

und gibt, oben angekommen, das Zugseil selbsttätig frei, um dann unter der wieder beginnenden elektrischen Stromzuleitung elektrisch von selbst weiterzufahren. Auf der anderen Seite vollzieht sich der Vorgang in umgekehrter

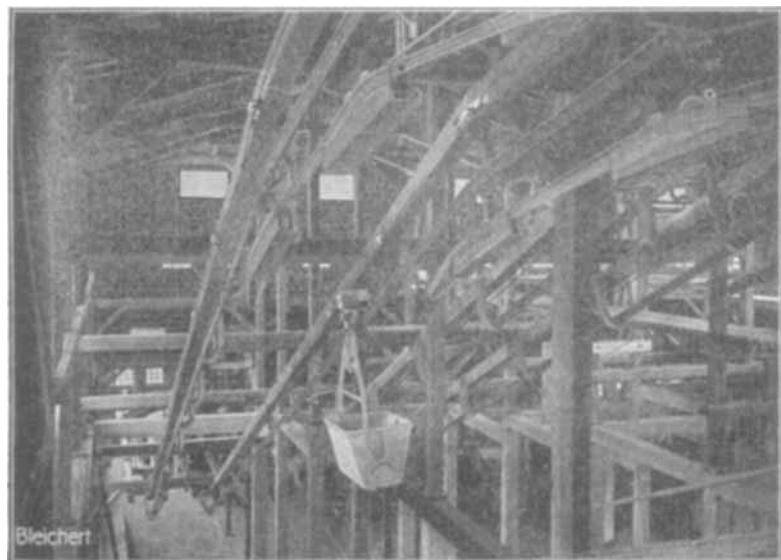


Abb. 12. Zwei Elektroseilbahnen, Patent Bleichert, zur Überwindung des Höhenunterschiedes zwischen der Werkssonne und dem Dachgeschoß einer Schuppenanlage.

Richtung beim Niedersteigen der leeren Wagen. Es können auf diese Weise größte Leistungen erzielt werden, da diese Schrägaufzüge ununterbrochen arbeiten und sonach Wagen in beliebig kleinem Abstande fördern können. Die Abbildung läßt zwei solcher Schrägstrecken mit zwei ansteigenden und zwei abführenden Geleisen für eine große Elektrohängelbahn anlage eines Superphosphatwerkes erkennen.

Der Elektrohängelbahnwagen ist ebenso wie der Elektrowindenwagen auch zur Verladung von Stückgut, namentlich

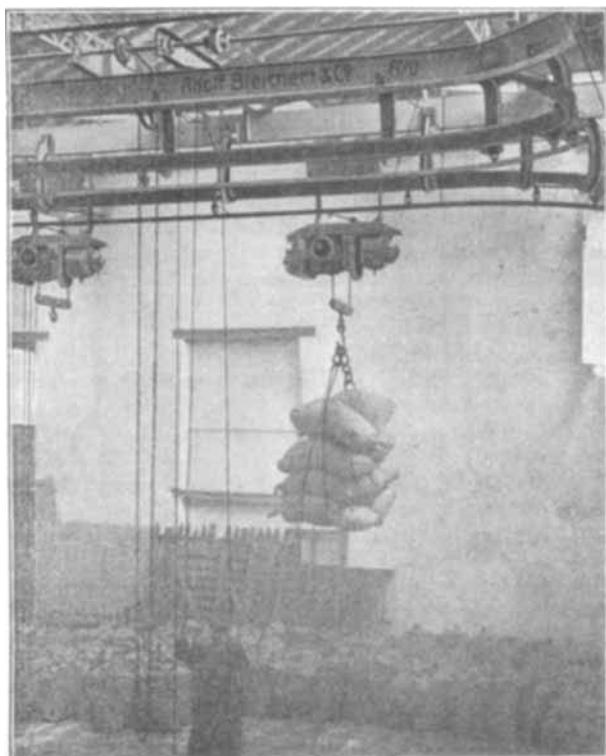


Abb. 13. Elektrowindenwagen zur Verladung von Säcken in einer Zuckerraffinerie.

