

0,815: im allgemeinen russisch, in einzelnen Fällen auch rumänisch oder deutsch; ersteres unterscheidet sich von den deutschen und rumänischen Kerosinen (mit Ausnahme des Bustenariöls) durch größere Kältebeständigkeit; beim russischen ist außerdem das spez. Gew. des nach W e g e r von Carbüren befreiten Öls nicht unter 0,800; b2) spez. Gew. unter

0,815: russisches Meteorkerosin (spez. Gew. des carbürfreien Öles nicht unter 0,800) oder galizisch (wenig kältebeständig).

Bei der Prüfung von Mineralölen auf Gegenwart von fetten Ölen mittels der L u x schen Reaktion hat F. S c h i w a r z<sup>67)</sup> die Beobachtung gemacht, daß, falls Fett in nur geringfügiger Menge, oder Harz oder auch Naphthensäuren zugegen sind, die Schaumbildung ganz unterbleiben kann.

Die bekannte Methode von Spitz und H ö n i g zur Ausscheidung der unverseifbaren Mineralöle aus komoundierten Ölen will S. S a d t l e r<sup>68)</sup> dahin modifizieren, daß man die alkoholische Lösung nach erfolgter Verseifung mit 5—6 Volumina Wasser versetzt und, statt Petroläther, mit gewöhnlichem Äther ausschüttelt, wodurch jede Emulsionsbildung vermieden werden soll.

Beim Nachprüfen der im vorjährigen Berichte beschriebenen S c h u l t z schen Reaktion fand C. K r a n z<sup>69)</sup>, daß die Rotfärbung der Petrolkohlenwasserstoffe, entgegen der Behauptung von S c h u l t z, nicht durch Verunreinigungen der Pi-krinsäure, sondern auch durch chemisch reine Pi-krinsäure, sowie durch andere Nitrophenole hervorgerufen wird.

Folgendes Verfahren wird von F. S c h u l t z<sup>70)</sup> zum Nachweis von Nitronaphthalin in Mineralölen empfohlen. 10 g Öl werden zusammen mit 0,5 g amerikanischem Harz bis 290—300° erhitzt, auf 80° abgekühlt, mit 4 g 10%iger Schwefelsäurelösung gut geschüttelt und in kochendem Wasserbade zum Absetzen gebracht; die wässrige Lösung gibt beim Zusatz einiger Tropfen kaltgesättigter Bichromatlösung in Gegenwart von nur 0,05% Nitronaphthalin im Öl einen azurblauen Niederschlag.

Die von W. N o r m a n n<sup>71)</sup> vorgeschlagene Abänderung der M a r c u s s o n schen Methode zur Bestimmung freier Säure in Konsistenzfetten ist nicht wesentlich und mag im Original nachgelesen werden.

Durch die von ihm vorgeschlagene Modifikation des S h u k o w schen Verfahrens zur Schmelzpunktbestimmung von Paraffin glaubt R. K i ß - l i n g<sup>72)</sup> nicht nur größere Sicherheit der Bestimmung, sondern noch einen weiteren Vorteil zu erreichen. Indem man nämlich nach dem Schütteln die Temperatur minutlich abliest, gewinnt man Kenntnis von der Dauer, innerhalb welcher die Temperatur des erstarrenden Paraffins konstant blieb; diese Dauer muß aber um so länger sein, je homogener die Zusammensetzung von Paraffin ist. Es ist möglich, daß auf solche Weise ein neues Krite-

rium zur Bewertung der Handelsparaffine gewonnen werden kann. Bei einer Paraffinprobe aus indischem Erdöl blieb die Temperatur 10 Minuten, bei einem galizischen Paraffin nur 5 Minuten lang konstant, während bei einer anderen Probe aus Galizien überhaupt kein Stillstehen des Thermometers beobachtet wurde.

Ein Apparat zur Bestimmung von Paraffin nach H o l d e scher Methode, in der sowohl das Kühlen der alkoholätherischen Lösung, wie das Filtern und Auswaschen, in demselben cylindrischen von der Kältemischung allerseits umgebenen Gefäß geschehen, wird von A. E i s e n s t e i n und F. Z i f f e r e r<sup>73)</sup> beschrieben.

