeterlösung von rein dunkelblau über ein viel helleres Grünblau nach rotviolett

<sup>1)</sup> Für ausgezeichnete Hilfe bei den ersten, zur Auffindung des Verfahrens führenden Versuchen bin ich Dr. W. Völkel zu Dank verpflichtet.

um, und das Maß dieser Farbveränderung hängt, wenn alle sonstigen Versuchsbedingungen gleich gehalten werden, so auffällig vom Perchloratgehalt des Salpeters ab, daß an der eintretenden Farbveränderung der Perchloratgehalt mit der oben angegebenen Genauigkeit leicht erkannt werden kann.

Seine Auffindung verdankt das Verfahren einer Anregung des Komitees für Chilesalpeter in Berlin. Dieses bat mich im Frühjahr 1925, die gebräuchlichen Verfahren zur Bestimmung von Perchlorat im Chilesalpeter zu überprüfen und entweder unter ihnen ein zur Einführung als Leit-(Standard)-Verfahren geeignetes anzugeben oder ein solches neu auszuarbeiten. Ich bin dem Komitee und seinem Leiter, Dr. Bertram, sehr zu Dank verpflichtet, denn es wurde zwischen allen gleichzeitig über dasselbe Problem arbeitenden Stellen, vor allem K. A. Hoffmann in Berlin, F. G. Donnan und C. W. Bonnickson in London ein reger Austausch von Erfahrungen vermittelt, der die Arbeit sehr erleichterte.

Gewünscht war vor allem die Möglichkeit einer raschen Entscheidung darüber, ob ein Salpeter höchstens 0,5 % Kaliumperchlorat oder mehr enthält, da höhere Gehalte das Pflanzenwachstum schädigen. Chlorat ist in diesen Konzentrationen ohne Wirkung oder fördert, erst in viel höheren hemmt es ein wenig; die Bestimmung sollte daher unabhängig vom Chloratgehalt sein. Sie sollte ferner von nur handwerklich geschulten Laboranten rasch und mit einfachsten Mitteln durchgeführt werden können, da in Chile selbst laufend zahlreiche Betriebsanalysen auszuführen sind.

Die bisher beschriebenen und angewandten Verfahren genügen meist keiner dieser Bedingungen. Überwiegend sind es Differenzmethoden. Zunächst wird der Chloridgehalt ermittelt, dann nach stufenweiser Reduktion in zwei weiteren Proben Chlorid+Chlorat und Chlorid+Chlorat+Perchlorat bestimmt und daraus der Perchloratgehalt errechnet. Die Reduktion des Chlorats gelingt bekanntlich leicht, die des Perchlorats nur außerordentlich schwer, besonders bei Gegenwart eines so gewaltigen Überschusses an Salpeter. Meist soll sie durch trockenes Erhitzen, in der Regel bei Gegenwart von Braunstein bewirkt werden. Um völlige Zersetzung des Perchlorats ohne Verluste an Chlorid zu erreichen, werden für diese Operation besondere Geräte, Luftbäder, Tiegel von bestimmter Größe und Wandstärke und ganz bestimmte Erhitzungsarten und Zeiten, ja sogar die Anwendung von Gasdruckreglern vorgeschrieben, wobei wie üblich jedes Laboratorium seine Arbeitsweise für die allein richtige hält. — Auch Verfahren, die das Perchlorat in Lösung reduzieren, im übrigen aber auf der gleichen Grundlage beruhen, scheinen sich keiner allgemeinen Anerkennung zu erfreuen.

Auf einem völlig andersartigen Wege suchte Monnier<sup>2)</sup> zum Ziel zu kommen; er versetzt die zu analysierende Salpeterlösung mit einer gemessenen Lösung von Methylenblau, filtriert von dem äußerst wenig löslichen Methylenblauperchlorat ab und bestimmt die Farbstärke des Filtrats. Das Verfahren scheint lediglich genau, aber um die Abscheidung des Methylenblauperchlorats zu vollenden, muß man die Lösungen über Nacht stehen lassen. Entweder aus diesem Grunde oder weil eine tatsächlich genaue kolorimetrische Bestimmung für Betriebsanalysen nicht der Forderung nach Einfachheit genügt, hat es sich nicht einführen können.

In Hinblick auf das praktische Ziel der Untersuchung wurde deshalb zunächst ein möglichst einfaches

<sup>2)</sup> Ann. chim. anal. appl. 20, 237; 22, 1; Arch. Sc. phys. Genève [4] 42, 210 [1916].