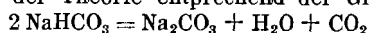


von Hofmann mit ihren Gesetzmäßigkeiten referiert ist, wird kein Mensch bestreiten. Aber die Auswirkung dieser Gesetze hat bei dem lebendigen Geschehen des Feuerlöschens eine sehr wesentliche Beziehung, nämlich zur Zeit. Sie bildete ja auch den Ausgangspunkt meiner Ausführungen, mit denen ich an Haertings Worte anknüpfte: „Es ist nicht ganz ersichtlich, wie das Bicarbonat seine frappant schnelle, ja schlagartige Branderstickungswirkung einerseits durch die große Abkühlung seiner Umgebung, andererseits 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 fortdauerndem 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 Hauptsache 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 Zersetzlichkeit des Bicarbonats aus den angedeuteten 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 Talkumpulver 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. Déguisne 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. Hofmann in Berlin, F. G. Donnan und C. W. Bonniksen 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 leidlich 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].

Näherungsverfahren gesucht, um ganz rasch feststellen zu können, ob ein Salpeter sicher mehr oder sicher weniger als 0,5% Perchlorat enthält. Je näher dabei die noch deutlich von 0,5% unterscheidbaren Gehalte an diesem Werte liegen würden, um so besser. Und nur für die Fälle, die nun noch unsicher blieben, müßte man über ein genaueres Verfahren verfügen, das nun, weil ja nur eine kleine Anzahl von Bestimmungen nach ihm auszuführen wäre, auch langsamer arbeiten könnte. Ein solch genaues Verfahren ist unabhängig von unsern Untersuchungen von Leimbach ausgearbeitet und uns zugänglich gemacht worden (vgl. die Mitteilung im vorigen Heft \*)). Es ist nach unsern Versuchen unbedingt zuverlässig. Als Beleg seien die folgenden Bestimmungen angeführt, zu denen je 10 g reinstes Natriumnitrat und wechselnde Mengen Kaliumperchlorat eingewogen wurden. Man kann diese 10 g Salpeter in 10 ccm Wasser warm lösen und unter Kühlung allmählich mit 40 ccm starker Salzsäure versetzen (Leimbach löst in 25 ccm, weil er diese Menge Perchloratlösung zur Herstellung des Analysengemisches verwendet). Im übrigen wurde genau nach der von Leimbach gegebenen Vorschrift verfahren.

Angewandt: 0,04 0,20 0,22 0,24 0,29 0,40%  $\text{KClO}_4$

Gefunden: 0,05 0,22 0,22 0,24 0,29 0,43%  $\text{KClO}_4$

Nun haben die Herren Donnan und Bonnicksen in ihrem dem Londoner Salpeter-Komitee erstatteten Bericht darauf aufmerksam gemacht, daß der Fällungsrückstand eines kalihaltigen Salpeters wesentlich mehr Nitrat enthält, und daß dann viermaliges Abdampfen mit Salzsäure meist nicht genügt um alles Nitrat zu zerstören; eigene Versuche bestätigen diesen Befund. Die Zerstörung des Nitrats verläuft auch dann sehr rasch, wenn man den Eindampfrückstand in ein wenig einer verdünnten Lösung von schwefliger Säure löst, etwas starke Salzsäure zufügt, abdunstet und diese Behandlung ein paarmal wiederholt. Sie wird aber schon dadurch merklich beschleunigt, daß man den Rückstand nicht einfach mit starker Salzsäure übergießt, sondern ihn zuvor in möglichst wenig Wasser löst. Da die Überführung von Nitrat in Chlorid mit einem beträchtlichen Gewichtsverlust verbunden ist, kann man ihr Fortschreiten und ihre Beendigung sehr leicht verfolgen und feststellen. Man spült den ersten Eindampfrückstand in einen wägbaren Tiegel, fügt Salzsäure zu, dunstet ein, trocknet bei 120–150°, wägt und wiederholt die Behandlung bis zur Gewichtskonstanz. Man ist dann völlig sicher, daß alles Nitrat zerstört ist, und kann das Perchlorat wie oben beschrieben bestimmen. In allen Fällen genügte sechs- bis achtmaliges Eindampfen; die Ergebnisse sind unbedingt zuverlässig. Der naheliegende Gedanke, an Stelle des Nitrats eine Base zu verwenden, deren Nitrat wenigstens so leicht löslich ist, daß kleine Nitratmengen nicht stören, hat sich bis jetzt nicht verwirklichen lassen. Nach den Arbeiten von K. A. Hofmann<sup>3)</sup> wurde ein geeignetes Reagens unter hochmolekularen, quartären Basen gesucht und tatsächlich im Flavindulin ein Stoff gefunden, der mit Perchlorat einen äußerst schwer löslichen und vorzüglich kristallisierenden Niederschlag bildet. Es scheinen aber hier genau die gleichen Verhältnisse vorzuliegen, die K. A. Hofmann soeben für das Methylenblau-perchlorat beschrieben hat: der Niederschlag enthält je nach dem Salzgehalt der Lösung auch andere Flavindulinsalze. Außerdem machen sich Übersättigungserscheinungen gelegentlich sehr störend geltend. Es sollen analoge Verbindungen hergestellt und auf ihre Eignung geprüft werden.