von Säcken herangezogen worden. Hauptsächlich die Elektrowindenwagen sind hierfür ein ganz vorzüglich geeignetes Mittel, vgl. Abb. 13. Der Ladearbeiter richtet die zu verfrachtenden Säcke im Lagerraum zu und umschlingt sie

mit einer Schleife, die an die abgesenkte Traverse des Windenwagens angehängt wird. Hierauf steuert er, wie vorher geschildert, den Windenwagen, wobei er sich um das Aufziehen und Weiterfahren desselben nicht zu kümmern braucht; er hat nur dem neu an die Stelle des abgefahrenen Wagens rückenden neuen Wagen wieder Strom zu geben und diesen so zum Absenken seiner Traverse zu veranlassen. An Stelle der in Abb. 13 dargestellten einfachen Seilschlinge benutzt die



Abb. 14. Verladung von Rückständen auf Lager und in Fuhrwerke vermittels einer Drahtseilbahn.

Firma Bleichert heute gern Gurte, die an die Traverse des Windenwagens angehängt werden.

Die Abgabe von Rückständen an Fuhrwerke mittels einer Drahtseilbahn in einer Zuckerfabrik zeigt Abb. 14. Die Drahtseilbahn kommt aus der Fabrik mit ihren Wagen, die mit Schnitzeln oder Schlamm gefüllt sind, heraus und kippt an der gewünschten Stelle den Inhalt der Wagen auf eine Schrägläche. Unterhalb der Schrägläche können Fuhrwerke vorfahren, so daß der Wageninhalt, ohne verspritzt zu werden, unmittelbar in die Fuhrwerke abgestürzt wird. In gleicher Weise kann auch die Beladung von Eisenbahnwagen oder anderen Fördermitteln stattfinden, wenn man die Rückstände nicht mit Hilfe der Drahtseilbahn, in ähnlicher Weise wie in Abb. 1 dargestellt, außerhalb der Fabrik an geeignetem Punkte auf Halde oder in Schlammteiche abstürzt.

Die in vorstehendem Aufsatze wiedergegebenen Schwebelbahnanlagen sind sämtlich von Adolf Bleichert & Co. in Leipzig erbaut worden. [A. 7.]

Der Jodid- und Jodat-Ionengehalt des Meerwassers.

Von L. W. WINKLER, Budapest.

(Eingeg. 22.2. 1916.)

Es soll gezeigt werden, daß im Meerwasser das Jod hauptsächlich als Jodat-Ion und nur in geringerer Menge als Jodid-Ion enthalten ist; organisch gebundenes Jod ist dagegen im Meerwasser nicht vorhanden. Bezuglich der früheren Untersuchungen, die teilweise zu ganz anderen Ergebnissen führten, sei auf Gmelin-Krauts „Handbuch der anorganischen Chemie“ Bd. I, Abt. II, S. 289 und 291 verwiesen.

Das zu den Untersuchungen benutzte, völlig klare und nur Rußteilchen enthaltende Meerwasser stammte von der Oberfläche der Adria; es wurde im Quarnero in der Nähe von Fiume wieder durch die gütige Veranlassung des Herrn Sektionsrats v. Roediger geschöpft. Dieses Wasser war aber verdünnter, als jenes, welches Verfasser bei seinen Untersuchungen bezüglich des Bromidiongehaltes des Meerwassers benutzte¹⁾. Es wurde nämlich das spez. Gew. bei 17,5/17,5° zu 1,0222, der Chloridiongehalt in 1000 ccm zu 16,25 g gefunden.

¹⁾ Angew. Chem. 29, I, 68 [1916].

