

Wirkung gehabt hat, daß mit Erlaubnis der englischen Regierung die Amerikaner im Beginn des Oktobers einen Dampfer nach Rotterdam senden konnten, der eine erhebliche Menge Baumwolle, die für Deutschland bestimmt war, von Amerika als Ballast mitnahm und in Rotterdam mit Farbstoffen aus Deutschland beladen wurde. Wenn man bedenkt, in welcher Weise England sonst den deutschen Handel zu schädigen bestrebt ist, so erscheint dieses Verhalten in der Farbstofffrage, unter der England ja selbst so arg zu leiden hat, sehr bedeutsam. Aber wir finden hier wiederum ein treffendes Beispiel für die besonders von Kjellén in seinem Buche „Die Großmächte der Gegenwart“, vertretene Anschauung, „daß England durch seine ganzen Handelsbeziehungen gezwungen ist, Rücksichten zu üben, die andere Mächte nicht in gleichem Grade belasten. So ist z. B. seine Geduld gegenüber der manchmal recht herausfordernden Politik der Vereinigten Staaten recht erklärlich: es kann ganz einfach keinen Krieg mit seinem Hauptlieferanten führen, der ihm vor allem die Sicherheit seiner Nahrungsmittelversorgung garantiert.“

Man hat in den Vereinigten Staaten von Amerika anfänglich sehr große Hoffnung auf die durch den Krieg ermöglichte Eroberung des südamerikanischen Marktes gesetzt, aber diese Hoffnungen scheinen sich — bisher wenigstens — kaum erfüllt zu haben. Von Einfluß dürfte der Krieg aber doch insofern auf die chemische Industrie in der Union sein, als er vor allem bei einer längeren Dauer zu einer Vergrößerung der auf amerikanischen Rohstoffen beruhenden chemischen Industriezweige führen dürfte.

Was die Schweiz anbetrifft, so leidet hier nicht nur das ganze Wirtschaftsleben, sondern auch die chemische Industrie. Schon hat die „Gesellschaft für chemische Industrie“ in Basel nach wenigen Kriegsmonaten ihre Dividende von 10 auf 6% reduzieren müssen, und auch für die Zukunft wird die Beschaffung von organischen Rohstoffen und Halbfabrikaten der Baseler Industrie viele Schwierigkeiten machen. Unter diesen Umständen scheint auch der Erfolg der neu gegründeten A.-G. zu Olten, die eine große Sodafabrik errichten will, vorerst auch aus finanziellen Gründen noch recht zweifelhaft.

Die bedenklichsten Zustände scheinen aber in Rußland zu herrschen, wo die chemische Industrie auf die deutsche Zufuhr nicht nur in den westlichen Bezirken des industriellen Polens angewiesen ist. Durch die im Winter vollständig gewordene Unterbindung des Ausfuhrhandels sieht sich die technisch vielfach unentwickelte chemische Industrie Rußlands vor einer schwierigen Lage. Vor allem fehlt es an vielen Chemikalien und pharmazeutischen Bedarfsartikeln. Allein die Tatsache, daß der russische Chemiker Tschitschibabin in Moskau das von einer russischen Fabrik gelieferte unreine Chloroform in dem Hochschullaboratorium selbst reinigen lassen muß, spricht deutlich für die mangelnde Leistungsfähigkeit der russischen Industrie. Dabei soll nicht unerwähnt gelassen werden, daß Rußland eine ganze Reihe von tüchtigen Chemikern auf seinen Universitäten besitzt, die meist in Deutschland ihre Ausbildung erhalten haben und fast alle die deutsche Sprache vollständig beherrschen. Allerdings verliert Rußland ständig eine nicht unerhebliche Anzahl von Chemikern, die infolge seiner reaktionären Politik daran gehindert werden, ihre Fähigkeiten der Entwicklung der Industrie ihres eigenen Vaterlandes zu widmen. Daß trotz dieser Schwierigkeiten die chemische Industrie in den letzten Jahren unter dem Einfluß deutschen Kapitals und deutscher Intelligenz vielfach Fortschritte gemacht hat, sei nicht unerwähnt gelassen. In Russisch-Polen arbeiteten im Jahre 1902 erst 62 chemische Fabriken mit 4000 Arbeitern, heute aber zählt man 264 Fabriken mit 9200 Arbeitern und einer Jahresproduktion im Werte von 30 Mill. Rubel. Diese Industrie beschäftigte sich vor dem Kriege mit der Herstellung von Seifen, Kerzen, kosmetischen Artikeln und Parfüms, wobei allerdings meist aus Deutschland bezogene Halbfabrikate zur Verarbeitung gelangten. Auch die landwirtschaftlich-chemischen Industriezweige, die Zuckerindustrie, die Spiritusindustrie und die Holzverarbeitenden Gewerbe weisen noch ganz hervorragende Entwicklungsmöglichkeiten auf, von denen bisher erst ein kleiner Teil verwirklicht wor-