\*) Z. ang. Ch. 39, 432 [1926].

3) B. 43, 2627 [1910].

Da auf jeden Fall das Leimbach'sche Verfahren eine einwandfreie, genaue Bestimmung in Zweifelsfällen sicherte, blieb vor allem das Schnellverfahren zu suchen. Verbesserungsfähig schien das Verfahren von Monnier. Um die ihm anhaftenden Mängel zu vermeiden, wurde versucht, das Perchlorat mit eingestellter Farbstofflösung zu titrieren und den hierbei zugesetzten, stets sehr geringen Überschuß durch Vergleichung mit einer vorrätigen Reihe von Lösungen bekannten Gehaltes zu bestimmen. Es sollte also die kolorimetrische Bestimmung nur die Bedeutung einer rohen Interpolation zwischen zwei an sich schon leidlich genauen Werten haben. Dabei traten jedoch Schwierigkeiten auf, die wir durch Zusatz von Zinksulfat zur Perchloratlösung zu überwinden suchten. Hierbei wurde nun beobachtet, daß die Methylenblaulösung bei Zusatz von kleinen Mengen perchlorathaltiger Salpeterlösung ihre Farbe in der eingangs erwähnten Weise änderte. Durch passende Wahl der Konzentrationen an Zinksulfat und Salpeter kann man die Empfindlichkeit der Reaktion in ziemlich weiten Grenzen verändern, so daß Gehalte von 0,02 bis 2% bestimmt werden können. Das bedeutet freilich auch, daß nur bei Gleichhaltung aller Versuchsbedingungen vergleichbare und eindeutige Ergebnisse zu erwarten sind; es genügt aber, wie zahlreiche Proben gezeigt haben, hierfür die bei allen analytischen Arbeiten übliche und unerlässliche Sorgfalt und Sauberkeit, und vor allem ist zur erfolgreichen Durchführung des Verfahrens keinerlei theoretische Ausbildung erforderlich. Die Veränderlichkeit der Farberscheinung mit der Konzentration der Reagentien hat sogar noch einen weiteren großen Vorteil: Jeder Beobachter kann es erreichen, daß für sein Farbempfinden gerade beim Überschreiten des höchsten noch zulässigen Perchloratgehaltes von 0,5% eine besonders auffällige Farbänderung auftritt. Einige wenige Versuche mit Salpeterlösungen bekannten Perchloratgehaltes (die dauernd als Vergleichslösungen gebraucht werden und für deren einfache Darstellung unten eine Vorschrift gegeben ist) genügen, um die geeigneten Konzentrationen ein für allemal festzulegen und zugleich einen so deutlichen Eindruck von der entstehenden Farbreihe zu bekommen, daß eine Schätzung unbekannter Perchloratgehalte, auf 0,2% genau, selbst ohne Vergleichslösungen gelingt.