Der Nachweis und die Bestimmung des Jodid- und Jodat-Ions erfolgte in folgender Weise:

Bestimmung des Jodidiongehaltes. Vom durch einen dichten Wattebauch gesiebten Meerwasser wurden 1000 ccm in einem großen (etwa 1500 ccm fassenden) zylindrischen Scheidetrichter mit 50 ccm gereinigtem Tetrachlorkohlenstoff²⁾, 5 ccm 1%iger Natriumnitritlösung und 5 ccm rauhender Salzsäure während einer halben Stunde öfters kräftig durchgeschüttelt. Nach Ablassen des jodhaltigen Tetrachlorkohlenstoffs wurde das Ausschütteln zweimal mit je 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff wiederholt. Die Anteile des jodhaltigen Tetrachlorkohlenstoffs wurden einzeln in einem kleineren (100 ccm) Scheidetrichter gesammelt, in welchem sich 10 ccm Wasser und 5 Tropfen verdünnte schweflige Säure (0,1%) befanden, und nach heftigem Durchschütteln wieder abgelassen. Die jodidhaltige wässrige Flüssigkeit wurde mit 5 Tropfen Nitritlösung und 10 Tropfen verdünnter Schwefelsäure (10%) gemengt und nach 10 Minuten dreimal mit je 5 ccm Tetrachlorkohlenstoff durchgeschüttelt. Das Jodanhäufen wurde auch noch zum drittenmal vorgenommen und zwar in einem ganz kleinen (10 ccm) Scheidetrichter, an dessen unterem verjüngten Teile die Raummenge von 0,5 ccm mit einer Marke bezeichnet war; dieses Gefäß enthielt 1 ccm Wasser und 2 Tropfen schweflige Säure. Der dritte Anteil des vom Jod befreiten Tetrachlorkohlenstoffs wurde bis auf einen Rest von 0,5 ccm abgelassen. Endlich wurden in das kleine Schüttelgefäß 5 Tropfen Schwefelsäure und 2 Tropfen Nitritlösung gegeben und nach öfterem Durchschütteln der blaßrosenrot gefärbte Tetrachlorkohlenstoff samt der wässrigen Flüssigkeit in ein kleines Fläschchen mit Glasstöpsel einfließen gelassen.

Um die Menge des im Meerwasser enthaltenen Jodid-Ions durch Farbenvergleich zu bestimmen, wurden mit künstlichem Meerwasser (30 g NaCl, 15 g $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ und 0,1 g KBr), welches bekannte Mengen an Jodid-Ion enthielt³⁾, genau unter denselben Verhältnissen, wie beim wirklichen Meerwasser Gegenversuche ausgeführt, wobei es sich ergab, daß — wenn die 1000 ccm künstliches Meerwasser 0,006 mg J' enthielten — die Farbe des $\frac{1}{2}$ ccm Kohlenstofftetrachlorids zu schwach, bei einem Gehalte von 0,010 mg J' dagegen, im Vergleich zum Meerwasser, zu stark war, so daß der Jodidiongehalt der untersuchten Meerwasserprobe im Liter innerhalb der Grenzen 0,006 und 0,010 mg liegt⁴⁾.

Bestimmung des Gesamtjodgehaltes. Es wurden die 1000 ccm Meerwasser im großen Scheidetrichter mit 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff versetzt, dann mit 5 ccm $\frac{1}{100}$ -n. Arsentsrioxydlösung und 10 ccm Salzsäure gemengt und $\frac{1}{2}$ Stunde der Ruhe überlassen, um die Jodsäure zu reduzieren. Die Nitritlösung (5 ccm) wurde erst jetzt hinzugefügt; und im übrigen ganz so verfahren, wie bei den an erster Stelle beschriebenen Versuchen. Die endgültige Lösung (0,5 ccm) des Jods in Tetrachlorkohlenstoff war kräftig rosarot gefärbt. Bei den Vergleichsversuchen mit künstlichem, Jodid-Ion enthaltendem Meerwasser zeigte es sich, daß in 1000 ccm Meerwasser Jodid-Ion und Jodat-Ion, ersteres ausgedrückt in Jodid-Ion, zusammen in einer Menge enthalten sind, die zwischen den Grenzen 0,036 und 0,040 mg zu liegen kommt.

