

Rest zu N_2O_3 . Auch im Grossen sollen bei Anwendung von „Plattenthürmen“, begleitet von einigen gewöhnlichen Bombonnes, ebenso gute oder noch bessere Resultate erzielt werden. Zu bemerken ist noch, dass von obigen Mengen über neun Zehntel in der leeren Vorlage und den beiden ersten Wasservorlagen erhalten wurden.

Diese Verluste dürfen als erträgliche bezeichnet werden und würden an sich die Anwendung der Salpetersäure zur Chlorfabrikation keinesfalls verhindern. Ohne Frage kann man bei diesen Verfahren auch aus der Salzsäure viel mehr Chlor als bei jedem anderen bisher bekannten Verfahren darstellen. Wir möchten uns aber in Bezug hierauf dagegen verwahren, als ob wir meinten, dass die von uns mitgetheilten Resultate mit den in der Grosspraxis erhaltenen oder zu erwartenden identisch sein werden. Nicht einmal so weit möchten wir gehen, anzunehmen, dass unsere Untersuchungen mit irgend welcher Bestimmtheit gestatten, eine Auswahl unter den besprochenen Verfahren für die Praxis zu treffen; sie können wohl Material hierzu liefern, das aber mit aller Vorsicht benutzt werden muss, da doch unsere Laboratoriumsversuche unmöglich allen Bedingungen der Technik entsprechen konnten. Noch viel weniger können und sollen unsere Untersuchungen etwas über die constructiven Schwierigkeiten aussagen, welche bei den verschiedenen Verfahren zu überwinden sind. Unsere Arbeit hatte nur den Zweck, zu ermitteln, ob für die Chlordarstellung aus Salpetersäure genügende Grundlagen in chemischer Beziehung vorhanden sind, und diesen Zweck hat sie hoffentlich erreicht. Wie sie im Einzelnen benutzt werden soll, muss den ausübenden Technikern überlassen bleiben.

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium des eidgen. Polytechnikums.

Über die Bestimmung von Brom neben Chlor.

Von
W. Wense.

Die Litteratur enthält eine grosse Zahl von Vorschlägen zur Bestimmung von Chlor und Brom in Substanzen, welche beide Elemente neben einander enthalten. Fast alle angegebenen Methoden erweisen sich aber, theils wegen der Schwierigkeit ihrer Ausführung, theils wegen ihrer Ungenauigkeit, als nicht geeignet, um mit ihrer Hülfe die

chemischen Grossbetriebe der Bromindustrie zu überwachen. Hier treten hauptsächlich zwei Aufgaben dem Chemiker entgegen: einerseits die Bestimmung von wenig Chlor neben grossen Mengen Broms, z. B. im käuflichen Brom, und andererseits die Bestimmung kleiner Mengen Broms neben einem bedeutenden Gehalte an Chlor, z. B. in den Salzlösungen, welche der Bromgewinnung überall als Ausgangsmaterial dienen.

Das erstere Problem hat durch die (Z. 1894, 636) mitgetheilten, sehr brauchbaren Verfahren von Kubierschky und von Precht und Erchenbrecher eine befriedigende Lösung gefunden. Den Forderungen der zweiten Aufgabe soll das im Folgenden mitgetheilte Verfahren dienen.

Dasselbe ist ein indirectes, welches vor dem bisher meistens angewendeten indirecten Verfahren, das auf die Verwendung von Silbersalzen begründet ist, den Vorzug grösserer Einfachheit und Sicherheit bietet.

Es beruht darauf, dass ein Gemenge von Chlor und Brom beim Durchleiten durch eine Lösung von Jodkalium eine äquivalente Menge von Jod frei macht, die durch Titration leicht ermittelt werden kann, und dass ferner in Folge der Ersetzung des Jods durch Brom und Chlor eine Gewichtsverminderung der angewandten Salzmenge eintritt, welche ebenfalls, und zwar durch Verdampfung eines Theils der Lösung, leicht zu bestimmen ist. Aus den beiden so zu ermittelnden Werthen lassen sich die Mengen von Brom sowohl wie von Chlor, welche aus der untersuchten Substanz abgetrieben sind, berechnen.

Die Ausführung dieses Verfahrens gestaltet sich folgendermaassen: Man destillirt die zu untersuchende Salzlösung mit etwas mehr Chlorwasser, als nöthig ist, um alles Brom in Freiheit zu setzen. Die Salzlösung sowohl wie das Chlorwasser dürfen keine wesentlichen Mengen freier Säure enthalten, weil sonst Salzsäure mit in das Destillat übergehen und hier beim Eindampfen der Lösung schaden könnte. Das aus Chlor und Brom bestehende Destillat leitet man in eine durch Einstellen in kaltes Wasser gekühlte Lösung einer genau bekannten Menge Jodkaliums, welche so gross sein muss, dass alles ausgeschiedene Jod in Lösung bleibt. Zur Destillation benutzt man einen der vielen für die jodometrische Bestimmung des Braunsteins u. dergl. vorge schlagenen Apparate. Man unterbricht die Destillation, sobald alles Brom übergetrieben ist. Wann dieser Punkt erreicht ist, lernt man nach kurzer Erfahrung beurtheilen. Die Entbromung geht übrigens bei verschie-

denen Salzlösungen verschieden schnell von statten; Chlormagnesiumlösungen z. B. halten das freie Brom und Chlor hartnäckiger fest als Lösungen der Chloralkalien. Man füllt alsdann die vorgelegte Lösung zu einem passenden Volum auf und bestimmt in einem aliquoten Theile derselben mit Hülfe von Zehntel-Natriumthiosulfatlösung den Gehalt an frei gemachtem Jod. Einen andern Theil verdampft man zur Bestimmung seines Salzgehaltes in einem leichten, gewogenen Porzellanschälchen auf dem Wasserbade zur Trockne. Die Austreibung der letzten flüchtigen Theile darf man nicht durch Glühen vornehmen, da nach Pettersson (Z. anal. 1871, 362) das Jodkalium bei Erhitzung auf über 200° theilweise in jodsaures Salz übergeht. Man erhitzt deswegen den Rückstand nach beendeter Verdampfung noch $\frac{1}{2}$ Stunde im Trockenschrank auf 160 bis 180°.

