

ron der chemischen Fabriken Hansa in Hemelingen bei Bremen hingewiesen sein⁵⁵⁾.

Bei der Untersuchung von gechlorten Wollen, bei welchen vorwiegend die physikalischen Veränderungen ins Auge gefaßt wurden, zeigte die mikroskopische Betrachtung die Hornschuppen losgelöst und die darunter liegende Rindensubstanz freigelegt⁵⁶⁾. Grandmougin erblickt in dieser Tatsache eine genügend scharfe Erklärung für die erhöhte Netzbarkeit und den Verlust der Filzfähigkeit, ebensowohl auch für den erhöhten Glanz. Die vorher raue Oberfläche wird glatt und wirft das Licht gleichmäßiger zurück.

Leo Vignon und J. Mollard⁵⁷⁾ stellten den Einfluß von gasförmigem Chlor, von Chlorwasser und von Chlorkalklösung auf Wolle unter verschiedenen Bedingungen fest. Aus den Versuchen der Verff. ergab sich, daß die Wolle unter bestimmten Verhältnissen dieser Art Änderungen ihrer Eigenschaften in folgender Beziehung erfährt. Sie verliert an Gewicht, die Festigkeit und Dehnbarkeit erweisen sich im ganzen verringert. Bei gesteigerter Netzbarkeit färbt sich die Wolle leichter an und führt zu tieferen und glänzenderen Farbtönen, zeigt auch beträchtlich weniger die Erscheinung des Einlaufens. Die Verff. sind der Ansicht, daß das Chlor, chemisch betrachtet, in oxydierender Weise auf die Wolle einwirkt, in gewissen Fällen sogar bis zu den äußersten Abbauprodukten der Albuminoide führend.

Eine sehr umfangreiche, für den Praktiker höchst wertvolle Zusammenstellung von Gutachten aus dem Gebiete technisch-mikroskopischer Untersuchungen liegt von H a n a u s e c k vor⁵⁸⁾. Unter anderem bespricht der Verf. die oft recht schwierige Unterscheidung zwischen farbigen und gefärbten Wollen. Dieser Umstand macht sich besonders bei den beiden Extremen der Haarfärbung, bei den lichten, zart getönten und bei den dunklen bis schwarzen Qualitäten geltend. An gefärbten Haaren ist die Färbung eine so homogene und gleichförmige, daß die Farbe vollkommen einheitlich zusammenhängend erscheint, wobei nicht nur die Wände der Faserzellen und die Wände der Markzellen (falls ein Mark vorhanden), sondern auch der Inhalt, und selbst die mitunter auftretenden, allerdings sehr kleinen Interzellularräume gleichmäßig den Farbstoff enthalten. Die Unterscheidung zwischen natürlicher und künstlicher Färbung bei sehr dunklen bis schwarzen Haaren ist jedoch ohne besondere Behandlung nicht möglich. Der natürliche Farbstoff ist gegen chemische Eingriffe in hohem Grade widerstandsfähig. Ist es gelungen, ihn teilweise zu entfernen, so lassen sich in den Faserzellen sehr bald die Farbkörnerreihen konstatieren, deren Anwesenheit die natürliche Färbung des Haares

bekundet. Künstliche Farbstoffe lassen sich bekanntlich durch kaustische Alkalien, durch Essigsäure, Salzsäure usw. entfernen und zerstören.

Die modernen Methoden und Instrumente zur Prüfung der Textilprodukte endlich fanden eine eingehende Besprechung durch S. M a r s c h i k⁵⁹⁾. Die Untersuchung der Gespinnte erstreckt sich auf die Strahnlänge, Feinheit der Garne, bei Seide und Kunstseide auf den Titer, ferner aber allgemein auf die Gleichmäßigkeit, Dehnbarkeit und Festigkeit, während sich die Prüfung der Gewebe mit der Feststellung von Länge und Breite, von Fadenzahl, Gewicht, Festigkeit, Dehnung und Widerstand gegen Abnutzung zu beschäftigen hat. Die Erklärung der für diese Zwecke gebräuchlichen modernen Instrumente ist aus der Originalabhandlung zu sehen⁶⁰⁾.