den ist. Jetzt wird gemeldet, daß Rußland sogar in Japan Ankäufe pharmazeutischer Artikel vorgenommen hat und von dort Jodverbindungen, Essigsäure, Alkohol usw. beziehen will. — Angesichts des traurigen Zustandes der pharmazeutischen Industrie Rußlands unterliegt es wohl keinem Zweifel, daß die Erfolge der ärztlichen Behandlung russischer Verwundeter vielfach in Frage gestellt sein werden.

Nach der Statistik des russischen Handelsministeriums vom Beginn des Krieges bis 1. September hatten von 257 chemischen Fabriken mit 60721 Arbeitern 58 mit 42741 Arbeitern ihre Produktion stark eingeschränkt, während vier Unternehmungen ihre Arbeiterzahl von 763 auf 900 erhöht haben. Die Ursache des Rückgangs ist vor allem der Mangel an Rohmaterialien. Ferner ist nach der Enquête der russischen Fabrikanten nach der Zeitschrift „Rjetch“ zu entnehmen, daß im Moskauer Revier 80% aller Betriebe ihre Fabrikation vermindert, 4% die Fabriken ganz geschlossen haben und 16% normal weiter arbeiten.

Über die chemische Industrie Frankreichs ist bisher wenig bekannt geworden. Sicherlich hat die teilweise Besetzung der industriellen Bezirke im Norden und Nordosten durch die deutschen Truppen die Versorgung des Landes sehr erschwert, und angesichts der Chemikalienknappheit in England dürfte auch die Versorgung des französischen Marktes vielfachen Schwierigkeiten unterliegen. Das gleiche gilt auch von dem über ihre Lebensfähigkeit entscheidenden Export der elektrochemischen Industrie Frankreichs in den Alpengebieten, der gegenwärtig mehr oder weniger lahmgelegt sein dürfte.

Österreich-Ungarn beklagt vor allem die Störung seiner Petroleumindustrie, seines Überseehandels und seines übrigens schon vor dem Kriege erheblich geminderten Absatzes nach den Balkanländern. Dagegen dürfte der Verkehr mit Deutschland in den letzten Monaten einen gewissen Ausgleich bieten, und es ist wohl als sicher anzunehmen, daß der Krieg einen engeren wirtschaftlichen Anschluß der Donaumonarchie an das Deutsche Reich herbeiführen wird.

Doch das sind Sorgen der Zukunft, deren Durchführung in erster Reihe von den Ereignissen im Osten und Westen abhängen wird. Das eine aber kann man wohl schon heute als sicher feststellen, daß nämlich die deutsche chemische Industrie auch nach dem Kriege imstande sein wird, der Konkurrenz feindlicher und neutraler Länder die Spitze zu bieten, denn wenn auch die deutsche chemische Industrie nicht von schmerzlichen Verlusten verschont geblieben ist, wozu an erster Stelle die bedeutenden Verluste an chemischen Intelligenzen zu rechnen sind, so haben doch auch ihre Konkurrenten durch den Weltkrieg mancherlei materielle Schädigungen erfahren. Da aber trotz dieser Verluste in keinem Lande eine größere Schar wissenschaftlicher und technischer Chemiker von Bedeutung vorhanden sein dürfte als in Deutschland und demnach unser Vaterland auch hier auf eine beträchtliche chemische Reservearmee zählen darf, so können wir hoffen, daß jener Ausspruch des französischen Chemikers Haller über die deutsche chemische Industrie: „la prépondérance de l'industrie chimique allemande est un fait reconnu et indiscutable“, trotz alledem auch in einer späteren Zukunft im Frieden wieder volle Geltung haben wird. [A. 202.]

