

von den Mineralien abgeheberten Proben deutlich hätte nachweisen können, bei der Manganblende sei aber relativ viel Mangan in Lösung gegangen. Diese Eisen- und Manganmengen 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 Klut'schen 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 Ammoniakbildung nicht stattfindet.

	Gefundene $\text{NH}_3$ -Mengen durch Sodanatronlauge mg in 1		Gefundene Ammoniak- mengen durch Destillation mg in 1	
	nach 24 Std.	nach 48 Std.	nach 24 Std.	nach 48 Std.
10 g Schwefelkies, unausgewaschen, +1000 ccm dest. W. . . . .	0,41	0,42	0,48	0,48
10 g Schwefelkies, unausgewaschen, +1000 ccm $\text{N}_2\text{O}_5$ u. $\text{CO}_2$ -haltiges Wasser. . . . .	0,32	0,34	0,37	0,38
10 g Schwefelkies, ausgewaschen, +1000 ccm dest. Wasser. . . . .	0,11	0,1	0,11	0,12
10 g Schwefelkies, ausgewaschen, +1000 ccm $\text{N}_2\text{O}_5$ u. $\text{CO}_2$ -haltiges Wasser . . . . .	Spuren	Spuren	0,075	0,075
10 g Manganblende, unausgewaschen, +1000 ccm dest. Wasser . . . . .	0,09	0,094	0,125	0,125
10 g Manganblende, unausgewaschen, +1000 ccm $\text{N}_2\text{O}_5$ und $\text{CO}_2$ -haltiges Wasser . . . . .	0,04	0,04	0,055	0,067
10 g Manganblende, ausgewaschen, +1000 ccm dest. Wasser . . . . .	0,084	0,1	0,085	0,085
10 g Manganblende, ausgewaschen, +1000 ccm $\text{N}_2\text{O}_5$ und $\text{CO}_2$ -haltiges Wasser . . . . .	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
10 g Schwefeleisen, unausgewaschen, +1000 ccm dest. Wasser . . . . .	0,25	0,25	0,22	0,12
10 g Schwefeleisen, unausgewaschen, +1000 ccm $\text{N}_2\text{O}_5$ und $\text{CO}_2$ -haltiges Wasser . . . . .	0,2	0,22	0,25	0,12
10 g Schwefeleisen, ausgewaschen, +1000 ccm dest. Wasser. . . . .	0,2	0,2	0,18	Spuren
10 g Schwefeleisen, ausgewaschen, +1000 ccm $\text{N}_2\text{O}_5$ und $\text{CO}_2$ -haltiges Wasser . . . . .	0,19	0,2	0,16	Spuren
10 g Schwefeleisen, ausgewaschen, +1000 ccm ausgek. dest. W., 20 mg $\text{N}_2\text{O}_5$ als $\text{KNO}_3$ . . . . .	0,25	—	0,2	—
10 g Schwefeleisen, ausgewaschen, +1000 ccm dest. W., 20 mg $\text{N}_2\text{O}_5$ als $\text{KNO}_3$ , 264 mg $\text{CO}_2$ . . . . .	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 unsertwillen Henrich sich nicht die Mühe zu nehmen brauchte, in „leicht verständlicher“ Ableitung die Beziehungen zwischen den Ergebnissen der Radioaktivitäts-

<sup>1)</sup> Diese Z. 23, 340 u. 441 (1910).

<sup>2)</sup> Jahrbücher des Nassauischen Vereins für Naturkunde 60, 35 (1907).

bestimmung nach der Zirkulationsmethode und ihrem Ausdruck in absolutem elektrostatischen Maß auseinanderzusetzen. Eine solche Ableitung ist übrigens bereits früher von H. Mache und St. Meyer<sup>3)</sup> veröffentlicht worden.

Die „Anregung“, die wir von Herrn Prof. Henrich empfangen haben, reduziert sich darauf, daß wir von ihm persönlich erfuhren, daß unsere Ergebnisse über den Charakter der Radioaktivität des Wiesbadener Kochbrunnens mit den seinen nicht übereinstimmen, und daß wir ferner aus einer seiner Arbeiten<sup>4)</sup> ersahen, daß mit Beziehung auf die beiderseitige quantitative Bestimmung des Methangehaltes im Kochbrunnengase eine absolute Differenz von 0,3% vorlag. Über die hierdurch, sowie aus anderen Gründen, veranlaßte experimentelle Nachprüfung unserer Ergebnisse haben wir an anderer Stelle<sup>5)</sup> bereits berichtet. Wenn Henrich es für nötig hält, hierzu mitzuteilen, daß er uns brieflich davon in Kenntnis gesetzt habe, daß er sich für die Methanbestimmung, statt eines verkürzten, eines Verbrennungsrohres von üblicher Länge bediene, so fügen wir hinzu, daß wir das Gleiche bereits vor Empfang des Briefes von Herrn Prof. Henrich getan hatten, daß also für uns keine Veranlassung vorlag, diesen Briefwechsel zu zitieren.

