

16. 60 mg Ferment-Präparat C, behandelt wie unter 14. Ansätze wie unter 15.

Substrat	Zeit in Stdn.	ccm n_{10} -KMnO ₄	Zuwachs	% Spaltung
80 mg Maltose	0	3.0	—	—
	24	3.7	0.7	30.4
	48	4.4	1.4	60.9
150 mg Tetraamylose	0	0.90	—	—
	24	1.00	—	—
	48	0.95	—	—
150 mg β -Hexaamylose	0	0.80	—	—
	24	0.75	—	—
	48	0.90	—	—

in Tetraamylose- oder Hexaamylose-Lösung suspendiert, zeigte keine enzymatische Aktivität. Die Polyamylasen im Adsorbat fallen offenbar sehr rasch der Zerstörung anheim.

17. Adsorption von Präparat C bei $p_H = 7$. Ausführung und Versuchsansätze wie unter 15.

Substrat	Zeit in Stdn.	ccm n_{10} -KMnO ₄	Zuwachs	% Spaltung
80 mg Maltose	0	3.00	—	—
	24	4.50	1.50	68
150 mg Tetraamylose	0	0.90	—	—
	24	3.00	2.10	24.8
60 mg β -Hexaamylose	0	0.55	—	—
	24	3.30	2.75	80.9

$$\frac{Sp_T}{Sp_H} = 0.31.$$

440. K. Scharrer: Zur Trennung des Chlorats vom Perchlorat.

[Aus d. Agrikulturchem. Institut d. Hochschule für Landwirtschaft und Brauerei Weihenstephan bei München.]

(Eingegangen am 30. Oktober 1926.)

Von den vielen Methoden¹⁾, die sich die Trennung des Chlorats vom Perchlorat zur Aufgabe setzen, erfüllen nur wenige das vom Analytiker anzustrebende Ziel: Verbindung einer möglichst einfachen, leicht durchzuführenden, mithin eleganten Arbeitsweise bei gleichzeitiger Erreichung größtmöglicher Genauigkeit. Erst in der letzten Zeit wurden, gleichsam zur Bestätigung des „Gesetzes der Serie“, eine Anzahl wirklich schöner Verfahren ausgearbeitet, nämlich von L. Hahn einerseits, K. A. Hofmann in Gemeinschaft mit Fr. Hartmann und U. Hofmann andererseits, und schließlich

¹⁾ Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, Bd. I, S. 791 ff., 1013, Bd. II, S. 1205, 1206; J. König, Die Untersuchung landwirtschaftlich wichtiger Stoffe, S. 260 (Berlin 1923).

von G. Leimbach. Die Methode L. Hahn²⁾ und Mitarbeiter beruht darauf, daß eine mit Zinksulfat versetzte Methylenblau-Lösung nach Zusatz kleiner Mengen perchlorat-haltiger Salpeter-Lösung von rein Dunkelblau über ein helleres Grünblau nach Rotviolett umschlägt. Leimbach³⁾ benützt die Eigenschaft des Diphenyl-endanilo-hydrotriazols (Nitrons), mit Perchlorsäure unlösliche Verbindungen zu bilden, zur Fällung der Perchlorate; jedoch müssen zuerst Chlorsäure und Salpetersäure durch mehrfaches Abrauchen mit Salzsäure zerstört werden. Dabei entsteht ein Gemisch von Chlorid und Perchlorat, so daß nach dem Abrauchen die Aufgabe zu lösen ist, kleine Perchlorat-Mengen neben sehr viel Natriumchlorid zu bestimmen. Da letzteres störend wirken würde, muß es durch Zusatz von Salzsäure entfernt werden. K. A. Hofmann, Fr. Hartmann und U. Hofmann⁴⁾ fällen das Perchlorat mit Methylenblau aus.

Trotz der geschilderten Verfahren dürfte es wohl bei der Wichtigkeit dieser analytischen Trennungsmethode nicht überflüssig sein, das Problem weiter zu verfolgen und anderweitige Bestimmungs-Möglichkeiten zu finden. Schon früher wurde ein Weg mitgeteilt, um Chlorat und Perchlorat in Summe zu ermitteln⁵⁾. Dabei wurde die Eigenschaft des metallischen Kupfers (reduzierten Kupferpulvers) benützt, Chlorat und Perchlorat im Schmelzfluß quantitativ zu reduzieren⁶⁾. Versuche wurden nun angestellt, ob nicht vielleicht metallisches Kupfer in feinsten Verteilung in essigsaurer bzw. salpeter- und schwefelsaurer Lösung in der Kochhitze imstande wäre, eine Trennung von Chlorat und Perchlorat in der Weise zu ermöglichen, daß durch diese Agenzien zwar das Chlorat, nicht aber das Perchlorat reduziert würde. Obwohl das Experiment diese Möglichkeit bestätigte, lieferte doch dieser Analysengang keine quantitativ brauchbaren Werte.