Zur Bestimmung mittlerer Gehalte von 0,2 bis 1% Perchlorat werden im folgenden zwei Ausführungsformen des Verfahrens angegeben, die sich dadurch unterscheiden, daß bei der einen 0,2 ccm 15–20%ige, bei der anderen 1 ccm 4–6%ige Salpeterlösung angewandt werden. Dieser Doppelvorschlag hat einen rein technischen Grund: obwohl, durch die jetzt allgemein üblichen biologischen Arbeitsmethoden genaue und handliche Pipetten dieses Inhaltes leicht zugänglich sind, wird einzelnen Beobachtern das Abmessen von 0,2 ccm vielleicht schwer fallen. In der entstehenden Farbreihe sind beide Ausführungsarten sich außerordentlich ähnlich.

An Apparaten erfordert das Verfahren (außer den Pipetten zum Abmessen der unten angegebenen Lösungsmengen) nur eine Reihe von gleichweiten Reagensgläsern. Zum Vergleichen der Färbungen setzt man sie am besten in einen Kolorimeterblock nach Walpole<sup>4)</sup>. Es ist dies ein schwarz gebeizter Holzblock, der nebeneinander drei gerade passend weite Löcher zur Aufnahme der Reagensgläser hat und senkrecht zu diesen drei Schaulöchern, die auf der vom Beobachter abgewandten Seite von einer Mattscheibe überdeckt sind.

4) Gläser und Block sind die gleichen wie zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration nach Michaelis. Sie können von E. Leitz, Berlin NW 6, Luisenstr. 45, bezogen werden.

### Lösungen <sup>5)</sup>.

A. Salpeter. 200 g Natriumnitrat im Liter.

B. Perchlorat. 1 g Kaliumperchlorat, 5 ccm Wasser mit A auf 500 ccm aufgefüllt; entspricht einer 20 % igen Lösung eines Salpeters mit 1 % Perchlorat.

Durch Vermischen geeigneter Mengen von A und B lassen sich Lösungen herstellen, die 20 % igen Lösungen von Salpeter beliebigen Perchloratgehaltes entsprechen. Diese dienen zur Herstellung der Vergleichsreihe <sup>6)</sup>.

C. Zink. 50 g kristallisiertes Zinksulfat + 50 g Wasser. Spez. Gewicht 1,35.

D. Methylenblau <sup>7)</sup>.

1. stark; 1,6 g in 100 ccm.

2. verdünnt: 2 ccm Lösung D 1 auf 100 ccm aufgefüllt.

E. Reagens, vor Gebrauch frisch zu mischen.

1. normal: 5 ccm Methylenblau verdünnt (D 2) 20 ccm Zink.

2. stark: 0,1 ccm Methylenblau stark (D 1) 25 ccm Zink.

### Ausführung der Proben.

Ia. 0,2 ccm 20 % ige Salpeterlösung und 5 ccm Normalreagens werden in einem trockenen Reagensglas gemischt und mit ebenso hergestellten Proben bekannten Gehaltes verglichen. Die Lösungen verändern sich eine Viertelstunde nach dem Mischen ziemlich rasch, dann langsam; nach einer halben Stunde ist ein haltbarer Endzustand erreicht. Man kann Dauerreihen einschmelzen; sie sind, vor Licht geschützt aufbewahrt, lange Zeit haltbar. Diese Proben müssen vor dem Vergleich kräftig geschüttelt werden.

Die beobachtbaren Erscheinungen sind etwa folgende:

0 % tief dunkelblau,

0,1 % nicht wesentlich verschieden,

0,1—0,3 % beträchtlich abnehmende Farbstärke und zunehmende Trübung bei ungefähr gleichbleibendem Farbton.

0,3—0,4 % Übergang in ein etwas rotstichiges Blau bei ungefähr gleicher Farbstärke.

