

wurde im Laboratorium des Einen von uns 2,1% As gefunden. Danach dürfte ein derartiger Einfluß des Arsengehaltes wohl kaum in Betracht zu ziehen sein. Da über das Vorkommen von Selen- und Bleiverbindungen in den Gasen nach dem Eisenoxydkontakt (bzw. nach der ersten Absorption) bisher von anderer Seite keinerlei Angaben vorliegen (auch nicht von Winteler, obwohl nach seiner Angabe die Anlage in Buffalo ebenfalls Rio Tinto-Kies verwendet), so ist auch der mögliche Einfluß dieser Verunreinigungen, besonders des Selen, auf den Verlauf des Prozesses bisher kaum in Betracht gezogen worden. Naturgemäß läßt sich über diese Frage erst nach Ausführung besonderer Versuche Genaueres sagen⁴¹⁾.

In einer späteren Abhandlung sollen die Ergebnisse der über die Reinigung der vom Ventilator kommenden Gase (vor Eintritt in den Platinkontakt) und besonders über die Art der Wirkung der als Reinigungsmasse verwendeten Hochofenschlacke durchgeführten Untersuchungen mitgeteilt werden. [A. 59.]

Messung von Chlor in kieselensäurehaltigen Mischungen (Waschmitteln usw.).

Von Dr. G. BRUHNS, Charlottenburg.

(Eingeg. 10./5. 1918.)

In Fachkreisen scheint die Meinung vorzuherrschen, man könne Chlor nach dem Verfahren von Mohr mittels Silberlösung und Chromat als Endanzeiger nicht messen, wenn Kieselsäure zugegen ist, weil diese sich mit Silber verbinde und somit das Ergebnis erhöhe.

Da ich häufig in stark kieselensäurehaltigen Wässern das Chlor auf diese Weise gemessen hatte, ohne auf einen etwaigen, durch die Säure verursachten Fehler aufmerksam zu werden, so war mir die Entscheidung der Frage nach dem Einfluß der Kieselsäure bei der Chlorbestimmung von Wichtigkeit, und ich stellte deshalb die folgenden Versuche hierüber an.

1. 50 g einer Wasserglasflüssigkeit (spez. Gew. 1,2468) wurden zu 250 cem mit destilliertem Wasser verdünnt.

1. 25 cem dieser Lösung (= 5 g Wasserglas) wurden mit Phenolphthalein und so lange mit 7-n. Salpetersäure versetzt, bis die anfänglich sehr starke Rötung eben verschwunden war. Eine Ausscheidung von Kieselsäure trat hierbei nicht ein; es wurde sofort mit destilliertem Wasser zu 250 cem aufgefüllt.

50 cem dieser neutral gemachten Flüssigkeit (= 1 g Wasserglas) ergaben nach Zusatz von Kaliumchromat einen Verbrauch von 0,7 cem Silbernitratlösung ($\frac{1}{35,5}$ -n. für Chlorbestimmung in Wässern) bis zum scharfen Eintritt der Bräunung durch Ag_2CrO_4 . Dieser kleine Verbrauch rührt offenbar von einem Chlorgehalt des zur Darstellung des Wasserglases verwendeten Natrons her. Würde die Kieselsäure (die ja noch unvermindert in der Mischung enthalten war) einen Einfluß auf diese Messung ausüben, so müßte der Verbrauch an Silberlösung sehr viel höher sein. Ein chlorfrees Wasserglas stand mir nicht zur Verfügung. Der Gehalt dieses Musters beträgt also nur 0,7 mg Cl in 1 g = 0,07%.

2. 25 cem derselben Lösung wurden mit 20 cem einer Chlornatriumlösung vermischt (der 7,8 cem der Silberlösung entsprechen), darauf mit Phenolphthalein und Salpetersäure neutral gemacht und sofort, ohne daß sich eine Ausscheidung von Kieselsäure gebildet hatte, zu 250 cem aufgefüllt.

50 cem dieser Flüssigkeit verbrauchten 2,2 cem Silberlösung. Dies entspricht der Summe von 0,7 cem (für das Wasserglas an sich) und $\frac{7,8}{5} = 1,55$ cem (für die zugesetzte Salzlösung). Also trat ein Einfluß der Kieselsäure hier nicht hervor.

⁴¹⁾ Die wechselnde Zusammensetzung der „Ventilatorsäure“ und die erwähnten Schwankungen im Umsetzungsgrad könnten natürlich auch auf andere Ursachen zurückzuführen sein. Das Mannheimer Verfahren soll übrigens in den letzten Jahren noch manche Verbesserungen erfahren haben, wodurch möglicherweise auch der Umsetzungsgrad bei diesem relativ viel angewandten Kontaktverfahren (günstig) beeinflusst sein könnte.