Rein theoretische Überlegungen führten zur Wahl des Magnesiums in Pulverform als Reduktionsmittel, und tatsächlich führten die damit angestellten Vorversuche zum Ziel; während das Perchlorat in salpetersaurer Lösung durch Magnesium kaum angegriffen wird, gelingt die Reduktion des Chlorats unter den gleichen Bedingungen quantitativ. Die Vorversuche lehrten, daß folgende, höchst einfache Arbeitsweise am besten zum Ziele führt. Die zu untersuchende Probe (ca. 10 g), die nicht mehr als 0.8 g Chlorat enthalten darf (da sonst die angegebene Magnesiummenge nicht mehr ausreicht), wird in einem Erlenmeyer-Kolben in ungefähr 200 ccm Wasser gelöst, 50 ccm 10-proz. Salpetersäure zugefügt und hierauf 5 g Magnesium

²⁾ F. L. Hahn. Die Erkennung und Bestimmung kleiner Mengen von Perchlorat im Chile-Salpeter und im Chlorat, Z. Ang. **39**, 451 [1926]; vergl. a. Z. Ang. **38**, 796 [1925].

³⁾ G. Leimbach, Ein direktes gewichts-analytisches Verfahren zur Bestimmung des Perchlorates im Chile-Salpeter, Z. Ang. **39**, 432 [1926].

⁴⁾ K. A. Hofmann, Fr. Hartmann und U. Hofmann, Die Bestimmung von Perchlorat im Chile-Salpeter auf Grund der Fällung von Methylenblau, B. **58**, 2748 [1925].

⁵⁾ K. Scharrer, Zur Bestimmung des Chlorats und Perchlorats, Fortschritte d. Landwirtschaft **1**, 248 [1926]; Chem.-Ztg. **50**, 274 [1926].

⁶⁾ Über Reduktion mit Kupferpulver vergl. auch K. Scharrer, Zur Bestimmung des Gesamt-Stickstoffes im Kalk-Stickstoff, Chem.-Ztg. **49**, 237, 243 [1925]; K. Kürschner und K. Scharrer, Zur Bestimmung des Nitrat-Ions, Chem.-Ztg. **49**, 1077 [1925]; K. Kürschner und K. Scharrer, Über Verwendung von Kupferpulver in der analytischen Chemie, Fr. **68**, 1 [1926].

in allerfeinster Pulverform (von dessen Chlor-Freiheit⁷⁾ man sich überzeugt hat) allmählich in kleinen Portionen zugefügt, zuerst kurze Zeit ($\frac{1}{2}$ Stde.) mit kleiner Flamme erwärmt, dann bis zum Sieden erhitzt und 3 Stdn. im Kochen erhalten. Nach dem Abkühlenlassen wird vom unveränderten Magnesium abfiltriert und in einem Becherglas im Filtrat das Chlor in üblicher Weise mit Silbernitrat als Chlorsilber gefällt.

Nachstehende Zahlen zeigen die mit diesem Verfahren erhaltenen Analysenwerte. Es wurden künstliche Gemische von chemisch reinem, absolut chlorfreiem Natriumnitrat mit ebensolchem Kaliumchlorat und Perchlorat verwendet.

Tabelle I.

Analy- sen- Nr.	Gemisch bestand aus	Gefun- dene Menge AgCl	Gefunde- ner %-Ge- halt an KClO ₃	Berechne- ter %-Ge- halt an KClO ₃
1	10 g NaNO ₃ + 0.2 g KClO ₃ + 0.2 g KClO ₄	0.2458	2.02	1.92
2	10 g „ + 0.05 g „ + 0.7 g „	0.0691	0.55	0.47
3	10 g „ + 0.1 g „ + 0.6 g „	0.1268	1.01	0.93
4	10 g „ + 0.2 g „ + 0.5 g „	0.2445	1.95	1.87
5	10 g „ + 0.3 g „ + 0.4 g „	0.3569	2.85	2.80
6	10 g „ + 0.4 g „ + 0.3 g „	0.4660	3.72	3.74
7	10 g „ + 0.5 g „ + 0.2 g „	0.5885	4.70	4.67
8	10 g „ + 0.6 g „ + 0.1 g „	0.7078	5.66	5.61
9	10 g „ + 0.7 g „ + 0.05 g „	0.8154	6.49	6.51
10	10 g „ + 0.5 g „ + 1.0 g „	0.5858	4.36	4.35
11	10 g „ + 0.01 g „ + 0.7 g „	0.0128	0.10	0.09
12	10 g „ + 0.7 g „ + 0.01 g „	0.8121	6.48	6.54
13	10 g „ + 0.01 g „ + 0.8 g „	0.0098	0.08	0.09
14	10 g „ + 0.8 g „ + 0.01 g „	0.9251	7.32	7.40
15	10 g „ + 0.25 g „ + 0.25 g „	0.2894	2.36	2.38
16	10 g „ + 0.10 g „ + 0.10 g „	0.1136	0.95	0.98

