

Auch die Analyse leicht verseifbarer Ester bereitet Schwierigkeiten, sobald der Estergehalt über ein gewisses Maß hinausgeht. In Frage kommen an Terpenalkoholen reiche ätherische Öle, deren Alkoholgehalt durch Acetylierung bestimmbar ist. Vor allem auch die Citronellöle, denn das in ihnen enthaltene Citronellal verhält sich beim Analysengang wie ein Terpenalkohol. In Band I des „Gildemeister und Hoffmann“ werden beim Kapitel „Acetylierung“ Anweisungen gegeben, wie ganz allgemein ein acetyliertes Öl verseift werden soll. Danach sind 1,5–2 g Öl mit 20 ccm $\frac{1}{2}$ n-alkoholischer Kalilauge 1 Stunde lang auf dem Dampfbad zu erhitzen. Macht man sich klar, welche Mengen Lauge nach der Verseifung gegebenenfalls im Überschuß bleiben, so ergibt sich in bezug auf die Citronellöle ein Bild, zu welchem der nach Gildemeister und Hoffmann erforderliche Gehalt an Gesamtgeraniol als Hintergrund dienen soll. Er beträgt für gute Qualitäten des Ceylonöles 57 % und des Javaöles 85 %. Auf die niedrigst- und höchstzulässigen Mengen angewandten Öles ergibt sich folgender theoretischer Überschuß an $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge nach der Verseifung von:

| | | | |
|------------|--------------------------------|-------|----------------------------|
| I. 1,5 g | acetyliertem Ceyloncitronellöl | 57%ig | 20,0–11,1 ccm = 8,9 ccm |
| II. 1,5 g | „ Javacitronellöl | 85%ig | 20,0–12,8 ccm = 7,2 ccm |
| III. 2,0 g | „ Ceyloncitronellöl | 57%ig | 20,0–14,8 ccm = 5,2 ccm |
| IV. 2,0 g | „ Javacitronellöl | 85%ig | 20,0–17,0 ccm = 3,0 ccm |

Meine Erfahrungen gehen nun dahin, daß der Alkaliüberschuß mit Sicherheit nur im Falle I genügt. Auch zweistündige Verseifung ändert nichts Wesentliches. Eine gewisse Unsicherheit bringt außerdem der Umstand, daß die Mengen Spiritus, in welchen das zu verseifende Öl vor Zugabe der Lauge gelöst werden soll, nicht festgelegt ist. Unerfahrene Analytiker tun darin gern zu viel. Aber auch abgesehen davon, bleibt die Alkalinität reichlich niedrig. In solchen Verseifungslaugen kann man als verdächtiges Zeichen häufig den Geruch nach Essigester beobachten. Ist er vorhanden, dann lohnt es sich, ebenso wie in jedem anderen Zweifelsfalle, die Verseifung mit soviel Kalilauge zu wiederholen, daß letzten Endes ein Überschuß von mindestens 8–10 ccm verbleibt. Als Ergebnis wird man zumeist die Feststellung buchen können, daß vorher der Estergehalt um 5–10 % zu niedrig ermittelt wurde. Besitzt man schon vor der Verseifung einen ungefähren Anhalt über den Estergehalt eines Öles, rate ich, sofort soviel Kalilauge vorzulegen, wie erforderlich erscheint, den oben genannten Überschuß mindestens zu sichern. Auf diese einfache Weise ist manche Fehl-analyse vermeidbar.

Mit diesen Beispielen soll es sein Bewenden haben. Meine Bemerkungen haben ihren Zweck erfüllt, wenn es ihnen gelingt, einen Beitrag zur Beseitigung von Mißverständnissen, Verdruß und Geldverlusten geleistet zu haben.

[A. 181.]

Kaliumpermanganatverbrauch, Chlorzahl und Chlorgasbindungsvermögen des Wassers.

Von W. OLSZEWSKI.

Laboratorien der städt. Wasserwerke, Dresden.

(Eingeg. 30. Juni 1926.)