Manganbestimmung im Trinkwasser.

Mitteilung aus dem Staatlichen Hygienischen Institut zu Hamburg.

(Direktor Prof. Dr. Dunbar)

von Dr. H. NOLL, Assistent am Institut.

(Eingeg. d. 3./2. 1907.)

Der Manganbestimmung im Trinkwasser ist in letzter Zeit mehr Beachtung geschenkt, da sich das Mangan in den Wasserleitungen oft in sehr unangenehmer Weise bemerkbar gemacht hat. Plötzlich eintretende Trübungen oder auch Verstopfungen des Rohrnetzes führten zu größeren Kalamitäten. Namentlich haben die Breslauer Erfahrungen viel dazu beigetragen, daß man jetzt mehr bemüht ist, das Mangan nach Möglichkeit mit dem meistens gleichzeitig im Wasser vorhandenen Eisen zur Ausscheidung zu bringen. Zur Beurteilung der Wirkung einer solchen Anlage sind nun häufige Manganbestimmungen nötig. Es ist daher eine Methode, die es möglich macht, schnell und sicher die kleinsten Mengen festzulegen, von nicht zu unterschätzendem Werte. Eine viel gebräuchliche Methode, bei dem gewöhnlichen Analysengange nach dem Ausfällen des Eisens und der Tonerde mit essigsaurem Natrium das Mangan durch Brom als Mangansuperoxyd zur Ausscheidung zu bringen und dann gewichtsanalytisch zu bestimmen, hat den Nachteil, daß größere Wassermengen verwandt werden müssen, da sonst die Manganmengen in den meisten Fällen so klein sind, daß sie beim Wägen in der Fehlergrenze liegen. Außerdem fallen die Befunde, auch bei doppelter Fällung mit Brom, immer zu hoch aus, was vornehmlich durch anhaftendes Alkali bedingt sein soll. Infolge dieses Übelstandes werden für die Bestimmung kleiner Manganmengen vielfach volumetrische Verfahren angewandt.

⁵⁵⁾ O. K ö s t e r s haltbare wässrige Emulsionen aus Ölen und Fetten und ihre Bedeutung für die Industrie (Internationaler Chemikerkongreß Rom 1906); diese Z. **19**, 799, 1269 (1906).

⁵⁶⁾ E. G r a n d m o u g i n, Zur Kenntnis der gechlorten Wolle, Z. f. Farbenind. **5**, 397.

⁵⁷⁾ Bull. de la société industrielle de Mulhouse (August-Sept. 1906); diese Z. **20**, 313 (1907).

⁵⁸⁾ Österr. Woll- u. Lein.-Ind. **25**, 749 (1906); Mitt. d. K. K. Technol. Gew.-Mus. 1905, 163.

⁵⁹⁾ S a m u e l M a r s c h i k, Moderne Methoden und Instrumente zur Prüfung von Textilprodukten; Z. f. d. ges. Textilind. **9**, 401 (1906); diese Z. **20**, 459 (1907).

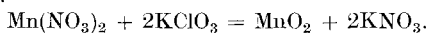
⁶⁰⁾ Siehe auch O t t o J o h a n n s e n, Gewebeuntersuchungen mittels Scheuerung; Z. f. Textilind. **1**, 185 (1906); diese Z. **20**, 450 (1907).

G. Baumert und P. Holdefleiß¹⁾ bestimmen das Mangan im Wasser, indem sie die von L. W. Winkler angegebene Methode zur Sauerstoffbestimmung in sinngemäßer Umkehrung zur Manganbestimmung im Wasser verwenden. 250—1000 ccm des zu untersuchenden Wassers werden mit 1 ccm konzentrierter Salzsäure auf weniger als 100 ccm eingedampft, dann wird zwecks Abscheidung im Wasser vorhandenen Eisens Zinkoxyd oder Bariumcarbonat hinzugefügt, beides im Wasser aufgeschlämmt und in die Titrierflasche unter Nachspülen der Schale und Auswaschen des Filters filtriert, bis das Filtrat 100 ccm beträgt. Nun wird die Flüssigkeit, nach Zugabe von 5 ccm Natronlauge, unter öfterem kräftigen Schütteln und Lüften des Stopfens fünf Minuten lang stehen gelassen. Jetzt werden 5 ccm 10%ige Jodkaliumlösung und unter Umschwenken so viel konz. reine Salzsäure zugesetzt, bis der Niederschlag sich löst, worauf unter Zugabe von frisch bereiteter Stärkelösung mit etwa $\frac{1}{1000}$ -n. Natriumthiosulfat titriert wird.

