

**494. K. A. Hofmann, Fridolin Hartmann und Ulrich Hofmann:
Die Bestimmung von Perchlorat im Chile-Salpeter auf Grund der
Fällung von Methylenblau.**

[Aus d. Anorg.-chem. Laborat. d. Technischen Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 9. November 1925.)

Bekanntlich enthält der Chile-Salpeter wechselnde Mengen Perchlorat, die wegen ihrer Giftwirkung auf die Kulturpflanzen durch Umkrystallisieren des Rohmaterials wenigstens teilweise entfernt werden müssen. Zur Zeit darf der Perchloratgehalt des Düngesalpeters höchstens 0.5%, als KClO_4 berechnet, betragen, und es ist die Aufgabe des Chemikers, schnell und sicher festzustellen, ob diese Grenze überschritten ist oder nicht.

Hierfür eignen sich naturgemäß zeitraubende gewichtsanalytische Methoden im laufenden Betriebe nicht, und maßanalytische Verfahren, die unmittelbar auf Perchlorat ansprechen, sind nicht bekannt. Wohl aber kann man colorimetrisch auf einfachste Weise zum Ziel gelangen und allenfalls auch für wissenschaftliche Zwecke sehr genaue Bestimmungen von Perchlorat neben Nitrat und Chlorat ausführen. Letzteres ist wichtig, weil Chlorate in den Mengen, wie sie im Chile-Salpeter vorkommen können, etwa bis zu 0.5%, den Pflanzen weniger schädlich¹⁾ sind als Perchlorate und unterhalb 0.3% sogar stimulierend auf das Pflanzenwachstum wirken.

Es wurde schon früher²⁾ von K. A. Hofmann nachgewiesen, daß Farbstoffe mit quaternärer Ammoniumgruppe wie Malachitgrün, Krystallviolett und insbesondere Methylenblau sehr schwer lösliche Perchlorate bilden, und A. Monnier³⁾ hat vorgeschlagen, das Perchlorat im Chile-Salpeter durch Fällung mit Methylenblau zu bestimmen, wobei die Fällungen und die Filtrate verglichen werden mit den durch KClO_4 -Lösungen bekannten Gehaltes hervorgebracht. Dieses Verfahren ist in der von A. Monnier angegebenen Form nicht durchsichtig, schwer kontrollierbar, und es beansprucht viel Zeit.

Auf Grund unserer älteren Versuche haben wir Methoden ausgearbeitet, die in wenigen Minuten die Hauptfrage beantworten lassen — ob mehr oder weniger als 0.5% KClO_4 im Chile-Salpeter enthalten ist —, und die im Bedarfsfall nach 1 Stde. genaue Ergebnisse im Bereich von 0.04—0.9% KClO_4 liefern. Dabei wurden auch die Bedingungen der Fällung von Methylenblau-perchlorat wissenschaftlich näher untersucht, als dies früher geschehen war.

Als bestgeeigneten Farbstoff fanden wir das Methylenblau B extra der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, dem wasserfrei die Analysenformel $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}$ zukommt. Die 0.1-proz. wäßrige Lösung wird fortan als MB bezeichnet.

I. Bestimmungen im Bereich von 0.25—0.9% KClO_4 im Salpeter.

Die betriebsmäßige Analyse gestaltet sich wie folgt:

Man löst 20 g des zu untersuchenden Salpeters mit Wasser auf 100 ccm Gesamtvolumen und fügt hiervon 10 ccm zu 5 ccm MB (d. h. 0.1-proz. Methylenblau-Lösung) in einem Reagierzylinder, schüttelt um und mißt von

¹⁾ Nach Mitteilung des Komitees für Chile-Salpeter in Berlin, Hrn. Dr. Bertram.

²⁾ B. 43, 2627 [1910].