Bei den Untersuchungen über die Oxydierbarkeit des Wassers werden nach dem Verfahren von Kubel-Tiemann¹⁾ (mit Kaliumpermanganatverbrauch in

¹⁾ Vgl. Ohlmüller und Spitta: Die Untersuchung und Beurteilung des Wassers und des Abwassers, Berlin 1921, S. 108.

schwefelsaurer Lösung) und nach dem Verfahren von Froboese²⁾ (mit Javellescher Lauge in alkalischer Lösung) die Wässer mit dem Oxydationsmittel 10 Minuten gekocht. Durch das Kochen findet ein weitgehender Angriff der organischen Stoffe des Wassers statt. Die Verfahren geben Aufschluß über die organischen Stoffe des Wassers. Sie geben aber keinen Anhalt für die Mengen des anzuwendenden Chlors bei der Desinfektion von Wasser mit Chlorgas. Hierzu eignen sich die Verfahren der Feststellung des Chlorbindungsvermögens, die ohne Kochen ausgeführt werden. H. Bruns³⁾ gibt einen Überschuß Chlor zu einem Liter des zu behandelnden Wassers und titriert nach 10 Minuten langer Einwirkung nach Zugabe von Jodkalium und Stärkelösung mit $\frac{1}{100}$ n-Natriumthiosulfatlösung zurück. W. Olszewski⁴⁾ mißt in einer Reihe von Standzylindern oder Colorimeterröhren 200–500 ccm Trink- oder Brauchwasser ab und setzt eine steigende Tropfenzahl eines Chlorwassers von bestimmtem Gehalt (z. B. 1 Tropfen = 0,01 mg Cl) hinzu. Nach 5 Minuten langer Einwirkung wird eine bestimmte Menge Benzidinlösung nach Raschig⁵⁾ zugegeben (die erforderliche Anzahl Kubikzentimeter Benzidinlösung wird durch Titration der gleichen bei der Bestimmung angewendeten Wassermenge mit $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure nach Zusatz von Methylrot bis zur schwachen Rötung bestimmt*). Der Zylinder, in dem nach Benzidinzusatz eine geringe blaugrüne Färbung entsteht, zeigt das Ende der Chlorbindung des Wassers an. Sie wird für 1 l Wasser angegeben.

Die Bestimmung des Kaliumpermanganatverbrauches und der Chlorzahl können zur Charakteristik der im Wasser enthaltenen organischen Stoffe und für eine Beurteilung des Wassers herangezogen werden.

Elmanowitsch und Zaleski⁶⁾ haben eingehende Studien über den Einfluß verschiedener Faktoren auf die „Chlorkapazität“ (ermittelt durch 10 Minuten langes Kochen der Wasserprobe mit Chlorkalklösung und Kalkwasser) gemacht. Die Größe der Chlorkapazität und des Kaliumpermanganatverbrauches geht nur solange einigermaßen parallel, als das Wasser keine Eiweißzerfallprodukte (z. B. Harn) enthält. Ist dies der Fall, dann steigt die Chlorkapazität unverhältnismäßig viel höher, als die Oxydierbarkeit durch Kaliumpermanganat. Im Gegensatz hierzu steigern dem Wasser zugesetzte Kohlehydrate sehr stark den Kaliumpermanganatverbrauch, aber nur wenig die Chlorkapazität. Froboese²⁾ hat zuerst das Verfahren nachgeprüft und etwas vereinfacht. Für den Ausdruck Chlorkapazität hat er Chlorzahl vorgeschlagen.

Froboese empfiehlt stets neben dem Kaliumpermanganatverbrauch auch die Chlorzahl zu bestimmen, da beide Bestimmungen sich ergänzen und durch die Chlorzahl selbst gering verschmutzte Wässer besser und sicherer gekennzeichnet werden als durch den Permanganatverbrauch. Dieser zeigt im Gegensatz zur Chlorzahl geringe Mengen von Eiweißabbauprodukten nicht an.

K. Keiser⁷⁾ hat die Ergebnisse vergleichender Untersuchungen über den Kaliumpermanganatverbrauch

²⁾ Arbeiten aus dem Reichsgesundheitsamt. 52, 211 [1920]. Vgl. auch Ohlmüller und Spitta, S. 113.

³⁾ Gas- und Wasserfach. 65, 713 [1922].

⁴⁾ Ch. Ztg. 649 [1923].

⁵⁾ Z. ang. Ch. 16, 818 [1903] und 19, 331 und 334 [1906].

⁶⁾ Bei harten Wässern darf nur wenig Benzidinlösung genommen werden, da sonst eine Sulfatausscheidung erfolgt. Den Rest der erforderlichen Säure gibt man in Form von $\frac{1}{2}$ n Salzsäure hinzu.