0,4—0,7 % gleichmäßiger Übergang des Farbtones nach rotviolett und beträchtlich zunehmende Farbstärke, allmähliches Verschwinden der Trübung.

0,7—1 % weitere geringe Änderung im gleichen Sinne.

Manche Unterschiede werden besonders deutlich beim Vorschalten eines Gelbfilters, z. B. eignen sich sehr gut hierfür die von der Agfa für photographische Zwecke hergestellten Filter „hellgelb“ und „orange“. Man kann es leicht erreichen, daß bei einem Gehalt von 0,50 % Kaliumperchlorat die Lösung durch das Filter betrachtet farblos, d. h. fahl-grau aussieht, bei 0,55 % dagegen deutlich rotviolett, etwa wie eine kräftige Kaliumflamme durch ein Kobaltglas. Es wurde schon oben erwähnt, daß jeder Beobachter für sein Farbpfinden die deutlichste Farbänderung an einen bestimmten Perchloratgehalt verlegen kann; hierzu ist entweder mit der Konzentration der Salpeterlösung herabzugehen, bis auf etwa 15%, oder der Gehalt des Reagens an Zinksulfat zu vermindern, am einfachsten indem man es allmählich mit gemessenen Mengen gleich stark gefärbter, wässriger Methylenblau-Lösung versetzt; auf diese Weise werden auch Gehalte bis zu 2 % Perchlorat bestimmbar.

Ib. 1 ccm 5 % ige Salpeterlösung, 5 ccm Starkreagens.

0—0,2 % nur sehr wenig verschieden, tiefblau.

0,2—0,4 % Verminderung der Farbstärke, zunehmende Trübung, allmähliches Auftreten eines leicht violettstichigen Tones.

<sup>5)</sup> Die Lösungen können auch fertig von E. Merck, Darmstadt, bezogen werden.

<sup>6)</sup> Lösung A ist, besonders wenn es sich um Erkennung von Perchloratspuren handelt, sorgfältig vor Verunreinigung mit Perchlorat durch Pipetten usw. zu schützen; man hebt sie dann am besten in einer Vorratsflasche mit angesetzter Nachlaufbürette auf.

<sup>7)</sup> Ein technisches Präparat (Höchst) und „purissimum, medicinale, zinkfrei“ von Merck ergaben zwar etwas verschiedene Färbungen, waren aber beide gleich brauchbar.

0,4 und 0,45 % in Farbstärke und Trübung ungefähr gleich, im Ton verschieden.

0,45—0,9 % abnehmende Trübung, zunehmende Farbstärke, zunehmender Übergang des Farbtones nach rotviolett.

Die Konzentration der Salpeterlösung kann zwischen 4 und 6 % verändert werden, entsprechend der Bemerkung unter Ia.

Die Farbangaben können naturgemäß nur ein ungefähres Bild der Erscheinung geben. Tatsächlich aber ist sie so deutlich, daß nach einiger Übung ein gewandter Beobachter auch ohne Vergleichsreihe den Gehalt auf etwa 0,1 % richtig abschätzt; durch Vergleichen mit frisch angesetzten Proben bekannten Gehaltes läßt er sich dann sofort zwischen zwei um höchstens 0,05 % verschiedene Stufen eingrenzen. Einmalige Wiederholung der Bestimmung ist unbedingt zu empfehlen, da gelegentlich, freilich bei sorgfältigem Arbeiten sehr selten, einzelne Proben weit herausfallen; im allgemeinen schwanken beim Wiederholen die Ergebnisse nur um 0,025 %.

### II. kleinere Gehalte.

0,2 ccm 20 % ige Salpeterlösung, 5 ccm Starkreagens.

Unterscheidbar sind Gehalte von etwa 0,05—0,3 % in Stufen von 0,05—0,025 %.

### III. kleinste Gehalte.

Ultrareagens: 0,1 ccm Methylenblau stark, 25 ccm Zinksulfat, spez. Gewicht etwa 1,4.