Kontinuierliche und diskontinuierliche Raffination in der Erdölindustrie.

Von K. MAHR.

(Eingeg. S./10. 1914.)

Im allgemeinen bevorzugt man in der Erdölindustrie die diskontinuierliche chemische Raffination; man mischt also in einem zylindrischen, mit konisch gestaltetem Boden versehenen, verbleiten Behälter das Erdöldestillat mit Schwefelsäure — diese bildet nahezu das ausschließliche Raffinationsreagens —, trennt nach einer bestimmten Mischungsdauer die sich schnell absetzende Säure vom Öl und

wäscht dann letzteres zunächst mit verd. Natronlauge und schließlich mit Wasser. Das Mischen erfolgt mittels Rührwerk oder durch einen Strom von Preßluft. Das Waschen des Öles mit Wasser wird so lange fortgesetzt, bis eine dem Behälter entnommene Ölprobe neutrale Reaktion zeigt, oder vielmehr bis das mit dem Öl geschüttelte Wasser neutral bleibt. Dann wird das durch Absitzenlassen ziemlich wasserfrei gewordene Öl abgezogen, und der entleerte Behälter zur Aufnahme einer neuen Charge hergerichtet.

Das ist das gewöhnliche in der Erdölindustrie zur Anwendung kommende Raffinationsverfahren, das allerdings, gemäß der stark voneinander abweichenden chemischen und physikalischen Eigenschaften der verschiedenen Erdöldestillate, mancherlei Abänderungen erleidet. Man ist nun schon seit langer Zeit bestrebt gewesen, diese diskontinuierliche Art der Raffination durch eine kontinuierliche zu ersetzen, und bei der Raffination der niedrigsiedenden Erdölanteile, in der Benzinfabrikation, haben diese Bestrebungen auch beachtenswerte Erfolge gezeitigt. Dagegen werden die höher siedenden Fraktionen, also die auf Leicht- und Schmieröle zu verarbeitenden Destillate, nach wie vor in diskontinuierlicher Weise raffiniert; wenigstens ist über eine kontinuierliche Arbeitsweise nichts Sicheres bekannt geworden. Es scheint allerdings, als ob hier und da von den die Dienste der Zentrifugalkraft in Anspruch nehmenden Emulsoren und Separatoren der von M. Ekenberg angegebenen Konstruktion Gebrauch gemacht wird, bei deren Benutzung sich eine kontinuierliche Arbeitsweise ermöglichen läßt. Die in den Emulsoren hergestellte Mischung von Erdöldestillat und Schwefelsäure fließt kontinuierlich in die Separatoren und wird in diesen entmischt. Ob die Laugung und Waschung dann auch kontinuierlich erfolgt, darüber ist Sicheres nicht bekannt, jedenfalls hat aber dieses Verfahren sich keinen allgemeinen Eingang in die Raffinerien zu verschaffen gewußt.

Im nachstehenden soll nun die kontinuierliche Raffinationsweise geschildert werden, die schon seit langer Zeit in manchen Benzinfabriken in Anwendung steht, und ferner sollen die Vorzüge und Nachteile der beiden Arbeitsweisen in wenigen Worten gegeneinander abgewogen werden. Die Apparatur wird durch Fig. 1 veranschaulicht. Eine Batterie von zylindrischen Bleibehältern, die mit Siebböden versehen sind, deren Zweck die Zerteilung des die Schwefelsäure passierenden Stromes von Rohbenzin ist, wird hintereinander geschaltet. Hieran schließt sich eine zweite Batterie zylindrischer Eisenbehälter, in denen die Neutralisierung und Waschung des durch die Säure gereinigten Benzins erfolgt. Das zur Erzielung des erforderlichen Druckes aus einem hochstehenden Bassin zufließende Rohbenzin passiert in der Richtung der Pfeile die beiden Batterien und strömt von hier aus in große Lagerbehälter. In diesen setzt sich stets noch „Raffinationsschlamm“ ab, der zerstörend auf die Eisenwandung wirkt und daher durch Zugabe von Natronlauge neutralisiert werden muß und unschädlich zu machen ist.