⁷⁾ Zeitschrift für Hygiene. 78, 461.

⁸⁾ Gas- und Wasserfach. 69, 40 und 65 [1926].

und die Chlorzahl an künstlich verunreinigtem Wasser, Elbwasser und Leitungswasser veröffentlicht. Keiser kommt zu der Schlußfolgerung, daß für die Bestimmung der organischen Substanzen in Wässern, die frei von Eiweißzerfallprodukten sind, sowohl das Permanganatverfahren nach Kubel, wie auch die Bestimmung der Chlorzahl nach Froboese gleich gut verwendet werden können. Dagegen kann der Gehalt an organischen Stoffen in Wässern, die durch Sielabflüsse und ähnliche Abgänge verunreinigt sind, nur durch Ermittlung der Chlorzahl genau erfaßt werden. Durch den Zusatz kleiner, bakteriologisch noch wirksamer Chlormengen, wird die Oxydierbarkeit des Wassers (Permanganatverbrauch) nicht verändert.

In Serienuntersuchungen haben wir die Brauchbarkeit der Verfahren nachgeprüft. Aus Platzmangel gebe ich nur einige Daten:

| | Kaliumpermanganatverbrauch mg/l | Chlorzahl mg/l |
|--|------------------------------------|-------------------|
| Elbwasser durch Watte filtriert (20. 4. 26) | 36,0 | 24,1 |
| Dasselbe + m. Trypsin angedautem Pepton (14%ig) Fleischextrakt (7%ig) Lösung im Verhältnis 500 + 0,1 ccm | 59,4 | 95,0 |
| Dasselbe im Verhältnis 500 + 0,2 ccm | 88,4 | 165,9 |
| Elbwasser durch Watte filtriert + 1%iger Stärkelösung im Verhältnis 500 + 2 ccm | 63,2 | 38,3 |
| Elbwasser durch Watte filtriert (21. 4. 26) | 37,3 | 26,2 |
| Dasselbe + durch Watte filtriertes Sielwasser aus der städtischen Kläranlage 492 ccm + 8 ccm | 39,8 | 35,8 |
| Dasselbe 490 ccm + 10 ccm | 41,7 | 39,7 |

| | Kaliumpermanganatverbrauch mg/l | Chlorzahl mg/l | Chlorbindungsvermögen nach Olszewski mg/l |
|---|------------------------------------|-------------------|--|
| Entmangantes Rohwasser aus dem Wasserwerk (4. 5. 26) | 12,0 | 8,1 | 0,17 |
| Dasselbe + durch Watte filtriertes Sielwasser aus der städtischen Kläranlage (490 + 10 ccm) | 17,0 | 18,4 | 0,27 |
| Dasselbe (480 + 20 ccm) | 18,9 | 25,5 | 0,36 |
| Nichtgechlortes Wasser aus dem Wasserwerk (14. 6. 26) | 14,5 | 9,3 | 0,30 |
| Gechlortes Wasser aus dem Wasserwerk | 14,3 | 9,2 | 0,05 |
| Offenes Sommerbadebassin (geringer Badeverkehr) | | | |
| Frischfüllung | 11,4 | 8,15 | 0,18 |
| Nach 1 Tag | 11,7 | 8,15 | 0,20 |
| Nach 2 Tagen | 12,0 | 9,2 | 0,20 |
| Nach 3 Tagen | 11,7 | 9,2 | 0,30 |
| Nach 5 Tagen | 11,1 | 9,2 | 0,30 |
| Nach 6 Tagen | 11,4 | 10,6 | 0,30 |
| Nach 8 Tagen | 11,4 | 11,7 | 0,30 |

Hallenschwimmbäder.
(Wasser wird im ständigen Kreislauf gefiltert und gechlort.)

| | Kaliumpermanganatverbrauch mg/l | Chlorzahl mg/l |
|---|------------------------------------|-------------------|
| Damenbad (Frischfüllung, Brunnenwasser) | 4,4 | 3,0 |
| Dasselbe nach 14tägiger Benutzung . . . | 6,0 | 7,8 |
| Herrenbad nach 14tägiger Benutzung . . | 6,0 | 7,4 |
| Kleines Schwimmbad nach 3wöchentlicher Benutzung (Brunnenwasser) | 5,5 | 7,8 |
| Kleines Schwimmbad ohne Filtration und Umwälzung mit Behelfschlorung nach 8tägiger Benutzung (Leitungswasser) . | 10,4 | 14,9 |

Aus unseren bisherigen Untersuchungen läßt sich vorläufig folgern:
Die Ergebnisse von Froboese und Keiser und deren Schlußfolgerungen wurden bestätigt.