Überprüfung der Versuchsergebnisse. Vor allem wurde untersucht, ob allenfalls der Tetrachlorkohlenstoff, das künstliche Meerwasser und die Reagenzien keine Jodspuren enthalten. Sowohl bei dem ersten, als auch bei dem an zweiter Stelle beschriebenen Verfahren war der

²⁾ Vgl. Angew. Chem. 28, I, 480 [1915].

³⁾ Bei den Gegenversuchen wurde eine aus reinstem Kaliumjodid dargestellte Lösung benutzt, die im Kubikzentimeter genau 0,01 mg J' enthielt (13,08 mg KJ im Liter).

⁴⁾ Die beim Farbenvergleich verwendeten Fläschchen waren aus einer dünnwandigen Glasröhre von etwa 15 mm Durchmesser hergestellt und mit sehr gut schließenden Glasstöpseln versehen, die nach dem Einfüllen der Flüssigkeit sofort mit Pergamentpapier verbunden wurden. Der Farbenvergleich wurde mit freiem Auge vor einer Milchglasplatte vorgenommen, nachdem sich die Jodlösung nach öfterem Durchschütteln und einigen Stunden langen Stehen vollständig geklärt hatte.

endgültige Rest (0,5 ccm) des Tetrachlorkohlenstoffs völlig farblos.

Es wurden nun einerseits 1000 ccm Meerwasser, andererseits 1000 ccm künstliches Meerwasser, das im Liter 0,008 mg Jodid-Ion und 0,030 mg Jod als Jodat-Ion enthielt⁵⁾, so wie bei der an erster Stelle beschriebenen Versuchsanordnung (ohne Arsentsrioxydlösung) behandelt. Es konnte auch bei öfter wiederholter Ausführung der Bestimmung zwischen den zu vergleichenden Flüssigkeiten nicht der geringste Farbenunterschied beobachtet werden. Die untersuchte Meerwasserprobe enthält daher in 1000 ccm $0,008 \pm 0,001$ mg Jodid-Ion.

Es ergab sich also, daß unter den beschriebenen Verhältnissen, wenn der Tetrachlorkohlenstoff gehörig rein ist, keine Reduktion der Jodsäure erfolgt. Es empfiehlt sich aber dringend, bei der Nachprüfung der erhaltenen Versuchsergebnisse einen blinden Vorversuch mit jodathaltigem, künstlichem Meerwasser vorzunehmen, um sich zu überzeugen, daß keine Reduktion der Jodsäure erfolgt; nur in diesem Falle ist der Tetrachlorkohlenstoff von genügender Reinheit.

Es wurden auch Versuche mit Schwefelkohlenstoff ausgeführt. Reinstes Schwefelkohlenstoff (von Kahlbaum) wurde behufs weiterer Reinigung mit angesäuertem Chamäleonlösung zusammengeschüttelt. Die Chamäleonlösung war fast sofort zersetzt. Der von der braunen schlammigen Flüssigkeit getrennte Schwefelkohlenstoff wurde von neuem mit Chamäleonlösung behandelt, wobei diese sich nicht mehr wesentlich veränderte. Endlich wurde der Schwefelkohlenstoff mit öfters erneuertem Wasser im Scheidetrichter gründlich gewaschen. Es ergab sich, daß der so vorbehandelte Schwefelkohlenstoff zur Bestimmung des Jodidiongehaltes des Meerwassers nicht benutzt werden kann, da auch die Jodsäure reduziert wird. Es konnte nicht entschieden werden, ob die Reduktion durch den Schwefelkohlenstoff selbst oder aber von Spuren von Verunreinigungen verursacht wurde. Wenn der Schwefelkohlenstoff sich auch zur alleinigen Bestimmung des Jodid-Ions nicht eignet, so ist er doch zur Bestimmung des Gesamtjodgehaltes des Meerwassers sehr geeignet, da er sich hierbei auffallend schön und kräftig färbt. Man arbeitet mit Schwefelkohlenstoff ganz so wie mit Tetrachlorkohlenstoff, nur daß man beim Farbenvergleiche anstatt einer Menge von 0,5 ccm (wie beim Arbeiten mit Tetrachlorkohlenstoff) eine Menge von 1,5 ccm verwendet.