Unterscheidbar sind etwa die Stufen 0,02, 0,04 usw. bis 0,1 %. Man probiert zweckmäßig die Konzentration der Zinklösung so aus, daß man ein mit etwas stärkerer Zinklösung angesetztes Ultrareagens so lange mit Starkreagens verdünnt, bis sich die blinde Probe und die gewünschten Stufen gut unterscheiden.

Sorgfältigstes Abmessen der Salpeterlösung und des Reagens und mehrfaches Vergleichen mit benachbarten Konzentrationen, also bei kleinsten Gehalten vor allem mit reiner Salpeterlösung ist unbedingt erforderlich, da hier kleine Schwankungen in Menge oder Konzentration merkliche Unterschiede hervorrufen. Bei sachgemäßem Arbeiten sind aber auch hier die Ergebnisse durchaus zuverlässig.

Höhere Gehalte an Perchlorat kann man rasch angenähert bestimmen, indem man die 20 bzw. 5 % ige Lösung des Salpeters mit geeigneten Mengen gleichkonzentrierter reiner Natriumnitratlösung verdünnt und dann den Gehalt wie oben angegeben ermittelt. Statt dessen kann man auch, wenn solche Bestimmungen häufiger auszuführen sind, zum Vergleich Farbreihen mit 0,1 ccm 15—20 % iger oder 0,5 ccm 4—6 % iger Salpeterlösung bekannten Gehaltes herstellen.

Zahlreiche Proben mit Lösungsgemischen, deren Gehalt dem Beobachter unbekannt war, lieferten durchweg befriedigende Ergebnisse. Als Beleg sei die Analyse eines technischen Materials angeführt.

Der zu analysierende Salpeter verlor bei 120° getrocknet 3 %. Um eine 20 % trockenen Natriumnitrats entsprechende Lösung zu erhalten, wurden also 20,6 g zu 100 ccm gelöst, filtriert und 0,2 ccm dieser Lösung mit 5 ccm Normalreagens versetzt. Nach fünf Minuten wurde ohne Vergleichslösung der Gehalt auf 0,8 % oder mehr geschätzt. Darauf wurden drei Proben von 0,1 ccm Analysenlösung mit je 0,1 ccm reiner 20 % iger Salpeterlösung (Lösung A) versetzt, je 0,2 ccm Vergleichslösung von 0,4 und 0,5 % abgemessen und überall 5 ccm Reagens zugegeben (Arbeitsdauer: weitere fünf Minuten). Nach halbstündigem Stehen lag die Färbung aller drei Analysenproben deutlich zwischen der der Vergleichslösungen, vielleicht ein wenig mehr nach 0,5 zu. Ergebnis: 0,9 % oder ein wenig mehr im trockenen, also etwa 0,88 % im ursprünglichen Material. Die Bestimmung nach Leimbach ergab im Mittel dreier vorzüglich übereinstimmender Werte 0,87 %.

### Bestimmung von Perchlorat im Chlorat.

Perchlorathaltige Chloratlösungen färben sich mit den beschriebenen Reagentien nicht um; enthalten sie gleich-

zeitig Natriumnitrat, so nehmen sie die Färbung an, die dem Gehalt an diesem und an Perchlorat entspricht, gerade als ob kein Chlorat daneben vorhanden wäre. Die Bestimmung von Perchlorat im Chlorat ist also ebenfalls sehr leicht auszuführen, ja die Grenzen der Nachweisbarkeit sind hier noch viel weiter gesteckt. Man versetzt eine geeignete Menge Chlorat mit reinem Natriumnitrat, löst zu einem solchen Volumen, daß die Konzentration an diesem 4–6 bzw. 15–20% beträgt, vergleicht wie üblich und findet den Gehalt an Perchlorat in Prozenten der zugesetzten Salpetermenge. Es ist nur zu beachten, daß in chlorathaltigen Lösungen die Färbung allmählich ausbleicht; man muß also stets ungefähr gleiche Zeit nach dem Mischen vergleichen, etwa  $\frac{3}{4}$ –1 Stunde. [A. 13.]