³⁾ Ann. chim. analyt. appl. 20, 237, 22, 1; Arch. Sc. phys. Genève [4] 42, 210 [1916].

da an die Zeit bis zum Auftreten der ersten, im auffallenden Licht grünblitzenden Kryställchen, indem man von oben schräg auf das hellbeuchtete Glas herabsieht.

Diese Zeit beträgt bei 0.6% KClO_4 im Salpeter = 1–2, bei 0.5% = 10, bei 0.4% = 40, bei 0.3% = 90 Sekunden für Zimmertemperatur.

Bei genügender Übung an Beispielen mit bekanntem Perchloratgehalt kann man schon in dieser primitiven Weise die praktisch erforderliche Genauigkeit erreichen, wenn der Beobachter stets gleichmäßig verfährt.

Zur Sicherung wird nach genau 10 Min. durch stets gleiche, nicht gehärtete Filter von 7 cm Durchmesser abfiltriert, mit den Filtraten werden stets gleiche Stücke weißes Filtrierpapier getränkt, abgetropft und bei 100° getrocknet. Die Farbstärke dieser Papiere vergleicht man mit Standard-Papieren, die auf dieselbe Weise hergestellt worden sind unter Verwendung von Salpeter mit bekanntem Perchloratgehalt von 0.3–0.6%. Bei 0.6% KClO_4 ist das Papier fast rein weiß, bei 0.5% eben sichtbar bläulich, bei 0.4% deutlich, bei 0.3% kräftig hellblau gefärbt.

Hat man den Perchloratgehalt über 0.5% gefunden, so kann man diese höheren Gehalte noch näher bestimmen, indem man die Salpeterlösung auf das Doppelte verdünnt und genau wie vorhin verfährt. Durch die Verdünnung wird die Zeit bis zum ersten Auftreten der Kryställchen verlängert und die Farbstärke der Papiere infolge der Verminderung der zugesetzten Perchloratmengen erhöht.

Bei hinreichender Übung erhält man, wie zahlreiche Vergleichsbestimmungen ergaben, mit diesen Vorproben in dem für die Technik wichtigen Gebiete um 0.5% KClO_4 Werte mit einer Genauigkeit von $\pm 0.05\%$. Liegt das Ergebnis nahe der kritischen Grenze von 0.5% KClO_4 im Salpeter, oder wenn man durchweg genauer arbeiten will, dann empfiehlt es sich, obige Filtrate colorimetrisch zu vergleichen mit einer Methylenblau-Lösung von bekanntem Gehalt.

Zu dieser näheren Kontrolle werden 10 ccm einer filtrierten, genau 0.1-proz. Methylenblau-Lösung (MB siehe oben) mit 5 ccm der Lösung von 10 bzw. 20 g des Salpeters (auf 100 ccm Wasser) gemischt und unter 2- bis 3-maligem Schütteln 1 Stde.⁴⁾ lang bei Zimmertemperatur behandelt. Diese 15 ccm werden durch ein gewöhnliches 7-cm-Filter filtriert, und vom Filtrat F werden 10 ccm in das mit 90 ccm Wasser gefüllte 100-ccm-Gefäß 1 des Colorimeters gebracht. Das andere Colorimetergefäß 2 enthält 2 ccm der MB-Lösung und 98 ccm Wasser. Diese Lösung wird so weit abgelassen bzw. auf das Doppelte verdünnt und abgelassen, bis sie farbgleich mit F in Gefäß 1 geworden ist.

Die mit Salpeter von bekanntem, variiertem KClO_4 -Gehalt erhaltenen Werte bringt man in anschauliche Form durch Eintragen der den Filtraten = 10 ccm F farbgleichen Milligramm Methylenblau in der Abszisse, während die Ordinate die Prozente KClO_4 im Salpeter angibt.

So sind die beiden Kurven I und II für Zimmertemperatur 18° entworfen, von denen I für 10-proz., II für 20-proz. Salpeterlösung im obigen Ansatz gilt.

⁴⁾ Diese Bedingungen sind stets gleich zu halten, um gut übereinstimmende Werte zu bekommen.