Bei der Überprüfung der Richtigkeit der Gesamtjodbestimmung wurde beim Gegenversuch wieder dasselbe künstliche Meerwasser benutzt, das im Liter zusammen 0,038 mg Jod enthielt, und zwar 0,008 mg als Jodid-Ion und 0,030 mg Jod in Form von Jodat-Ion. Die Reduktion der Jodsäure wurde in beschriebene Weise mit Arsentsrioxydlösung vorgenommen. Es wurde sowohl Tetrachlorkohlenstoff als auch Schwefelkohlenstoff benutzt. Besonders farbenprächtig war die endgültige Lösung (1,5 ccm) beim Arbeiten mit Schwefelkohlenstoff. Zwischen den Farben der zu vergleichenden Flüssigkeiten konnte wieder kein Unterschied gefunden werden. Der Gesamtjodgehalt beträgt also im untersuchten Meerwasser $0,038 \pm 0,001$ mg, und die Menge des Jodat-Ions $0,041$ mg ($0,038 - 0,008$ mg J = $0,041$ mg JO_3).

Um zu prüfen, ob das Meerwasser organisch gebundenes Jod enthält, wurden 1000 ccm Wasser mit 5 g reinstem Natriumhydroxyd auf dem Dampfbade in einer Platschale möglichst eingeeigt, dann der noch flüssige Rest, durch langsam verstärktes Erhitzen im Luftbade, zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde bei 180° getrocknet, zuletzt behutsam gelüftet. Die mit destilliertem Wasser aufgeweichte Salzmasse wurde in das 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff enthaltende große Schüttelgefäß gespült, mit destilliertem Wasser auf 1000 ccm ergänzt und mit 3,5 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt (5,0 g NaOH = 3,5 ccm H_2SO_4). Die nach einem Stehen fast klar ge-

⁵⁾ Die bei den Versuchen benutzte Lösung enthielt im Kubikzentimeter wieder 0,01 mg Jod, aber in Form von Jodat-Ion (15,35 mg $KH(JO_3)_2$ im Liter).

wordene Lösung wurde dann mit 5 ccm Nitritlösung und 10 ccm Salzsäure gemengt, und die Bestimmung des Jodid-Ions, ohne Verwendung von Arsentsrioxydlösung, in beschriebener Weise vorgenommen. Die endgültige Lösung des Jods in Tetrachlorkohlenstoff war genau von derselben Farbe, wie bei der Bestimmung des Gesamtjodgehaltes nach dem an zweiter Stelle beschriebenen Verfahren. Es wurde auch dann nicht mehr Jod gefunden, wenn das Wasser nicht filtriert wurde.

Auch in dem Falle, wenn 1000 ccm Meerwasser mit 12,5 ccm n. Salzsäure und 50 ccm Chlorwasser versetzt, etwa 10 Minuten lang im Sieden gehalten wurden, konnte in der erkalteten Flüssigkeit, wenn die Bestimmung nach dem an zweiter Stelle beschriebenen Verfahren ausgeführt wurde, keine Jodzunahme gefunden werden.

Es ergibt sich also: im untersuchten Meerwasser ist organisch gebundenes Jod in merkbarer Menge nicht enthalten.

Dies war auch zu erwarten, da beim Absterben der Algen usw. das in das Wasser zurückgelangende organisch gebundene Jod durch Jahrtausende hindurch der Mineralisierung doch nicht widerstehen kann. Das in organischer Bindung befindliche Jod, auch wenn man die im Meere lebenden Pflanzen und Tiere hinzunimmt, kann nur einen verschwindend kleinen Bruchteil des Gesamtjodgehaltes des Meerwassers betragen, genau so, wie die an der Erdoberfläche lebenden Pflanzen und Tiere, z. B. vom vorhandenen Schwefel, nur einen sehr geringen Anteil in Anspruch nehmen und dieser nach dem Tode der Lebewesen in organischer Bindung nicht zur Anhäufung gelangt.