Die von K. C h a r i t s c h k o f f<sup>74)</sup> als eine „Schnellmethode“ zur Bestimmung von Paraffin in Erdölen empfohlene Arbeitsweise: Abdestillieren der leichten Fraktionen (bis 270°), Reinigung des in Benzin gelösten Rückstandes mit Schwefelsäure, Abkühlen der mit 5 Volumina Petroläther verd. Lösung auf —5 bis —10° und Zentrifugieren in graduerten Röhrchen, scheint von der üblichen Arbeitsweise sich noch mehr durch ihre Ungenauigkeit, als durch größere Schnelligkeit zu unterscheiden.

(Schluß folgt.)

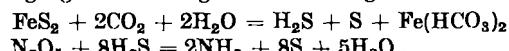
## Über die Entstehung von Ammoniak in eisen- und manganhaltigen Tiefenwässern.

Von Dr. H. NOLL.

(Mitteilung aus dem staatlichen Hygienischen Institut in Hamburg [Direktor Professor Dr. Dunbar; Abteilungsvorsteher Professor Dr. Kister].)

(Eingeg. d. 6/6. 1910.)

In den Mitteilungen „aus der Kgl. Prüfungsanstalt für Wasserversorgung und Abwässerbeseitung 1909, Heft 12“ beschreibt H. K l u t die Entstehung von Ammoniak in eisen- und manganhaltigen Tiefenwässern, wie sie in der Literatur verschiedentlich theoretisch gedeutet worden ist. Der Vorgang soll nach folgenden Gleichungen verlaufen:



Dieser Frage ist K l u t näher getreten. Er hat Versuche über die Einwirkung von schwefelhaltigen Eisen- und Manganmineralien auf Kohlendioxyd und nitrathaltige Wässer angestellt und ist dabei zu dem Ergebnis gekommen, daß die Bildungen von Ammoniak auch *in vitro* unter gewöhnlichen Druckverhältnissen tatsächlich stattfinden sollen.

Die K l u t schen Ergebnisse wurden von mir einer Nachprüfung unterzogen, da der oben genannte Vorgang über die Entstehung von Ammoniak interessierte, weil in hiesiger Gegend eine Reihe von Brunnen existiert, deren Wasser reichliche Mengen von Ammoniak aufweist. Ich verwandte für meine Nachprüfung Schwefelkies, den ich mir am hiesigen Platze verschafft hatte. Da sich K l u t s Ergebnisse nicht mit den meinigen deckten, so brachte

<sup>67)</sup> Ibid. 17.

<sup>68)</sup> J. Ind. Eng. Chem. 1909, 78.

<sup>69)</sup> Chem.-Ztg. 1909, 409; diese Z. 22, 1373 (1909).

<sup>70)</sup> Chem.-Ztg. 1909, 1093.

<sup>71)</sup> Chem. Revue 1909, 99; diese Z. 22, 1900 (1909).

<sup>72)</sup> Chem. Revue 1909, 266.

<sup>73)</sup> Chem.-Ztg. 1909, 1330.

<sup>74)</sup> Njeftjanoje Djelo 1909, Nr. 11.

ich eine Bemerkung<sup>1)</sup>), in der ich mich dahin aussprach, daß ich der Bildung von Ammoniak in vitro in der von Klut angeführten Weise nicht bestimmen könne, ich müsse vielmehr annehmen, daß Klut das Ammoniak durch Destillation gewonnen hatte, daß die von ihm gefundenen und verhältnismäßig kleinen Ammoniakmengen entweder aus den benutzten Chemikalien herührten oder auch der Apparatur entstammten. Auf diese Bemerkung von mir hat Klut sich dann wieder dahin geäußert<sup>2)</sup>), daß er unter Berücksichtigung von blinden Bestimmungen bei allen seinen Versuchen die Ammoniakbildung in eindeutiger Weise habe nachweisen können. Wenn ich zu anderen Ergebnissen gelangt sei, so müsse das an der Art des Schwefelkieses gelegen haben<sup>3)</sup>). Er habe auch noch die von mir empfohlene Methode, nämlich die betreffenden Wässer mit Soda-Latronlauge auszufällen, anstatt zu destillieren, benutzt und habe dann auch wieder bei Verwendung von 10 g Schwefelkies 0,3 mg Ammoniak im Liter nachweisen können. Infolge dieser zwischen Klut und mir bestehenden Meinungsverschiedenheit habe ich die Klutsche Arbeit nochmals einer eingehenden Prüfung unterzogen. Ich verwandte für meine Versuche:

- I. Schwefelkies ( $\text{FeS}_2$ ),
  - II. Manganblende ( $\text{MnS}$ ),
  - III. Käufliches Eisensulfid ( $\text{FeS}$ ).

aus der Fabrik von C. A. F. Kahlbaum, Berlin, und ein Wasser, welches folgende Zusammensetzung hatte:

	mg in 1
Abdampfrückstand . . . . .	428,0
Glühverlust . . . . .	74,0
Kalk . . . . .	79,0
Magnesia . . . . .	23,0
Ammoniak . . . . .	0
Salpetrige Säure . . . . .	0
Salpetersäure . . . . .	3,75
Chlor . . . . .	122,0
Schwefelsäure . . . . .	49,4
Kohlensäure, {	
freie . . . . .	9,35
halbgebundene . . . . .	41,8
gebundene . . . . .	41,8
Eisenoxyd . . . . .	0,16
Kieselsäure . . . . .	9,0
Eisenoxyd und Tonerde . . . . .	2,0
Oxydierbarkeit (Kaliumpermanganat- verbrauch) . . . . .	9,9
Gesamthärte . . . . .	11,3
Bleibende Härte . . . . .	5,3
Mangan . . . . .	Spur
Sauerstoff . . . . .	7,3 ccm

Diesem Wasser wurden noch pro Liter 20 mg  $N_2O_5$  (als Kaliumnitrat) hinzugesetzt und der Gehalt an freier Kohlensäure soweit angereichert, daß er ca. 80 mg im Liter betrug. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß von jedem der obengenannten