Mit diesen empirischen Kurven bestimmt man den unbekanntem Perchloratgehalt des Salpeters, indem man genau wie oben verfährt, die den 10 ccm F farbgleich ermittelten Milligramm Methylenblau in der Abszisse einsetzt und die entsprechenden KClO_4 -Prozente an der Ordinate abliest.

Unsere zunächst mit Gemischen von reinem NaNO_3 und gewogenen Zusätzen von KClO_4 aufgestellten Kurven wurden kontrolliert mit einem fabrikmäßig umkrystallisierten Chile-Salpeter von 0.08% KClO_4 -Gehalt (gewichtsmäßig nach den bisherigen Methoden bestimmt), der durch Zusatz von Kaliumperchlorat stufenweise bis auf 0.6% KClO_4 aufgefüllt war. Wir fanden nach Kurve I 0.585 und 0.59% KClO_4 statt 0.6%.

In einem Chile-Salpeter von 0.96% KClO_4 -Gehalt fanden wir nach Kurve I 0.95 und 0.945% KClO_4 statt 0.96%.

Hieraus folgt zwar, daß die mit reinen Reagenzien entworfenen Kurven den Perchloratgehalt im fabrikmäßig umkrystallisierten Chile-Salpeter richtig angeben; doch wird es sich für den Analytiker empfehlen, sich in vorstehender Weise seine Kurven selbst aufzustellen, um die individuellen Verschiedenheiten, insbesondere hinsichtlich der colorimetrischen Bestimmung von Farbstärken, auszuschalten. Beimengungen von Chloraten bis zu 1% oder

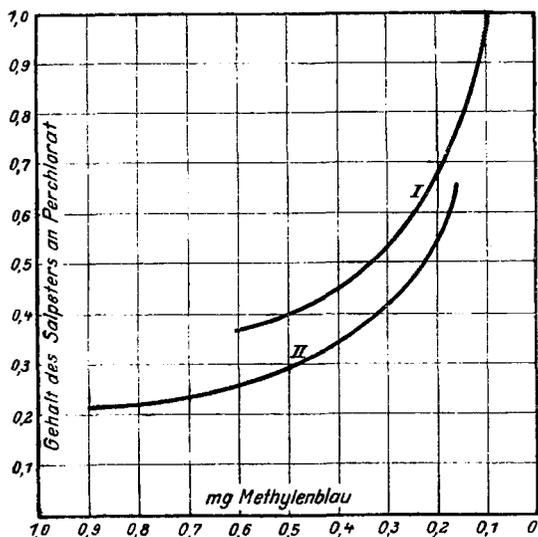


Fig. 1.

von Jodaten, Perjodaten, Chloriden in den Konzentrationen, wie sie im technisch krystallisierten Chile-Salpeter vorkommen, sind ohne Einfluß auf das Ergebnis, desgleichen die gewöhnlichen Schwankungen der Zimmertemperatur.

Aus dem Gefälle der Kurven ergibt sich, daß I für Konzentrationen von 0.4–0.75% KClO_4 , II von 0.25–0.55% am günstigsten verlaufen. Für die technisch wichtigste Frage: „Über oder unter 0.5% KClO_4 “ wird man I vorziehen.

Die Möglichkeit, auch geringere Gehalte an Perchlorat genau zu bestimmen, ergibt sich aus der wissenschaftlichen Erörterung unserer zunächst nur empirischen Aufstellungen.

Nach Kurve I sind in 100 ccm der 3.33-proz. NaNO_3 -Lösung die Agenzien $\text{KClO}_4 = \text{K}$ und $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S} = \text{MB}$ als 10^{-4} Mol. zugegeben bzw. im Filtrat gefunden (Tabelle A, auf S. 2751).