Daß das Meerwasser kein organisch gebundenes Jod enthält, konnte auch dadurch erwiesen werden, daß 1000 ccm, mit 10 g Natriumhydroxyd versetztes Wasser eine Stunde lang im Sieden gehalten wurden; es wurde dann die erkaltete Flüssigkeit auf 1000 ccm verdünnt, mit 7,0 ccm konz. Schwefelsäure versetzt, und die Bestimmung des Jodid-Ions nach dem ersten Verfahren vorgenommen. Der Versuch zeigte, daß die Menge des Jodid-Ions nicht zugenommen hatte, was der Fall sein müßte, wenn das Wasser organisch gebundenes Jod enthält, da doch die heiße starke Natronlauge den Jod enthaltenden organischen Stoffen, wenigstens einen Teil ihres Jodes entzogen hätte.

Es soll auch hervorgehoben werden, daß mit dem beschriebenen Verfahren nicht die Gesamtmenge, sondern nur der größte Teil des Jods zur Anhäufung gelangt, und zwar bei den Versuchen mit Tetrachlorkohlenstoff etwa $\frac{2}{3}$, bei denen mit Schwefelkohlenstoff etwa $\frac{8}{10}$. Es mußte daher immer künstliches Meerwasser gemacht und damit peinlich genau so verfahren werden, wie bei der Prüfung des natürlichen Meerwassers, da die Bestimmung nur auf dieser Weise zu einem richtigen Ergebnis führt.

Es erübrigt sich noch, auf jenes Verfahren einzugehen, welches Verfasser zur Bestimmung des Jodgehaltes der Mineralwässer angegeben hatte⁸⁾. Bei diesem Verfahren wird das Jod in schwachsaurer Lösung mit Chlorwasser zu Jodsäure oxydiert, dann der Überschuß des Chlors und gleichzeitig auch das aus dem Mineralwasser für gewöhnlich in Freiheit gesetzte Brom durch heftiges Kochen verjagt. Zuletzt wird in der erkalteten Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure Jodkalium gelöst, und das zur Ausscheidung gelangte Jod, nach $\frac{1}{4}$ Stunde, mit $\frac{1}{100}$ - oder $\frac{1}{200}$ -n. Thiosulfatlösung gemessen. Wie Versuche zeigten, ist dieses Verfahren zur unmittelbaren Bestimmung des Gesamtjodgehaltes des Meerwassers unbrauchbar.

Daß dieses, bei etwas größeren Mengen Jod zu guten Ergebnissen führende Verfahren in der bisher beschriebenen Form (a. a. O.) zur unmittelbaren Bestimmung des Gesamtjodgehaltes des Meerwassers gar nicht in Betracht kommen kann, läßt sich einfach dadurch zeigen, daß man zu 100 ccm nitritfreiem Wasser⁷⁾ 0,005 mg Jod in Form von Jodsäure hinzufügt, in die Flüssigkeit reines Jodkalium, Säure und Stärkelösung gibt, dann die Flüssigkeit ins Dunkle stellt. Die Flüssigkeit bleibt, je nach der Menge (1,0—0,1 g) des hinzugefügten Kaliumjodids,

$\frac{1}{4}$ oder einige Stunden lang farblos, um sich erst dann ganz allmählich blau zu färben; in der hochverdünnten Lösung ist eben der Reaktionsverlauf ein äußerst langsamer.

Versucht man dennoch mit diesem Verfahren den Gesamtjodgehalt des Meerwassers zu bestimmen, so gelangt immerhin sofort etwas Jod zur Ausscheidung, und der Verbrauch an $\frac{1}{100}$ -n. Thiosulfatlösung beträgt auf 100 ccm Wasser bezogen etwa 0,05 ccm. Dieser Thiosulfatverbrauch ist aber durchaus nicht das Maß des vorhandenen Jods, sondern zeigt nur, daß trotz heftigen Kochens eben Spuren von Brom oder Chlor im gekochten Meerwasser zurückbleiben⁸⁾.