## Elektroanalytische Bestimmung von Kupfer neben Wismut.

Von WILHELM MOLDENHAUER.

Chemisches Institut der Technischen Hochschule zu Darmstadt.  
(Eingeg. 11. März 1926.)

Die Trennung von in Lösung befindlichem Kupfer und Wismut ist schwierig und zeitraubend. Smith<sup>1)</sup> empfiehlt nach Überführung des Kupfers in den Cuprocyanidkomplex das Wismut zuerst zu fällen, wozu jedoch eine Elektrolysendauer von etwa 9 Stunden notwendig ist. Nach Sand<sup>2)</sup> soll es unter Einhaltung eines bestimmten Kathodenpotentials möglich sein, das Kupfer aus siedender weinsaurer Lösung nach zweimaliger Fällung wismutfrei zu erhalten.

Im folgenden soll über Versuche berichtet werden, das Kupfer nach Ausfällen des Wismutes in Gegenwart des in der Lösung befindlichen Wismutniederschlags abzuscheiden.

Die zuerst angestellten Versuche, die Fällung des Kupfers aus einem ammoniakalischen Bade im Beisein von Wismuthydroxyd vorzunehmen, schlugen fehl. Zwar

<sup>1)</sup> Quant. Elektroanalyse, deutsch bearb. v. A. Stähler, Leipzig 1908, S. 224.

<sup>2)</sup> Journ. of the Chem. Soc. 91, 373 [1907].

erhält man, solange die Kupferkonzentration hoch ist, einen schön hellroten, wismutfreien Kupferniederschlag, regelmäßig färbt sich dieser aber gegen Ende der Elektrolyse infolge Mitausfallens von Wismut dunkel, gleichgültig, ob man in der Kälte oder in der Wärme, im ruhenden oder im bewegten Elektrolyten arbeitet.

Eine vollständige Trennung des Kupfers vom Wismut konnte jedoch in phosphorsaurem Lösung mit Wismutphosphat als Bodenkörper erreicht werden. Zur Ausführung der Versuche wurde eine Lösung, die etwa 0,2 g Kupfer (als Sulfat) und annähernd die gleiche Wismutmenge (als Nitrat) enthielt, in der Siedehitze mit etwa 20–25 ccm Phosphorsäure 1,14 spez. Gew. versetzt und nach mehrstündigem Stehenlassen, am besten über Nacht, im ruhenden Elektrolyten in der Wärme der Elektrolyse unterworfen. Der am Boden des Gefäßes befindliche Wismutniederschlag darf während der Elektrolyse nicht aufgewirbelt werden. Man nimmt als Elektrolysiergefäß ein schlankes, hohes Becherglas und hängt die Elektroden einige Zentimeter über dem Boden des Gefäßes auf. Die Erwärmung des Elektrolyten wird am besten indirekt durch Einstellen des Elektrolysierebeckers in ein zweites mit Wasser gefülltes Becherglas vorgenommen. Alle weiteren Einzelheiten sind aus der folgenden Tabelle zu erkennen.

Tabelle 1.

Elektrode: Winklersches Platindrahtnetz.

Temperatur: 60°.

Spannung: 1,8–2,0 Volt.

Dauer: Bei Versuch 1 und 2 je 5 Stunden, bei Versuch 3–6 je  $3\frac{1}{2}$  Stunden.

Nr.	angew. Cu-Menge in g	erhalt. Cu-Menge in g	Fehler mg	Bemerkungen
1	0,1996	0,1994	– 0,2	Das Kupfer erwies sich bei allen Versuchen vollkommen wismutfrei.
2	"	0,1995	– 0,1	
3	"	0,1993	– 0,3	
4	"	0,1995	– 0,1	
5	"	0,1995	– 0,1	
6	"	0,1997	+ 0,1	

[A. 49.]