Von 1 bis 5 sind demnach mehr 10^{-4} Mol. Methylenblau gefällt als 10^{-4} Mol. KClO_4 zugesetzt waren. Bei 1 und 2 ist das Verhältnis etwa 2:1, bei 5 bis 6 etwa 1:1. Es fällt also bis zu hohen KClO_4 -Gehalten

nicht allein Methylenblau-perchlorat aus, sondern auch das Nitrat des Farbstoffs.

A.		zugegeben		gefunden	ausgefällt
1.	Salpeter mit 0.37 % K	0.89 K	2.08 MB	0.18 MB	1.90 MB
2.	„ „ 0.4 % „	0.95 „	2.08 „	0.15 „	1.93 „
3.	„ „ 0.5 % „	1.19 „	2.08 „	0.10 „	1.98 „
4.	„ „ 0.6 % „	1.43 „	2.08 „	0.076 „	2.004 „
5.	„ „ 0.8 % „	1.90 „	2.08 „	0.047 „	2.033 „
6.	„ „ 0.9 % „	2.14 „	2.08 „	0.039 „	2.041 „
7.	„ „ 1.0 % „	2.38 „	2.08 „	0.033 „	2.047 „

Dies wurde bestätigt durch Bestimmung der Löslichkeit der Niederschläge von 1 bis 5 in reinem Wasser. Diese Löslichkeit ist 10–5-mal so groß als für reines Methylenblau-perchlorat, woraus folgt, daß diesem bei obigen Fällungen das Nitrat sich beimengt.

Die überschüssig, d. h. über das dem Perchlorat äquivalente Verhältnis hinaus, gefällten Farbstoffmengen sind von 1 mit 4 annähernd proportional den MB-Konzentrationen in der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit und wachsen zudem mit der Menge des ausgefallten Farbstoff-perchlorates, was auf Adsorption schließen läßt, weil Mischkrystallbildung zwischen einem Perchlorat und einem Nitrat nicht wahrscheinlich ist.

Dabei sind die mitgefällten Überschußmengen viel größer, als der Salpetergehalt der Lösung ohne Perchlorat allein fällen würde, nämlich 1.90–0.89 = 1.01 MB (siehe oben 1) statt 0.20 MB bei reinem Salpeter derselben Konzentration.

Fällung von Methylenblau-chlorid durch Salpeter.

Um die durch reine, perchlorat-freie NaNO_3 -Lösungen bewirkte Ausfällung von Methylenblau-chlorid zu bestimmen, wurden genau wie bei obigen Versuchen 10 ccm 0.1-proz. MB-Lösung mit 5 ccm reiner NaNO_3 -Lösung von bekanntem, steigenden Gehalt behandelt und die Farbstärke der Filtrate genau wie vorhin colorimetrisch bestimmt.

Es bleiben bei 18° in 100 ccm von $2.08 \cdot 10^{-4}$ Mol. MB, die zugesetzt waren, gelöst:

B.

1.	im Gemisch von 3.33 % NaNO_3 -Gehalt:	$1.88 \cdot 10^{-4}$ Mol. MB neben	$392 \cdot 10^{-4}$ Mol. NaNO_3
2.	„ „ „ 5 % „	: 1.11 „ „	588 „ „
3.	„ „ „ 6.66 % „	: 0.781 „ „	784 „ „
4.	„ „ „ 10 % „	: 0.547 „ „	1180 „ „
5.	„ „ „ 16.3 % „	: 0.113 „ „	1960 „ „

Die Produkte aus $[\text{MB}] \cdot [\text{NaNO}_3]$ sind von 1 bis 4 gut konstant mit dem mittleren Wert 660, bei 5 wird das Produkt = 215. Daraus folgt, daß Methylenblau-chlorid bis zu 10% NaNO_3 -Gehalt der Mischungslösung nach dem Löslichkeitsprodukt des Nitrates gefällt wird, während bei höheren NaNO_3 -Konzentrationen die auf Wasserbindung von seiten des Salpeters beruhende Aussalzung hinzukommt.

Aus der fällenden Wirkung des Salpeters erklärt sich, daß von obigen Kurven II tiefer liegt als I; denn II enthält doppelt so viel Salpeter als I.