Die beiden neutralen Flüssigkeiten unter 1 und 2 röteten beim Stehenlassen bald etwas nach, jedoch veränderte sich der Verbrauch an Silberlösung hierdurch nicht. Eine Ausscheidung von Kieselsäure trat auch nachträglich innerhalb vier Stunden nicht ein; aus diesem Grunde mag das Ausbleiben einer Einwirkung hier leicht erklärlich erscheinen. Will man dieses Untersuchungsverfahren aber auch auf Stoffe ausdehnen, die bereits gallertartige Kieselsäure enthalten (z. B. Waschmittel), so muß erprobt werden, ob auch diese keinen Einfluß auszuüben vermag, sei es auch nur durch Einschließung löslicher Chloride.

II. 5 g der unverdünnten Wasserglaslösung wurden mit 20 cem der bereits erwähnten Chlornatriumlösung vermischt, sodann mit Phenolphthalein und 7-n. Salpetersäure bis zur Entfärbung versetzt. Nach wenigen Minuten erstarrte die Masse zu einer Gallerte, die sich mit dem Glasstabe leicht zerreiben ließ. Sie wurde in einen 250 cem-Kolben gespült, durch kräftiges Schütteln noch möglichst weiter zerkleinert und mit destilliertem Wasser zur Marke aufgefüllt. Eine leichte Rötung der Lösung stellte sich auch hier wieder ein; die Kieselsäure setzte sich ziemlich schnell zum größten Teil ab, so daß von der darüber stehenden Flüssigkeit mit der Pipette leicht 50 cem entnommen werden konnten. Diese verbrauchten ebenfalls 2,2 cem Silberlösung; mithin war ein Einfluß der gallertartigen Kieselsäure hier nicht bemerkbar.

III. Es kann aber an dem geringen Chlorgehalt der unter II. aufgeführten Mischung gelegen haben, daß das Ergebnis noch stimmte. Daher wurden nunmehr 5 g unverdünntes Wasserglas mit 25 cem einer Chlornatriumlösung vermischt, von welcher 5 cem = 20,0 cem der Silberlösung waren. Bei der Entfärbung des Phenolphthaleins mit Salpetersäure trat diesmal keine Erstarrung der Kieselsäure ein, vielmehr erst innerhalb drei Stunden bei ruhigem Stehenlassen. Die Masse wurde wie unter II. zerkleinert und zu 250 cem aufgefüllt. Auch hier setzte sich die Kieselsäure leicht ab. 50 cem der Flüssigkeit verbrauchten 20,7 cem Silberlösung, und dies entspricht der Summe von 0,7 cem (für das Wasserglas an sich; die 50 cem enthalten 1 g, wie unter I. 1) + 20,0 cem (für die zugesetzte Salzlösung; 25 cem auf 250 cem = 5 cem auf 50 cem). Es hat sich also auch bei dieser großen Menge Chlor kein Einfluß der Kieselsäuregallerte bemerkbar gemacht, vielmehr ist die gleichmäßige Verteilung des Chlors in der gesamten Flüssigkeit auffallend schnell vor sich gegangen, denn zwischen dem Schütteln der Gallerte im 250 cem-Kolben und der Abmessung von 50 cem verstrichen nur etwa 20 Minuten Zeit.

Hiernach ergibt sich das Verfahren für die Untersuchung ähnlicher Mischungen von selbst. Handelt es sich um eine Gallerte, so zerdrückt man 5 g in einer Reibschale mit dem Pistill unter Zusatz von wenig Wasser, bis ein möglichst feinkörniger Brei entstanden ist, fügt etwa 100 cem Wasser, dann Phenolphthalein und chlorfrees Salpetersäure bis zur Entfärbung hinzu und füllt sofort mit Wasser zu 250 cem auf. Hiervon werden nach dem Absetzen der Kieselsäure 50 cem oder 100 cem unter Zusatz von (nicht zu wenig!) Kaliumchromat mit einer beliebigen, passend verdünnten Silbernitratlösung gemessen.

Ein vorliegendes Waschmittel ergab bei dieser Behandlung einen Verbrauch von 14,5 cem obiger Silberlösung, es enthielt also 1,45% Chlor oder 2,39% NaCl.

Sollte man zuviel Salpetersäure zugesetzt haben, so stumpft man sie passend durch Zusatz von kohlensaurem Kalk ab, und falls dieser wieder zur Rötung des Phenolphthaleins führt, entfernt man die Färbung durch einige Tropfen stark verdünnter Salpetersäure.

Zusammenfassung. Chlor läßt sich mit Silberlösung nach Mohr bei Gegenwart gelöster oder gallertförmiger Kieselsäure (Wasserglas, Waschmittel usw.) messen, wenn man mit Phenolphthalein und Salpetersäure neutral macht und die vorhandene oder entstehende Gallerte durch Reiben und Schütteln möglichst fein verteilt sowie mit nicht zu wenig Wasser im Meßkolben aufüllt. Unlöslichmachen der Kieselsäure durch Aurtrocknung oder Entfernung durch Filtern sind hiernach unnötig. [A. 64.]