Wir möchten außerdem in Erwägung ziehen, ob nicht durch die Bestimmung des Permanganatverbrauches und der Chlorzahl vielleicht auf eine Verunreinigung eines Wassers durch Eiweißzerfallprodukte als Ergänzung zur bakteriologischen Untersuchung geschlossen werden kann. Am sichersten würden sich Eiweißzerfallprodukte feststellen lassen, wenn die Werte für Permanganatverbrauch und Chlorzahl für das nicht verunreinigte Wasser bekannt wären. Da dies meist nicht der Fall ist, so wäre es vorteilhaft, wenn aus dem Verhältnis Chlorzahl zu Permanganatverbrauch eine Verunreinigung durch Eiweißabbauprodukte zu ersehen sein würde. Dem steht aber folgende Überlegung entgegen: bei manchen Wässern, z. B. bei Flußwässern, bei denen der Permanganatverbrauch oft wesentlich höher als die Chlorzahl ist, wird der Zusatz von Sielabflüssen usw. schon ziemlich bedeutend sein müssen bis die Chlorzahl höher als der Permanganatverbrauch wird. Trotzdem wird bei Trinkwasser das Verhältnis der beiden Werte häufig einen gewissen Anhaltspunkt geben können.

Von ausschlaggebender Bedeutung ist die bakteriologische Untersuchung. Liegt ein ungünstiges Resultat vor, so kann eine größere Chlorzahl als der Permanganatverbrauch neben der Feststellung der Stickstoffverbindungen (Ammoniumion, Proteïdammoniak, Nitrition, Nitration) der Chloride und der Sauerstoffzehrung den Verdacht einer Verunreinigung stützen.

Es können aber Fälle eintreten, bei denen die bakteriologische Untersuchung versagt, und zwar: 1. bei gechlortem Wasser, 2. bei teilweiser Unterdrückung der Kolibakterien durch andere Wasserbakterien (z. B. in Sommerbädern).

Keiser weist bereits darauf hin, daß die dem Wasser zur Desinfektion zugegebenen geringen Chlormengen auf die Oxydierbarkeit keinen wesentlichen Einfluß haben. Ähnliches gilt von der Chlorzahl. Bei gechlortem Wasser kann daher die Chlorzahl im Verhältnis zum Permanganatverbrauch neben den oben erwähnten chemischen Untersuchungen Aufschluß über den Zustand des Wassers geben.

Besonders für Kontrolluntersuchungen von Schwimmbädern (Hallenschwimm- und Sommerbädern) empfiehlt es sich außer dem Permanganatverbrauch stets die Bestimmung der Chlorzahl auszuführen. [A. 184.]

Fortschritte der Keramik und ihre Bedeutung für die chemische Industrie.

Von Dr.-Ing. Dr. phil. FELIX SINGER,
Direktor der Deutsche Ton- und Steinzeug-Werke-A.-G.
in Charlottenburg.

Vorgetragen im Märkischen Bezirksverein des Vereins deutscher Chemiker in Berlin am 25. Mai 1925 und im Rheinischen Bezirksverein des V. d. Ch. in Köln am 14. November 1925.
(Fortsetzung und Schluß von Seite 1284.)
(Eingeg. 9. März 1926.)

Viele mechanische Eigenschaften des Steinzeugs und des Porzellans werden durch die in der Tabelle 5 dargestellten Ziffern der physikalischen Eigenschaften von Steatit¹⁴⁾ übertroffen. Man erkennt hier auch den Nachteil des Materials, der in seinem verhältnismäßig hohen Ausdehnungskoeffizienten liegt.

Den direkten Gegensatz hierzu bildet der geschmolzene Quarz, dessen physikalische Eigenschaften¹⁴⁾ aus Tabelle 6 hervorgehen. Der lineare Ausdehnungskoeffizient dieses Materials besitzt die kleinste Ziffer unter