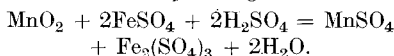
R. Adan erweitert die Methode in der Weise (Vortrag auf dem chemischen und pharmazeutischen Kongreß in Lüttich, Juli 1905), daß er das Eisen mit Bariumcarbonat ausfällt und im Filtrat das Mangan in der von G. Baumert und P. Holdefleiß angegebenen Methode bestimmt. Das Filter mit dem Niederschlage von Eisen und Bariumcarbonat wird nach dem Auswaschen getrocknet und verascht, der Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen, dann Jodkalium und Stärkelösung zugesetzt und das Eisen mit Thiosulfat bestimmt.

A. Beythín, H. Hempel und L. Kraft wenden die Methode von Knorre an²⁾. 5—10 l Wasser werden eingedampft und das Mangan nach Knorre mit Ammoniumpersulfat als Mangansuperoxyd ausgefällt. Dieses wird dann in Wasserstoffsuperoxyd gelöst und der Überschuß von letzterem mit Kaliumpermanganat zurücktitriert.

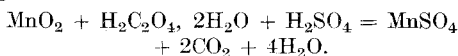
Die Hampsche³⁾ Probe beruht darauf, daß das Mangan aus seiner heißen salpetersauren Lösung durch chloresaurer Kalium als Superoxyd gefällt wird.



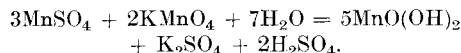
Dann wird eine gemessene Menge Eisenoxydulsalzlösung hinzugesetzt und der nicht verbrauchte Teil desselben mit Kaliumpermanganat zurücktitriert.



Statt des Eisenoxydulsalzes kann auch Oxalsäure angewandt werden.



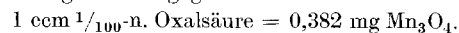
Nach Volhard⁴⁾ wird das Mangan durch Kaliumpermanganat aus einer Zinkoxyd enthaltenden neutralen Mangansalzlösung ausgefällt, indem sich nach dem Ausscheiden des höher oxydierten Mangans die darüber stehende Flüssigkeit rot färbt.



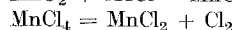
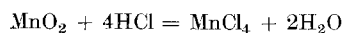
Bunsens Jodmethode beruht darauf, daß man mittels Braunstein und Salzsäure entwickeltes Chlorgas in eine Jodkaliumlösung leitet und das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat bestimmt.

Meine Versuche, die ich in letzterer Zeit angestellt habe, sollten dahin führen, geringe Mangangen in möglichst kleinen Wassermengen (250 bis 500 g) in zufriedenstellender Weise zu bestimmen.