Will man noch das Perchlorat gleichzeitig quantitativ bestimmen, so braucht man nur nach der schon früher mitgeteilten Methode⁵⁾ zuerst die Summe von Chlorat und Perchlorat durch Reduktion mit metallischem Kupferpulver im Schmelzfluß bestimmen und von dem auf diese Weise erhaltenen Gesamt-AgCl jenes AgCl abziehen, das man nach dem soeben geschilderten Verfahren durch Fällung mit Silbernitrat des mit Magnesiumpulver in salpetersaurer Lösung reduzierten Chlorats erhält; das so gefundene Silberchlorid wird dann einfach auf Perchlorat umgerechnet.

Es möge der Vollständigkeit halber noch kurz hier wiederholt⁵⁾ werden, wie die Gesamtbestimmung des Chlorats und Perchlorats erfolgt: 5—10 g der Probe (also des Gemisches von Natriumnitrat, Chlorat und Perchlorat), die nicht mehr als 10—15% Chlorat + Perchlorat in Summe enthalten soll, werden in einem geräumigen Nickeltiegel mit aufgesetztem Deckel vorsichtig mit sehr kleiner Flamme zum Schmelzen gebracht und hierauf

⁷⁾ Sehr viele im Handel befindliche Proben von Magnesiumpulver enthalten nämlich, wie die Untersuchungen ergaben, mehr oder minder große Mengen von Chlor, so daß eine vorherige Prüfung auf Gegenwart dieses Elementes unbedingt notwendig ist.

10 g Kupferpulver (metallisches Kupfer)⁸⁾ in kleinen Portionen in die Schmelze eingetragen. Nach jeweiligem Zugeben wird mit einem Glasstab innigst durchgerührt und in den Zwischenzeiten der Tiegeldeckel aufgelegt. Während des Einbringens des Kupferpulvers in die Schmelze muß dafür Sorge getragen werden, daß nur mit kleinster Flamme erhitzt wird, da sonst die Reduktion zu stürmisch verläuft. Nach Einbringen des gesamten Kupferpulvers wird der Tiegeldeckel aufgesetzt und die Reduktion 2 Stdn. mit kleiner Flamme im Gange erhalten. Dabei muß man sich vor zu starkem Erwärmen der Schmelze hüten, weil sonst Verluste durch Verdampfen des gebildeten Alkalichlorides auftreten können. Erst gegen Ende der Operation wird die Temperatur etwas gesteigert, ohne daß aber der Tiegeldeckel dabei auf wahrnehmbare Glut kommen darf. Nach dem Erkalten des Tiegels wird die Schmelze mit Wasser unter Erwärmen herausgelöst, vom gebildeten Kupferoxyd abfiltriert, gründlich nachgewaschen und im Filtrat das Chlor-Ion in bekannter Weise bestimmt.

Unter Anwendung dieser Trennungsmethoden wurden folgende Analysenzahlen erhalten:

Tabelle 2.

Analysen Nr.	Gemisch bestand aus	Durch Reduktion mit Mercurpulver erhaltene g AgCl		Gefundener % Gehalt an $KClO_3$		Durch Reduktion mit Mercurpulver erhaltene g AgCl		Gefundener % Gehalt an $KClO_4$		Berechneter % Gehalt an $KClO_3$		Berechneter % Gehalt an $KClO_4$	
1	10 g $NaNO_3$ + 0.3 g $KClO_3$ + 0.3 g $KClO_4$	0.3464	2.79	0.6558	2.82	2.83	2.83						
2	10 g „ + 0.2 g „ + 0.4 g „	0.2311	1.86	0.6430	3.76	1.89	3.77						
3	10 g „ + 0.5 g „ + 0.1 g „	0.5806	4.68	0.6838	0.94	4.72	0.94						
4	10 g „ + 0.6 g „ + 1.0 g „	0.7016	5.17	1.7140	8.44	5.17	8.62						
5	10 g „ + 0.1 g „ + 0.05 g „	0.1166	0.98	0.1692	0.50	0.99	0.49						

Wie aus der Tabelle 2 zu ersehen ist, liefern die geschilderten Verfahren fast theoretische Werte. Da außerdem die Durchführung bei einigermaßen Übung sehr wenig Zeit beansprucht, insbesondere bei Benutzung der titrimetrischen Chlor-Bestimmung statt der gravimetrischen, dürfte damit auch die Anforderung der Praxis nach rascher Ausführung bei laufenden Betriebsanalysen erfüllt sein.

⁸⁾ Hinsichtlich der Herstellung dieses Kupferpulvers vergl. die Abhandlungen in Anm. 6.