grob gepulverten Mineralien oder vom Schwefeleisen viermal 10 g abgewogen und zwei Portionen davon mit ammoniakfreiem, heißem destillierten Wasser gründlich ausgewaschen wurden. Eine unausgewaschene und eine gewaschene Probe wurden mit dem obigen Wasser und die beiden anderen Proben zur Kontrolle mit destilliertem Wasser angesetzt. Außerdem wurden zweimal 10 g Schwefeleisen gut ausgewaschen und die eine Portion mit 1000 ccm ausgekochtem destillierten Wasser, welches 20 mg  $N_2O_5$  (als Kaliumnitrat) und die andere Portion mit 1000 ccm dest. Wasser, welches 20 mg  $N_2O_5$  (als Kaliumnitrat) und 264 mg  $CO_2$  enthielt, übergossen. Alle Proben wurden gut durchgeschüttelt. Nach 24 resp. 48stündigem Stehen wurden von den angesetzten Proben 400 ccm abgegossen; 200 ccm davon mit 4,0 ccm Soda natronlauge zum Aussedimentieren hingesetzt und 200 ccm für die Destillation verwandt. — Die Destillation geschah in der Weise, daß ich 25 ccm Soda natronlauge mit ca. 200 ccm dest. Wasser solange destillierte, bis eine Probe des Destillates auf Zusatz von Neßlers Reagens vollkommen farblos blieb, was nach dem Abdestillieren von 100 ccm gewöhnlich erreicht ist. Sodann wurde der Destillationskolben mit Inhalt gut gekühlt, 200 ccm einer Wasserprobe eingefüllt, 100 ccm abdestilliert und dann mittels Neßlers Reagens der Ammoniakgehalt darin festgestellt. Bei den kleinen Ammoniakmengen, die bei diesen Bestimmungen in Frage kommen, halte ich das von mir eingeschlagene Destillationsverfahren für richtiger, als die erhaltenen Ammoniakbefunde mit Hilfe blinder Bestimmungen zu korrigieren. Die von mir erhaltenen Resultate sind auf einer Tabelle zur Veranschaulichung gebracht. Aus dieser ist zu ersehen, daß die Ammoniakbefunde, die mit Soda natronlauge erhalten wurden, sich annähernd mit den Destillationsbefunden decken. Die gefundenen Ammoniakmengen in den nitrat- und kohlensäurehaltigen Wässern decken sich aber ebenfalls mit den mit destilliertem Wasser angesetzten Kontrollproben; in letzteren war sogar häufig noch mehr Ammoniak vorhanden. Die bei der Benutzung von Soda natronlauge erhaltenen Ammoniakwerte können durch kleine Eisen- und Manganmengen, die nicht mit zur Ausfällung gelangen, etwas beeinflußt werden, es ist daher empfehlenswert, sie wenigstens 24 Stunden stehen zu lassen. Zeigten die aussedimentierten Wässer schon vor dem Zusatz von Neßlers Reagens geringe Gelbfärbung, so wurde diese zunächst colorimetrisch bestimmt und bei den nachherigen Ammoniakbestimmungen in Abzug gebracht. Aus den erhaltenen Befunden ist in unzweideutiger Weise zu ersehen, daß eine Ammoniakbildung im Sinne Kluts nicht stattgefunden hatte. In dem Waschwasser von 10 g Eisenkies konnte ich reichliche Mengen Eisen und Schwefelsäure nachweisen, ebenfalls waren in dem Waschwasser der Manganblende reichliche Mengen Mangan und Schwefelsäure vorhanden. In dem Waschwasser von Schwefeleisen waren nur Spuren von Eisen und keine Schwefelsäure nachweisbar. Vielleicht haben sich Spuren von Schwefelsäure der Untersuchung entzogen oder das Eisen war in anderer Bildung darin vorhanden. Diese Befunde zeigen, daß in den Mineralien Eisen und Mangan als Sulfate vorhanden waren. Klut sagt in seiner Veröffentlichung, daß er Eisen in den

<sup>1)</sup> Diese Z. **23**, 107 (1910).

<sup>2)</sup> Diese Z. 23, 689 (1910).

3) Die von Klut verwendeten Mineralien stammten aus der Fabrik von C. A. F. Kahlbaum, Berlin.

von den Mineralien abgelieberten Proben deutlich hätte nachweisen können, bei der Manganblende sei aber relativ viel Mangan in Lösung gegangen. Diese Eisen- und Mangangemengen waren aber nicht in der von Klut angegebenen Weise durch Umsetzung der Mineralien mit Kohlensäure entstanden, sondern sie waren bereits in löslicher Form in den Mineralien vorhanden. Mangan mußte Klut natürlich im Vergleich zum Eisen mehr finden, weil das Mangansulfat beständiger ist als das Ferrosulfat,

aus welchem das Eisen nach 24 Stunden zum größten Teil zur Ausscheidung gekommen war.

Meine Untersuchungen haben also ergeben, daß meine früher geäußerten Zweifel über die Klutschen Befunde durchaus berechtigt waren, daß also unter gewöhnlichen Druckverhältnissen aus Schwefelkiesen oder aus künstlichem Schwefeleisen bei Gegenwart von freier Kohlensäure und Nitraten in vitro eine Ammoniabildung nicht stattfindet.