Durch die Rohrleitung s_1s_2 wird die Säure den Raffinationszylindern der Säurebatterie bzw. die verd. Lauge den

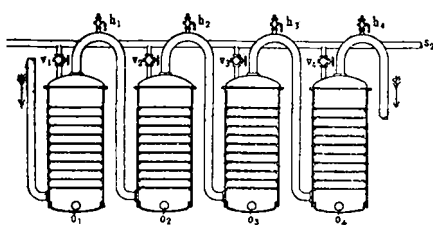


Fig. 1.

o_4 bezeichneten Kreise deuten die zum Ablassen der ausgenutzten Raffinationschemikalien bestimmten Öffnungen an.

Wie ersichtlich, ist diese einfache Apparatur den Auslauge- und Diffusionsbatterien nachgebildet, wie sie in der Zucker- und mancher anderen Industrie zur Anwendung kommen. Die Frage, wie man die Zylinder, zumal die der Säurebatterie im Innern auszustatten hat, damit eine möglichst große Berührungsfläche zwischen Benzin und Säure geschaffen wird, scheint noch nicht befriedigend ge-

löst zu sein. Die Beschickung der Zylinder mit Koks- oder Steingutbrocken, mit Steingut- oder Bleisieben usw., hat manche Mißstände im Gefolge. Man hat bei der Behandlung dieser Frage die Vermeidung der durch Bildung von „Gaskissen“ oder Stauungen anderer Art verursachten sehr störenden Drucksteigerungen anzustreben, sowie die Ermöglichung einer tunlichst wenig umständlichen Reinigung der Apparatur, insbesondere der Verteilungsapparatur, die durch Ablagerung von „Raffinationsschlamm“ sehr stark verschmutzt und in ihrer Leistungsfähigkeit beschränkt wird.

Die Arbeitsweise gestaltet sich folgendermaßen: Man pumpt das Rohbenzin kontinuierlich in ein hochgestelltes, mit Überlaufrohre versehenes zylindrisches Gefäß, um den zur Überwindung der beträchtlichen Reibungswiderstände erforderlichen Falldruck zu schaffen. Die Raffinationsbatterie, die das Rohbenzin zu passieren hat, besteht aus einem größeren Eisenzylinder, in dem mitgeführtes Wasser abgeschieden wird, ferner aus 6—8 Bleizylindern und 4—5 Eisenzylindern. In sämtlichen Zylindern, mit Ausnahme des letzten Bleizylinders, in dem sich die mitgerissene Säure absetzen soll, befinden sich Siebböden, Koksbrocken oder dgl., durch deren Löcher oder Zwischenräume sich das in langsamem Strome durchfließende Benzin seinen Weg bahnen muß, so daß eine möglichst innige Berührung zwischen Benzin und Säure erzielt wird.