Man muß sich auch hüten, zu glauben, daß wenn man eine Meerwasserprobe mit Jodkalium, Säure und Stärkelösung versetzt, die allmählich eintretende Blaufärbung der Flüssigkeit Jodsäure anzeigt. Das Meerwasser enthält Nitrite, und die Reaktion wird eben durch diese verursacht.

Endergebnis der Untersuchungen. Im untersuchten Meerwasser vom spez. Gew. 1,0222 wurde in 1000 ccm gefunden:

Gesamtjod	0,038 mg
Jodid-Ion	0,008 „
Jodat-Ion	0,041 „
Organisch gebundenes Jod	0,000 „

Die Analyse hatte einen Chloridionengehalt von 16250 mg im Liter ergeben. Es kann also aus dem Chloridionengehalte eines Meerwassers anderer Stärke die Menge des Gesamtjods durch Teilen mit 428000 berechnet werden. Bezuglich des Jodid- und Jodationengehaltes gelten folgende Gleichungen:

$$J' : Cl' = 1 : 2,0 \cdot 10^6$$

$$JO_3' : Cl' = 1 : 4,0 \cdot 10^5$$

Das untersuchte, unweit des Ufers gesammelte Wasser ist nicht so gehaltreich wie das Wasser im freien Meere. Im Wasser der Adria, wenn es von normaler Stärke ist, befinden sich nämlich im Liter rund 21,9 g Chlor (R. Mauch). Das Gesamtjod und das Jod in verschiedener Bindungsform berechnet sich also im Liter Adria-Wasser von richtiger Stärke (spez. Gew. 1,0297):

Gesamtjod	0,051 mg
Jodid-Ion	0,011 „
Jodat-Ion	0,055 „

Bei den beschriebenen, ziemlich mühsamen und sehr heiklen Untersuchungen war mit großem Fleiß Herr Franz Loeff behilflich, wofür ich ihm auch hier herzlich danke.

Zusammenfassung.

Als erwiesen betrachte ich, daß das Meerwasser in merklicher Menge organisch gebundenes Jod nicht enthält, sondern Jodid- und Jodat-Ion. Der Gesamtjodgehalt beträgt im Liter rund 0,05 mg. Während aber im Meerwasser an der Oberfläche, wo es der Luft und dem Sonnenlicht ausgesetzt ist, Jodat-Ion überwiegt, dürfte in großen Tiefen, ohne eine merkliche Änderung des Gesamtjodgehaltes das Verhältnis zwischen Jodat- und Jodid-Ion zugunsten des letzteren verschoben sein.

[A. 47.]

Neue Gaspipetten.

Die Pipette, Fig. 1, ist für den Orsatapparat bestimmt, Fig. 2 zeigt eine verbesserte Hemptische Pipette. Beide Apparate sind Neukonstruktionen von Prof. R. P. Anderson, Cornell University, N. Y. — Bei der verbesserten

⁸⁾ Daß mit dem empfohlenen Verfahren in Mineralwässern verhältnismäßig sehr kleine Mengen Jod dennoch sehr genau bestimmt werden können, erklärt sich also so, daß äußerst geringe Mengen freies oder lose gebundenes Brom bzw. Chlor zwar im gekochten Mineralwasser zurückbleiben, andererseits aber in der vorgeschriebenen Viertelstunde die letzte Spur der Jodsäure nicht ausreagiert. Da diese Fehler entgegengesetzt sind, bekommt man schon ganz annehmbare Werte, wenn das Mineralwasser im Liter 1 mg Jod (berechneter Verbrauch an $\frac{1}{100}$ -n. Thiosulfatlösung 0,475 ccm auf 100 ccm Wasser) enthält.

⁷⁾ Angew. Chem. 28, I, 496 [1915].

⁷⁾ Das destillierte Wasser der Laboratorien ist oft nitrithaltig.