	Gefundene NH <sub>3</sub> -Mengen durch Sodaatrlaage mg in 1 nach 24 Std. nach 48 Std.	Gefundene Ammoniak- mengen durch Destillation mg in 1 nach 24 Std. nach 48 Std	
		0,48	0,48
10 g Schwefelkies, unausgewaschen, + 1000 ccm dest. W.	0,41	0,42	0,48
10 g Schwefelkies, unausgewaschen, + 1000 ccm N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> u. CO <sub>2</sub> -haltiges Wasser	0,32	0,34	0,37
10 g Schwefelkies, ausgewaschen, + 1000 ccm dest. Wasser	0,11	0,1	0,11
10 g Schwefelkies, ausgewaschen, + 1000 ccm N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> u. CO <sub>2</sub> -haltiges Wasser	Spuren	Spuren	0,075
10 g Manganblende, unausgewaschen, + 1000 ccm dest. Wasser	0,09	0,094	0,125
10 g Manganblende, unausgewaschen, + 1000 ccm N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> und CO <sub>2</sub> -haltiges Wasser	0,04	0,04	0,055
10 g Manganblende, ausgewaschen, + 1000 ccm dest. Wasser	0,084	0,1	0,085
10 g Manganblende, ausgewaschen, + 1000 ccm N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> und CO <sub>2</sub> -haltiges Wasser	Spuren	Spuren	Spuren
10 g Schwefeleisen, unausgewaschen, + 1000 ccm dest. Wasser	0,25	0,25	0,22
10 g Schwefeleisen, unausgewaschen, + 1000 ccm N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> und CO <sub>2</sub> -haltiges Wasser	0,2	0,22	0,25
10 g Schwefeleisen, ausgewaschen, + 1000 ccm dest. Wasser	0,2	0,2	0,18
10 g Schwefeleisen, ausgewaschen, + 1000 ccm N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> und CO <sub>2</sub> -haltiges Wasser	0,19	0,2	0,16
10 g Schwefeleisen, ausgewaschen, + 1000 ccm aus- gek. dest. W., 20 mg N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> als KNO <sub>3</sub>	0,25	—	0,2
10 g Schwefeleisen, ausgewaschen, + 1000 ccm dest. W., 20 mg N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> als KNO <sub>3</sub> , 264 mg CO <sub>2</sub>	0,2	—	0,16

[A. 134.]

## Bemerkungen zu zwei Abhandlungen von F. Henrich, betreffend den Wiesbadener Kochbrunnen.

Von E. Hintz und L. Grünhut.

(Eingeg. d. 28./5. 1910.)

F. Henrich<sup>1)</sup> hat kürzlich in dieser Zeitschrift zwei Arbeiten veröffentlicht, die sich in erster Linie mit unseren Untersuchungen am Wiesbadener Kochbrunnen beschäftigen, und die uns zu folgenden Bemerkungen persönlichen und tatsächlichen Inhalts veranlassen.

Zunächst heben wir hervor, daß wir unsere Arbeiten am Kochbrunnen, gleich Henrich, im Jahr 1904 begonnen und damals in allen Hauptstücken durchgeführt haben, wie auch aus der ersten Publikation<sup>2)</sup> derselben hervorgeht. Da Henrich irrtümlich den Beginn unserer Arbeiten

auf 1907 — das Jahr unserer ersten Veröffentlichung — verlegt, legen wir Wert auf diese Feststellung, denn es liegt uns um so mehr daran, den Anschein zu vermeiden, wir hätten die Grenzen eines von Henrich erschlossenen und ihm zu reservierenden Arbeitsgebietes verletzt, als wir tatsächlich die bereits 1904 in persönlicher Unterredung mit Herrn Prof. Henrich getroffene diesbezügliche Verständigung streng innegehalten haben.

Weiter möchten wir Einspruch erheben gegen die Art, wie Henrich den Inhalt gelegentlicher mündlicher Besprechungen und flüchtiger Äußerungen im Briefwechsel heranzieht. Die betreffenden — und auch andere — Teile seiner Arbeit sind geeignet, die Auffassung hervorzurufen, als ob wir für unsere Untersuchungen der Direktiven des Herrn Prof. Henrich bedürften. Wir brauchen das Unzutreffende einer solchen Meinung kaum hervorzuheben und haben weiter auch wohl nicht nötig, näher zu begründen, daß um unsert willen Henrich sich nicht die Mühe zu nehmen brauchte, in „leicht verständlicher“ Ableitung die Beziehungen zwischen den Ergebnissen der Radioaktivitäts-

1) Diese Z. 23, 340 u. 441 (1910).

2) Jahrbücher des Nassauischen Vereins für Naturkunde 60, 35 (1907).