Nach Beschickung der Bleizylinder mit konz. Schwefelsäure, der Eisenzylinder mit verd., etwa 5%iger Natronlösung — die Beschickung erfolgt bis zur halben Höhe, und zwar liest man das in jeden Zylinder einzufüllende Quantum an der Meßvorrichtung (Standglasröhre, Schwimmer) der Vorratsgefäße für Säure und Lauge ab —, läßt man das Rohbenzin langsam zufließen und öffnet nacheinander die an den Scheitelpunkten der verbindenden Rohrleitungen angebrachten Lufthähne, um die reibungsvermehrend wirkende Luft zu entfernen. Die Lufthähne werden wieder geschlossen, sobald aus ihnen Benzin fließt, doch muß man sie im weiteren Verlaufe des Raffinationsbetriebes von Zeit zu Zeit wieder öffnen, da sich nach und nach an den Scheitelpunkten wieder Gas ansammelt, das die Regelmäßigkeit des Laufes stört. Es kommt nun darauf an, den am Hochbehälter für das Rohbenzin befindlichen, mit Halbkreisteilung und Zeiger versehenen Hahn so einzustellen, daß der auf Grund von Betriebsversuchen erlassenen Vorschrift über das Quantum, das in der Zeiteinheit die Batterie durchströmen soll, Genüge geleistet wird. Zu dem Ende wird das ausströmende Benzin fortlaufend gemessen, und der beaufsichtigende Arbeiter hat darauf zu achten, daß in gleichen Zeiten annähernd gleiche Benzinmengen die Raffinationsreagenzien passieren, denn hiervon hängt in erster Linie der Erfolg der Raffination ab. In bestimmten Zeitabständen wird ferner das spez. Gewicht der Säure und die Alkalität der Lauge bestimmt, indem man nach Abstellung des Benzinzuflusses und kurzer Wartezeit aus den an den Zylindern befindlichen Abfläshähnen Proben entnimmt. Die Bestimmung des spez. Gewichts der Säure und der Alkalität der Lauge wird durch den beaufsichtigenden Arbeiter vorgenommen, da man sich mit Annäherungswerten begnügen kann. Zur Festlegung der Grenzwerte für diese beiden Kriterien bedarf es eingehender Versuche, die sich dadurch noch verwickelter gestalten, daß man nicht etwa nur zwischen guter und schlechter Säure, verbrauchter und unverbrauchter Lauge zu unterscheiden hat, sondern daß auch noch mittlere Qualitäten in Betracht kommen, d. h. man beschickt die Zylinder, deren Inhalt unbrauchbar geworden ist, mit halbverbrauchter Säure oder Lauge und ersetzt diese durch frische Reagenzien. In jedem Falle ist dafür Sorge zu tragen, daß die letzten Zylinder jeder Kolonne täglich oder zweimal täglich mit frischer Säure oder Lauge beschickt werden. Im allgemeinen soll der erste Zylinder jeder Batterie die schwächste, der letzte die stärkste Säure enthalten, während die mittleren Zylinder mit Säure mittlerer Grädigkeit beschickt werden, möglichst in der Weise, daß die Zylinder um so stärkere Säure enthalten, je höher ihre Reihennummer ist. Natürlich kann diese Vorschrift nicht streng durchgeführt werden, weil sonst ein gar zu häufiges Umfüllen stattfinden müßte. Bei den Laugungs- zylindern kann wohl überhaupt von einem Umfüllen abge-

sehen werden; hier genügt es, die Lauge, deren Natrongehalt eine bestimmte Grenze unterschritten hat, durch frische zu ersetzen. Daß man bei der Spindelung der mit verharzten Anteilen des Rohbenzins beladenen Säure nicht deren wirklichen Säuregehalt mißt, ist belanglos, da hier nur relative Werte in Frage kommen.

Die Aufnahmebehälter für das Raffinat, in denen sich, wie schon erwähnt, große Mengen petrol-, sulfo- und schwefelsaurer Natronsalze absetzen, wie auch die Säuerungs- und Laugungszylinder, in denen eine starke Verschmutzung der Verteilungskörper stattfindet, müssen häufig gereinigt werden.

Aus der vorstehenden Schilderung läßt sich entnehmen, daß der kontinuierliche Betrieb in der Benzinraffination manche Vorzüge besitzt, während man, wie schon oben bemerkt, von seiner Einführung in die Raffination der Leucht- und Schmieröle hat Abstand nehmen müssen. Die niedrigsiedenden Erdölfraktionen sind relativ arm an solchen Anteilen, deren Abscheidung die chemische Raffination bezweckt, deshalb ist die Innigkeit der Mischung zwischen Benzin und Raffinationsreagens nicht von so ausschlaggebender Bedeutung wie bei den höhersiedenden Fraktionen, und ferner findet infolge des niedrigen spez. Gewichts und der Dünnschichtigkeit der Benzinfraktion die Trennung zwischen ihr und dem Raffinationsreagens fast augenblicklich statt, während bei den höhersiedenden Fraktionen eine längere Absatzdauer erforderlich ist.