Die Berechnung der Analyse ergibt sich aus Folgendem:

1 mg Brom bewirkt bei Einwirkung auf Jodide eine Gewichtsverminderung derselben von 0,5866 mg.

1 mg Chlor bewirkt ebenso eine Gewichtsabnahme um 2,5773 mg.

Bedeutet nun:

J das durch Titration gefundene Gewicht des in der Vorlage gebildeten freien Jods,

D die Gewichtsabnahme, welche das Jodkalium durch die Aufnahme von Chlor und Brom erlitten hat,

c die Menge des Chlors und

b die Menge des Broms, welche von der Jodkaliumlösung absorbiert sind, so bestehen die Gleichungen:

$$1. J = c + b + D$$

$$2. D = 0,5866 b + 2,5773 c.$$

Daraus folgt:

$$c = 0,797 D - 0,295 J$$

$$b = 1,295 J - 1,797 D.$$

Beleganalysen: 1. 100 cc einer Endlauge der Chlorkaliumfabrikation, deren nach der Silbermethode ausgeführte Untersuchung einen Gehalt von 354 mg Brom ergeben hatte, wurden mit 50 cc Chlorwasser (mit etwa 370 mg Chlor) abdestillirt. Vorgelegt waren etwa 70 cc Jodkaliumlösung, welche 4,926 g Salz enthielten. Nach beendeter Destillation wurde die vorgelegte Lösung auf 250 cc aufgefüllt. 100 cc enthielten dann 453,2 mg freies Jod; mithin war $J = 1133$ mg. 50 cc hinterliessen nach dem Eindampfen und Trocknen 861 mg Salz. Also war $D = 621$ mg. Daraus folgt der Gehalt der Lauge an Brom zu 351,3 mg.

2. Eine Lösung, zusammengesetzt aus 338,5 mg Bromkalium, 20 g Kochsalz und 80 cc Wasser, in gleicher Weise behandelt, ergab $J = 1175,3$ und $D = 721$ mg, mithin 226,4 mg Brom statt der berechneten 227,3 mg.

Die Ausführung dieser Analysen, welche übrigens mit gleich gutem Erfolge wiederholt wurden, bestätigte die Erwartungen, welche bezüglich leichter Handhabung und

Genauigkeit auf die Methode gesetzt waren. Als Vorzüge gegenüber der Silbermethode ist vor allem hervorzuheben, dass man hier die zeitraubende Erzeugung und weitere Behandlung eines zur Wägung zu bringenden Niederschlages und die lästige Arbeit mit Chlorgas, das bekanntlich dort zum Zersetzen des Bromsilbers verwendet wird, vermeidet.

Westeregeln, November 1894.

Beiträge zur Kenntniss des Luftmörtels.

Von

Ed. Donath.

Die Anschauungen über die der Erhärtung und Wirkung des Luftmörtels zu Grunde liegenden Vorgänge sind im Allgemeinen ziemlich geklärt; nur darüber ist keine völlige Übereinstimmung vorhanden, ob das Steinhartwerden des Mörtels im Laufe einer langen Zeitperiode auch auf eine Silicatbildung in Folge der Einwirkung des Kalkes auf den Quarzsand zurückzuführen sei und ob die innige Verbindung des Mörtels mit den Mauerziegeln selbst durch eine in der Oberfläche der letzteren erfolgende chemische Einwirkung des Mörtelkalkes bedingt werde, oder ob man es hier blos mit einer Adhäsionserscheinung, ähnlich der Wirkung eines Limes oder Kittes zu thun habe. Bezüglich des ersteren Punktes, nämlich der mit dem Alter des Mörtels zunehmen sollenden Silicatbildung ist man selbstverständlich in erster Linie auf die chemische Zusammensetzung¹⁾ sehr alter Mörtel angewiesen, von denen allerdings einige beträchtliche Gehalte an löslicher Kieselsäure aufweisen. Die Anzahl der in der einschlägigen deutschen Fachliteratur bekannten Analysen sehr alter Mörtel ist aber keine sehr grosse, und ich habe daher die Resultate von schon vor einer längeren Reihe von Jahren begonnenen Untersuchungen sehr alter Mörtel gesammelt, um durch dieselben und durch weitere directe Versuche nähere Anhaltspunkte zur Beurtheilung dieser Frage zu gewinnen.

Bei der Untersuchung eines Mörtels soll man meines Erachtens so vorgehen, dass sich aus den Resultaten derselben beurtheilen lässt, welche Bestandtheile von dem verwendeten Sand, der ja stets noch gewisse Mengen von Thon (sowie Fragmente der Muttergesteine, aus welchen letzterer ent-

¹⁾ Siehe darüber Feichtinger: Die chemische Technologie der Mörtelmaterialien.