Anlehnend an die Methoden von Happe und Bunsen verfuhr ich zunächst in der Weise, daß das Mangan in dem gewöhnlichen Analysengänge nach dem Ausfällen des Eisens und der Tonerde mit essigsäurem Natrium durch Brom als Mangansuperoxyd ausgeschieden wurde. Das Filter mit dem gut ausgewaschenen Niederschlage wurde dann in den Kolben zurückgegeben, in dem die Oxydation mit Brom vorgenommen war, um ev. dem Kolben anhaftende kleine Mangangen nicht zu verlieren, und da andererseits mit Sicherheit anzunehmen war, daß durch die längere Einwirkung des Broms die dem Kolben ev. anhaftende organische Substanz zerstört war. Bei kleinen Mangangen wurden dann 10 ccm verd. Schwefelsäure (1 + 3), 40 ccm $\frac{1}{100}$ -n. Oxalsäure und so viel dest. Wasser hinzugefügt, daß die Flüssigkeitsmenge 100 ccm betrug. Nun wurde so lange gekocht (ca. 5 Min.), bis der Niederschlag von Braunstein völlig gelöst war, und dann die nicht verbrauchte Oxalsäuremenge mit Kaliumpermanganat zurücktitriert. Nebenbei wurde ein blinder Versuch ausgeführt, indem ein gut ausgewaschenes Filter mit dem oben angegebenen Gemisch von Oxalsäure, Schwefelsäure und Wasser auch ca. 5 Minuten gekocht und die nicht verbrauchte Oxalsäure zurücktitriert wurde. Für diesen blinden Versuch stellte sich der Verbrauch an Permanganat durchschnittlich auf 0,2 ccm $\frac{1}{100}$ -n. Permanganatlösung, die bei der Manganbestimmung in Abzug gebracht wurden.



In dieser Weise wurde das Mangan in reinen Lösungen und in diversen Grundwässern bestimmt. Die Resultate, die auf Tafel I verzeichnet sind, zeigen, daß die titrimetrisch gefundenen Werte den berechneten Werten wesentlich näher kommen, als die gewichtsanalytischen Befunde, aber doch an Genauigkeit sehr zu wünschen übrig lassen. Infolgedessen stellte ich weitere Versuche an, indem ich das mit Brom ausgeschiedene Mangansuperoxyd anstatt mit Oxalsäure mit Jodkalium und Salzsäure umsetzte und das so ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat bestimmte und danach den Mangangehalt des Wassers berechnete.



Das Filter mit dem gut ausgewaschenen Niederschlage wurde in den Kolben zurückgegeben, in dem die Oxydation vorgenommen war, dann wurden 100 ccm dest. Wasser, einige Kristalle Jodkalium und 3 ccm konz. Salzsäure hinzugefügt, damit ca. 5 Minuten stehen gelassen, und dann nach dem Zusatz von Stärkelösung je nach dem Mangangehalt mit $\frac{1}{100}$ -n. oder $\frac{1}{1000}$ -n. Thiosulfat das ausgeschie-

¹⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 177.

²⁾ Diese Z. 14, 1149 (1901).

³⁾ Chem.-Ctg. 1883, Nr. 61; 1884, Nr. 51; 1885, Nr. 61; 1887, Nr. 10.

⁴⁾ Ann. Chem. 198, 318, 362.

dene Jod bestimmt. Für kleine Manganmengen ist das Titrieren mit $\frac{1}{1000}$ -n. Thiosulfat sehr empfehlenswert, da die Werte viel genauer ausfallen.

1 ccm $\frac{1}{100}$ -n. Thiosulfat = 0,382 mg Mn_3O_4 . Nach dieser Methode wurde das Mangan in einer Reihe von reinen Lösungen bestimmt; die gefundenen Werte zeigen mit den berechneten sehr gute Übereinstimmung. Ebenfalls zeigen die mit Grundwasser ausgeführten vergleichenden Untersuchungen, wie sehr die gewichtsanalytischen von den titrimetrischen Befunden abweichen.

Die Resultate sind auf Tabelle II wiedergegeben. Der Einwand, daß bei obigen Bestimmungen durch Zersetzung der gebildeten Jodwasserstoffsäure Fehler entstehen können, dürfte wohl nicht gerechtfertigt sein, wenn man darauf Bedacht nimmt, mit jodsäurefreiem Jodkalium und chlorfreier Salzsäure zu arbeiten. Ebenfalls werden Verluste von Chlor vermieden, wenn man dem Braunsteinniederschlag zunächst Jodkalium und dann Salzsäure hinzufügt. Die Ansicht Finkners⁵⁾, daß die Bunsensche Bestimmung des Braunsteins zu niedrige Werte liefert, wird von McGowan⁶⁾ bestritten. Derselbe sagt, daß Finkners Angaben zweifellos auf einem Verlust von Chlor beruhen, und daß alle solche Bestimmungen in einem Apparate vorzunehmen seien, in welchem das Chlor nicht mit Kautschuk in Berührung kommt.