Bei höherem KClO_4 -Gehalt im Salpeter über 0.6% wird nur wenig Farbstoff-nitrat dem ausfallenden Methylenblau-perchlorat beigemischt, weil durch diese Fällung die $[\text{MB}]$ in der Lösung zu klein geworden ist, um für die Fällung von Farbstoff-nitrat noch erhebliches Material zu geben. Hier

wirkt der Salpeter günstig, weil er, wie sich zeigen wird, die Löslichkeit von Methylenblau-perchlorat infolge Wasserbindung aussalzend herabdrückt und damit den die Bestimmung ermöglichenden Effekt der Farbstoff-Fällung verstärkt. Im mittleren, für die technische Analyse wichtigsten Gebiete um 0.5% KClO_4 kommt hierzu noch die Mitfällung von Methylenblau-nitrat, so daß hier obige Kurven für die Bestimmung des Perchlorates gut brauchbar sind.

Aber bei niederen KClO_4 -Prozenten, bei I von 0.4%, bei II von 0.25% abwärts, wird wegen der hohen [MB] die Mitfällung von Nitrat so stark, daß sie die fallende Wirkung des Perchlorates bis zur Unkenntlichkeit überdeckt und damit dessen Bestimmung unmöglich macht. Für so niedere KClO_4 -Prozente eignet sich Methylenblau-chlorid nicht mehr, wie sich jetzt zeigen wird.

Fällung von Methylenblau-chlorid durch salpeter-freies KClO_4 .

Werden nach dem für die Kurven I und II gültigen Verfahren 10 ccm 0.1-proz. MB-chlorid-Lösung mit 5 ccm salpeter-freien KClO_4 -Lösungen von 0.03 bis 0.11% vermischt, so zeigen die Filtrate die folgenden [MB] und $[\text{KClO}_4]$ bzw. $[\text{ClO}_4^-]$ in 10^{-4} Mol. auf 100 ccm bei 18°, wobei auf 100 ccm des Gemisches stets zugegeben waren $2.08 \cdot 10^{-4}$ Mol. MB-chlorid:

C.	Nr.	zugegebene KClO_4 10^{-4} Mol.	im Filtrat $[\text{KClO}_4]$	im Filtrat [MB]	Produkt
	1	0.7	0.7	2.08	1.46
	2	1.2	0.62	1.5	0.9
	3	1.67	0.49	0.9	0.44
	4	2.14	0.48	0.42	0.19
	5	2.62	0.71	0.17	0.12

Bei 1 findet demnach noch keine Fällung von Methylenblau-perchlorat statt, während nach A1 (siehe vorhin) annähernd dieselben $[\text{KClO}_4]$ und [MB] schon sehr viel Farbstoff ausfällen, weil bei A 3.33% NaNO_3 zugegen sind.

Der Salpeter wirkt hier, wie schon erörtert wurde, günstig, indem er die Fällung des Farbstoffs schon bei niederen $[\text{KClO}_4]$ bewirkt und damit die Bestimmung von 0.3% und weniger KClO_4 im Salpeter ermöglicht.

Von 2 ab wird zwar mit steigendem KClO_4 -Zusatz zunehmend Methylenblau-perchlorat gefällt, aber das Produkt von $[\text{KClO}_4] \cdot [\text{MB}]$ nimmt, wie ersichtlich, von 1 bis 4 sehr stark ab, obgleich das Ionenprodukt $[\text{ClO}_4^-] \cdot [\text{MB}^+]$ über dem Bodenkörper Methylenblau-perchlorat konstant sein muß.

Daß unser Produkt $[\text{KClO}_4] \cdot [\text{MB}]$ erst bei sehr niederen [MB] zur Konstanz konvergiert, läßt darauf schließen, daß Methylenblau-chlorid bei Konzentrationen von $2.08 - 0.9 \cdot 10^{-4}$ Mol. auf 100 ccm nur wenig elektrolitisch gespalten ist, oder daß anderweitige Komplikationen wie Assoziation vorliegen. Aus der auffallenden Schwerlöslichkeit des Methylenblau-jodids dürfte folgen, daß die Halogenide dieses Farbstoffs vom normalen Salzcharakter abweichen.