## Patentberichte über chemisch-technische Apparate.

### I. Wärme- und Kraftwirtschaft.

#### 5. Kältemaschinen, Kühlanlagen.

Dipl.-Ing. Karl Imfeld, München. Kühler für natürlichen oder künstlichen Zug, bei welchem die zu kühlende Flüssigkeit über eng aneinanderstehende Bleche herunterrieselt, während die Luft zu diesen Blechen im Gegen-, Gleich- oder Querstrom hindurchzieht, und bei welchem die Bleche eng aneinandergelegte Öffnungen besitzen, die so bemessen sind, daß die Flüssigkeit über ihnen stehenbleibt und die vorbeistreichende Luft eine dünne Schicht darbietet, 1. dad. gek., daß die Wasserführung auf die Bleche durch senkrechte Rohre, die zwischen die Blecheinlagen hineinragen und horizontal gerichtete Austrittsöffnungen besitzen, erfolgt. — 2. dad. gek., daß zum Zwecke einer kräftigen Ausbreitung der Flüssigkeit auf den Blecheinlagen jedes Zuleitungsrohr zwei oder mehr Austrittsöffnungen besitzt, die gegeneinander versetzt sind. — 3. dad. gek., daß der oder die Flüssigkeitsstrahlen schief auf die Bleche auftreffen. — 4. dad. gek., daß die Besprengung zweier nebeneinanderliegender Bleche durch ein und dieselbe Zuleitung erfolgt, wobei sich die Austrittsöffnungen gegenüberliegen. — 5. dad. gek., daß die Flüssigkeit nur auf die eine Seite der Blecheinlage verteilt wird, wobei der Druck so groß ist, daß sie durch die ersten Öffnungen der Bleche hindurchtritt und die Blecheinlagen von beiden Seiten gleichmäßig benetzt. — Um nun der Luft einen möglichst geringen Widerstand entgegenzusetzen, soll jede Wassertropfenbildung vermieden werden, und es soll daher die zu kühlende Flüssigkeit in einer mög-

lichst großen und dünnen Schicht auf die einzelnen Bleche aufgetragen werden. Da horizontale Wasserzuführung zwischen den Blechen die Luftdrosseln und den freien Durchgang behindert würden, hat man nur wenige senkrechte Rohre für das Wasser eingebaut, aus deren Löchern das Wasser die Bleche berieselt. Zeichn. (D. R. P. 422 211, Kl. 17 e, Gr. 4, vom 5. 6. 1924, ausg. 27. 11. 1925.) dn.

Hans Guyer, Zürich, Schweiz. Kompressionskältemaschine von 100 000 bis 500 000 Calorien stündlicher Leistung mit Chlormethyl als Kältemittel, dad. gek., daß der Verdichter ein eingehäusiger, mehrstufiger Kreiselverdichter von nicht über acht Stufen und für 6000 bis 20 000 Umdr./Min. ist. — Durch die Verbindung der beiden an sich bekannten Mittel ist es möglich, für die praktisch wichtigsten Kälteleistungen, nämlich innerhalb der Grenzen von 100 000 bis 500 000 Calorien in der Stunde, mit einem einzigen eingehäusigen Kompressor auszukommen. (D. R. P. 423 641, Kl. 17 a, Gr. 2, vom 24. 5. 1921, ausg. 8. 1. 1926.) dn.

Pierre Maurice Jauvert, Toulon, Frankr. Selbsttätige Regelvorrichtung für Kompressions-Kältemaschinen, bei welcher ein Thermostat eine in die Kühlwasserleitung zum Kondensator eingeschaltete Absperrvorrichtung öffnet und schließt, 1. dad. gek., daß um den Verdampfer der Kältemaschine ein mit einer gefrierbaren Salzlösung gefüllter Kältespeicher angeordnet ist, in dem der mit der gleichen Lösung gefüllte Thermostat liegt, der mittels einer Membrankapsel den Kühlwasserzufluß zum