— Ich möchte mich dieser Ansicht anschließen und habe infolgedessen bei meinen Bestimmungen dem Braunsteinniederschlag zunächst Jodkalium zugesetzt und dann Salzsäure, da die kurze Einwirkung des Jods auf etwa vorhandene organische Substanz nicht in Betracht kommt, wie ich dies in meiner Veröffentlichung: „Modifikation der Winkler'schen Sauerstoffbestimmung?“ nachgewiesen habe.

Einem Einspruche, daß die Brauchbarkeit der Methode durch den Einfluß der im Wasser vorhandenen Salze verlieren könne, suchte ich dadurch zu begegnen, daß ich zu zwei Proben von je 500 ccm eines manganarmen Wassers abgemessene Mengen $\frac{1}{1000}$ -n. Permanganatlösung hinzufügte und dann den Mangangehalt bestimmte. Die Resultate, die auf Tafel II verzeichnet sind, zeigen, daß die Methode geeignet ist, das Mangan in Trinkwässern mit befriedigender Genauigkeit zu bestimmen.

Will man nur den Mangangehalt im Trinkwasser nachweisen, so müssen 250—500 ccm Wasser mit 1—2 ccm konz. Salzsäure auf ein geringes Volumen eingedampft werden, worauf das Eisen ausgefällt und durch Brom das Mangan ausgeschieden wird. Bei sehr geringen Manganmengen muß man das Wasser möglichst weit einengen und dasselbe nach dem Zusatz von Brom möglichst lange auf dem Wasserbade stehen lassen.

Tafel I (Oxalsäuremethode.)

Manganbestimmungen in Manganchlorurlösungen		Manganbestimmungen in Permanganatlösungen			Manganbestimmung im Grundwasser. Angewandte Menge: 500 ccm	
Berechnet auf Mn_3O_4 mg	Titrimetrisch gefunden mg	Berechnet auf Mn_3O_4 mg	Gewichtsanalytisch gefunden mg	Titrimetrisch gefunden mg	Gewichtsanalytisch gefunden mg Mn_3O_4	Titrimetrisch gefunden mg Mn_3O_4
5,02	4,81	0,153	0,4	0,111	0,6	0,18
4,17	3,96	0,306	0,6	0,246	0,4	0,07
2,08	1,90	0,459	1,0	0,367	0,2	0,04
1,04	0,96	0,612	1,2	—	0,35	0,11
0,42	0,33	1,530	2,5	—		

Tafel II (Thiosulfatmethode.)

Manganbestimmungen in Permanganatlösungen		Manganbestimmungen im Grundwasser. Angewandte Menge: 500 ccm.			Verbrauch an $\frac{1}{1000}$ -n Thiosulfatlösung in ccm	Gefundene Manganmenge mg Mn_3O_4	Zugesetzte Manganmenge mg Mn_3O_4
Berechnet auf Mn_3O_4 mg	Titrimetrisch gefunden mg	Gewichtsanalytisch gefunden mg Mn_3O_4	Titrimetrisch gefunden mg Mn_3O_4				
0,031	0,031	0,5	0,13	500 ccm Wasser	0,6	0,023	—
0,046	0,050	4,5	1,44	500 ccm Wasser + 2 ccm $\frac{1}{100}$ -n Permanganatlösung	6,3	0,241	0,306
0,061	0,065	0,5	0,11	500 ccm Wasser + 4 ccm $\frac{1}{100}$ -n Permanganatlösung	13,1	0,523	0,612
0,076	0,080	1,5	0,43				
0,153	0,149	0,4	0,11				
0,306	0,313	0,4	0,08				
0,459	0,458	0,5	0,06				
0,612	0,569	0,4	0,03				
0,765	0,768	1,1	0,28				
1,530	1,463	0,8	0,11				
		1,5	0,14				
		1,0	0,13				

⁵⁾ Mitt. a. d. K. Techn. Versuchsanst. 1889, S. 158.

⁶⁾ Chem.-Ztg. 1891, S. 1887.

⁷⁾ Diese Z. 18, 1767 (1905).