Indessen haften dem auf den ersten Blick sehr rationell anmutenden, kontinuierlichen Raffinationsverfahren auch manche schwerwiegenden Mängel an, als welche in erster Linie die Abhängigkeit von der Apparatur und die Unmöglichkeit, die Behandlungsweise der Eigenart des Rohmaterials anzupassen, genannt seien. Die Wirkung der Raffination, also die Güte des Raffinates wird, ceteris paribus, bedingt durch die Länge des Weges, den das Rohbenzin in Berührung mit der Säure zurückzulegen hat, also durch die Anzahl und Höhe der Raffinationszylinder, sowie durch den Grad der Verteilung des Flüssigkeitsstromes. Hinsichtlich der Länge des Weges, also der Höhe der Säureschicht, ist man an eine von der Fallhöhe des Rohbenzins abhängige Grenze gebunden, jenseits welcher ein ordnungsmäßiger Betrieb nicht mehr möglich ist, weil gar zu leicht Stockungen vorkommen. Und was den Verteilungsgrad betrifft, so muß man auch in dieser Hinsicht die Anforderungen auf ein geringes Maß beschränken, denn der Verteilungsapparat haften große Mängel an. Die Löcher der Siebböden oder die Zwischenräume der Brocken werden leicht durch Ablagerung von Säureharz verstopft; das Benzin muß sich dann seinen Weg an der Zylinderwandung entlang suchen, und es werden auch hierdurch einerseits Stockungen im regelmäßigen Laufe verursacht, und andererseits wird die Berührungsfläche zwischen Benzin und Säure wesentlich verkleinert.

Auch die Überwachung des Raffinationsvorganges läßt sich beim periodischen Rührbetriebe viel wirksamer gestalten, denn man kann sich bei diesem zu gegebener Zeit davon überzeugen, ob das Raffinat eine befriedigende Beschaffenheit besitzt, und man hat es in der Hand, bei unbefriedigendem Ausfall der Probe dem Mißstande abzuweichen. Gerade diese Möglichkeit der Abhilfe ist aber beim kontinuierlichen Betriebe nur in sehr beschränktem Maße vorhanden, denn häufig wird es sehr schwierig sein, die Ursache des unbefriedigenden Erfolges der Raffination aufzufinden, und ferner ist die Beseitigung der Ursache in vielen Fällen recht umständlich.

Aus diesen Gründen gibt man anscheinend in den meisten Benzinfabriken der periodischen Raffination mittels Rührvorrichtung den Vorzug. Übrigens spielt auch die Beschaffenheit des Rohmaterials eine wesentliche Rolle; die an gesättigten Kohlenwasserstoffen reichen, an ungesättigten und an stark riechenden, Schwefel und Sauerstoff enthaltenden Kohlenwasserstoffverbindungen armen Rohbenzine lassen sich im kontinuierlichen Betriebe befriedigend raffinieren, während man aus Rohmaterial von ungünstiger Zusammensetzung nur mittels des periodischen Rührbetriebes ein gutes Raffinat zu gewinnen vermag. [A. 172.]

Beiträge zur Wasseranalyse.

Von L. W. WINKLER, Budapest.

(Eingeg. 19. 11. 1914.)

I. Um Trinkwasser zu entkeimen, wird es neuerdings mit gutem Erfolg mit Chlorkalk behandelt¹⁾. Ein so behandeltes Wasser enthält also, wenn der Überschuß der unterchlorigen Säure nicht mit Thiosulfat oder Sulfit entfernt wurde, Hypochlorite. Zum Nachweise von unterchloriger Säure bzw. wirksamen Chlors, empfiehlt sich folgende beweisende Probe:

250 ccm Untersuchungswasser und ebensoviel dest. Wasser (oder reines natürliches Wasser), werden mit 1—2 Tropfen sehr verd. Methylorangelösung (1 : 5000) versetzt, dann mit je 2—3 ccm Salzsäure (10%) angesäuert. Die Hypochlorite enthaltende Wasserprobe wird sofort oder in einigen Augenblicken entfärbt, während die Vergleichsflüssigkeit blaß-rosenrot gefärbt erscheint.