Aus diesem Grunde ist Methylenblau-chlorid für genaue Bestimmung kleiner KClO_4 -Konzentrationen nicht geeignet.

II. Bestimmungen im Bereich von 0.05–0.2% KClO_4 im Salpeter.

Aus dem Vorhergehenden folgt, 1. daß man hier ein Methylblausalz von normaler Dissoziation verwenden muß; 2. muß dieses Salz auch bei hohen Salpeter-Konzentrationen, wie sie bei geringen Perchlorat-Prozenten im Salpeter erforderlich sind, möglichst reines Methylblau-perchlorat ohne dessen anderweitiges Salz ausfallen lassen.

Diesen Anforderungen entspricht am besten das Methylblau-perchlorat selbst. Seine Löslichkeit in Wasser ist zwar gering: 0.00766 MB-Perchlorat = $0.21 \cdot 10^{-4}$ Mol. in 100 ccm Wasser bei $17.5-18^\circ$, aber die Farbstärke ist noch vollkommen ausreichend für genaue colorimetrische Bestimmungen.

Man stellt dieses Perchlorat, fortan als MP bezeichnet, dar durch Fällen von 320 ccm der 0.1-proz. Methylblauextra-Lösung (siehe unter I) mit 250 ccm einer 0.1-proz. KClO_4 -Lösung, Absaugen und Waschen mit 3×10 ccm Wasser.

D. Das Löslichkeitsprodukt von MP in Wasser und in KClO_4 -Lösungen von 0.01% bis 0.1% KClO_4 ist gut konstant = 0.044, wenn man dieses aus dem Produkt der 10^{-4} ClO_4 -Mol. mit den zugehörigen 10^{-4} MB-Mol. pro 100 ccm bei $17.5-18^\circ$ berechnet.

Durch Natriumnitrat wird dieses Produkt Lp in erwünschter Weise (d. h. die Bestimmung kleiner KClO_4 -Mengen begünstigend) durch Wasserbindung von seiten des Salpeters herabgedrückt;

E.	in 5-proz. NaNO_3 -Lösung	Lp = 0.036
	„ 10- „ „ - „ „	= 0.027
	„ 20- „ „ - „ „	= 0.017
	„ 30- „ „ - „ „	= 0.005,

d. h., es fällt bei gegebener $[\text{KClO}_4]$ das MP in mit dem NaNO_3 -Gehalt steigendem Maße aus.

Mit einer bei Zimmertemperatur gesättigten wäßrigen MP-Lösung kann man schon die Vorprüfung von Chile-Salpeter auf geringe KClO_4 -Gehalte sehr genau ausführen:

Man löst 40 g des Salpeters mit Wasser auf 100 ccm und gibt hiervon 5 ccm zu 5 ccm der MP-Lösung, schüttelt um und mißt die Zeit bis zum Auftreten feiner, grüner Krystallschleier, was bei 0.2% KClO_4 im Salpeter in 9 Sekunden, bei 0.15% in 15 Sekunden, bei 0.1% in 90 Sekunden erfolgt.

Mit 60-proz. Salpeterlösung sind diese Zeiten für 0.1% KClO_4 im Salpeter = 20, für 0.08 = 45, für 0.06 = 120 Sekunden.