Wird die Probe mit nitrithaltigem Wasser vorgenommen, so wird die Flüssigkeit für gewöhnlich nicht entfärbt; nur bei einem ausnahmsweise hohen Nitritgehalt erfolgt ein sehr langsames Erblässen, es dauert jedoch etwa eine Stunde, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. Auch durch Wasserstoffsuperoxyd wird die Flüssigkeit nicht entfärbt. Ozon wirkt aber, wenn auch merklich langsamer als freies Chlor, auf Methylorange zerstörend; die Abwesenheit von Ozon kann durch Fehlen des ihm eigentümlichen Geruches erwiesen werden.

Die Probe ist empfindlich; es können in angegebener Weise noch 0,1 mg wirksames Chlor im Liter nachgewiesen werden. Noch empfindlicher wird die Probe, wenn man Methylrot als Anzeiger verwendet. Man löst 0,01 g Methylrot unter gelindem Erwärmen in 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge und verdünnt auf 100 ccm; sollte die Flüssigkeit beim Verdünnen rot werden, was durch kohlenstoffhaltiges dest. Wasser verursacht wird, so gibt man zur Lösung tropfenweise so viel Natronlauge, bis sie wieder goldgelb geworden ist. Wird auf 500 ccm Wasser von dieser Lösung 1 Tropfen genommen, so läßt sich bei Verwendung von hohen Bechergläsern im Liter noch 0,02 mg wirksames Chlor nachweisen.

Wird ein manganhaltiges Rohwasser mit Chlorkalk behandelt, so kann sich auch Calciummanganit bilden, ebenso durch Einwirken von Luftsauerstoff auf manganhaltiges Wasser. Schwimmen Spuren von dieser Verbindung im Wasser, so wird beim Ansäuern der Farbstoff ebenfalls zerstört. Man verwendet daher zur Untersuchung am besten mit Alaun (auf 1000 ccm 0,1 g) geklärtes Wasser.

Hat man sich mit der angegebenen Probe von dem Vorhandensein wirksamen Chlors einwandfrei überzeugt, so kann man zur Bestimmung schreiten: In 100 ccm Untersuchungswasser werden 0,2 g reinstes Kaliumjodid (gewöhnliches Kaliumjodid kann nicht verwendet werden) gelöst, 1 ccm Stärkelösung hinzugefügt und mit 2—3 ccm Phosphorsäure (25%) angesäuert; das ausgeschiedene Jod wird mit $\frac{1}{200}$ -n. Thiosulfatlösung gemessen.

Nitrite können in einem mit Chlorkalk behandelten Wasser nicht zugegen sein, auch Ferrieisen scheidet kein Jod aus, wenn man zum Ansäuern Phosphorsäure nimmt. Wurde also bei der Voruntersuchung das Methylorange entfärbt, so ist der Verbrauch an Thiosulfatlösung wirklich das Maß der unterchlorigen Säure bzw. des wirksamen Chlors.

II. Die beschriebene Probe kann leicht so abgeändert werden, daß man sie zum Nachweis geringer Mengen von Mangan im Wasser benutzen kann. Diese Probe auf Mangan ist zwar nicht dazu bestimmt, die bisher verwendeten beweisenderen Proben zu ersetzen²⁾; sie eignet sich aber ihrer Einfachheit halber gut zur Untersuchung des Wassers an der Entnahmungsstelle.

Es werden zweimal 250 ccm Wasser genommen und je mit 1 Tropfen Methylorangelösung (1 : 5000) ver-

¹⁾ Vgl. Dr. Klut: Chemisch-physikalische Untersuchungen zur Frage der Behandlung von Trinkwasser mit Chlorkalk. Mitteilungen aus der Kgl. Prüfungsanstalt für Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung 1913; Heft 17.

²⁾ Vgl. Dr. H. Tillmans und Dr. H. Mildner: Mangan im Wasser, sein Nachweis und seine Bestimmungen. J. f. Gasbel. u. Wasserversorg. 1914, Nr. 21, 22 u. 23; Angew. Chem. 27, II, 701 [1914].