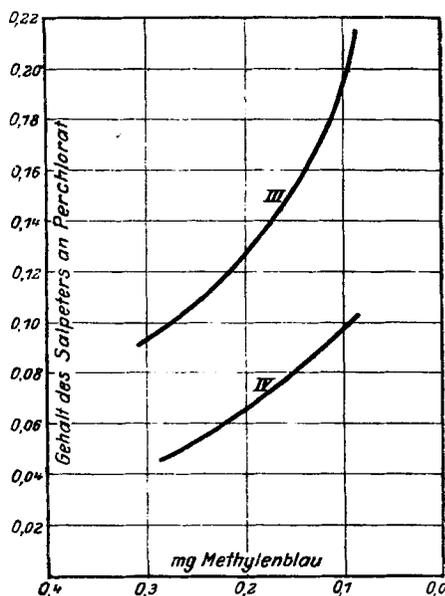


Fig. 2.

Zur Kontrolle werden genau wie bei I die Filtrate auf weißes Filtrierpapier gegossen, getrocknet und mit Standardpapieren wie dort verglichen. Noch genauer wird diese Bestimmung, wenn man die Filtrate wie bei I im Colorimeter mit einer 0.001-proz. MB-Lösung vergleicht.

Hält man die für Kurve I und II angegebenen Bedingungen ein, so entsprechen die Ergebnisse den Kurven der Fig. 2, wo III mit 10 ccm gesättigter MP-Lösung + 5 ccm 40-proz. Salpeterlösung und IV mit 10 ccm gesättigter MP-Lösung + 5 ccm 60-proz. Salpeterlösung mit den in der Ordinate angegebenen Prozentgehalten KClO_4 im Salpeter entworfen ist.

Für technisch umkrystallisierten Chile-Salpeter sind diese Kurven genau gültig bei Zimmertemperatur und einer Wartezeit von 1 Stunde bis zum Filtrieren. Die Kontrolle geschah wie bei I durch Variieren eines Chile-Salpeters von bekanntem KClO_4 -Gehalt unter Zusatz von NaNO_3 sowie durch Vergleich der Ergebnisse mit gewichtsmäßig bestimmten Werten.

Z. B. gefunden 1. nach der Vorprüfung 0.075% KClO_4 , nach der colorimetrischen Messung 0.08%, gewichtsanalytisch 0.0785%, 2. 0.142% bzw. 0.145% statt 0.148%.

Kurve IV liegt tiefer als III wegen des höheren Salpetergehaltes und der dadurch verminderten Löslichkeit des MP gemäß den Messungen unter E. Das Gefälle von III liegt am günstigsten bei 0.10—0.18, während das Gefälle von IV bei unter 0.1% KClO_4 im Salpeter noch gute Messungen gestattet.

Wegen der relativ geringeren Unterschiede in den als farbgleich gefundenen Mengen MB erfordern diese Bestimmungen naturgemäß mehr Sorgfalt als die unter I angegebenen, und zur richtigen Ausführung muß der individuellen Beobachtungsschärfe Rechnung getragen werden dadurch, daß der Analytiker sich selbst seine Vergleichskurven herstellt.

Berechnet man die Löslichkeitsprodukte $[\text{ClO}_4] \cdot [\text{MB}]$ aus III und IV, so zeigen sie gute Konstanz, doch sind die Werte höher als die bei D und E angegebenen, weil für III und IV im Interesse der Schnelligkeit der Bestimmung bis zum Filtrieren nur 1 Stunde gewartet werden darf, während D und E den endgültigen Gleichgewichten entsprechen.

Schluß: Man kann die praktisch wichtigen KClO_4 -Prozente von 0.4—0.8% im Chile-Salpeter mit 0.1-proz. Methylenblauchlorid-Lösung hinreichend genau bestimmen, während für niedrigere Prozentgehalte bis herab zu 0.04% eine gesättigte Methylenblauerperchlorat-Lösung erforderlich ist. Die bei kleinem Perchloratgehalt anzuwendenden, relativ großen Mengen Salpeter erhöhen die Genauigkeit der Bestimmung, indem sie die Löslichkeit des Farbstoff-perchlorates herabdrücken, so daß leicht bestimmbare Fällung noch bei sehr niederen Perchlorat-Prozenten eintritt, welche in reinem Wasser nicht mehr fällend wirken.