Wir wenden uns nunmehr zu den Punkten, über die in tatsächlicher Beziehung noch Meinungsverschiedenheiten zwischen Henrich und uns bestehen. Hierher gehört vor allem die Umrechnung des bei älteren Radioaktivitätsbestimmungen des Laboratoriums Fresenius nach der Zirkulationsmethode gemessenen Voltabfalles in absolutes elektrostatisches Maß. Diese Umrechnung haben wir unter der Voraussetzung durchgeführt, daß das Verhältnis zwischen dem früher gemessenen Spannungsabfall im Elster- und Geitel'schen Glockenapparat und dem neuerdings im Fontaktoskop bestimmten bei identischen Apparaten und identischer Versuchsanordnung konstant sei. Wir ermittelten dieses Verhältnis in einem Falle und benutzten die gewonnene Zahl im eben erwähnten Sinne als Umrechnungskonstante für alle übrigen unter identischen Bedingungen angestellten Ermittlungen. Henrich meint, diese Annahme sei „äußerst gewagt und vor allen Dingen experimentell unbewiesen“.

Der Verurteilung unseres Vorgehens können wir uns keinesfalls anschließen, denn wir hatten uns selbstverständlich zuvor durch eine einfache mathematische Überlegung von der Zulässigkeit dieser Rechnungsweise überzeugt, so daß sie für uns weder gewagt erschien, noch auch des experimentellen Beweises bedurfte. Diese Überlegung, die uns so naheliegend erschien, daß wir auf ihre Wiedergabe verzichteten, führen wir im folgenden in einer Form vor, die an die von Henrich aufgestellte Formel 2 anknüpft. Dieselbe lautet:

$$e_x = \frac{(V + 0,23 v) e' - V e}{v}$$

<sup>3)</sup> Sitzungsberichte der K. K. Akademie der Wissenschaften zu Wien 114, Abt. IIa, 357 (1905).

<sup>4)</sup> Berl. Berichte 41, 4205 (1908).

<sup>5)</sup> Z. anal. Chem. 49, 25 (1910).

Hierin bedeutet  $e_x$  den Spannungsabfall, der der Aktivität in 1 l Wasser entspricht,  $e$  und  $e'$  den Spannungsabfall für die Aktivität in 1 l Luft vor bzw. nach der Zirkulation,  $V$  das gesamte zu aktivierende Luftvolumen und  $v$  das Volumen des zu untersuchenden Wassers. Führt man ferner die Bezeichnungen  $E_1$  und  $E_2$  für den am Elektroskop abgelesenen einständlichen Potentialabfall vor bzw. nach der Zirkulation ein, so ist in Henrichs Bezeichnungsweise  $E_1 = Me$  und  $E_2 = Me'$ , bzw.  $e = \frac{E_1}{M}$  und  $e' = \frac{E_2}{M}$ .  $M$  bedeutet das Volumen des Meßraumes unter der Glocke. Setzt man diese Werte ein, so gewinnt die Formel die Gestalt<sup>6)</sup>:

$$e_x = \frac{(V + 0,23 v) E_2 - V E_1}{v M}$$

Ist die Kapazität des Elektroskopes  $= k$ , so ergibt sich für die als Maßzahl der Radioaktivität dienende Sättigungsstromstärke  $i$  in Mache'schen Einheiten in bekannter Weise:

$$i = \frac{(V + 0,23 v) E_2 - V E_1}{1080 v M} \cdot k$$

Bei allen im Laboratorium Fresenius früher nach der Zirkulationsmethode ausgeführten Messungen war  $V + v = 7,231$  und  $v = 0,3621$ , und demnach  $V + 0,23 v = 1,012 V$ . Dies in die letzte Formel eingesetzt, gibt derselben für unseren Spezialfall die Gestalt

$$i = (1,012 E_2 - E_1) \cdot \frac{V k}{1080 v M}$$

Da nun alle früheren Messungen an der gleichen Apparatur und unter identischen Bedingungen angestellt waren, so sind für alle diese Versuche  $V$ ,  $v$ ,  $M$  und  $k$  Konstanten, und für uns gilt demnach die Formel

$$i = (1,012 E_2 - E_1) \cdot \text{Konst.}$$

Wenn wir — wie oben erläutert —  $i$  berechneten, indem wir die Differenz zwischen dem gemessenen Potentialverlust und dem Normalverlust mit einer Konstanten multiplizierten, so haben wir jene Formel vereinfacht in

$$i = (E_2 - E_1) \cdot \text{Konst.}$$

Man übersieht leicht, daß diese vereinfachte Formel etwas zu niedrige Werte liefern muß, und daß der mit ihrer Benutzung verknüpfte Fehler prozentisch um so kleiner wird, je größer  $E_2$  im Verhältnis zu  $E_1$  ist, sowie daß er in allen praktischen Fällen sehr klein bleiben muß. Dieser kleine Fehler vermindert sich noch dadurch, daß er bei unserer Berechnungsart durch einen anderen von derselben Größenordnung, aber entgegengesetztem Vorzeichen mehr oder minder kompensiert wird, den wir bei Ableitung der Konstanten

<sup>6)</sup> Die Formel ist in dieser Gestalt vielleicht noch etwas übersichtlicher und rechnerisch bequemer als Henrichs endgültige Formel 3. Im übrigen weisen wir darauf hin, daß in dem von Henrich mitgeteilten Zahlenbeispiel  $e_x$  infolge eines Rechenfehlers zu 356,5 (statt 377,5) und der entsprechende Wert in Mache'schen absoluten Einheiten zu 4,3 (statt 4,6) angegeben ist.

begehen. Wir fanden in einem konkreten Falle  $i = 0,97$  und  $E_2 - E_1 = 19,4$  und berechneten durch Division beider Werte die Konstante zu 0,05, ermittelten sie demnach aus

$$\frac{i}{E_2 - E_1}$$

statt — wie es die Formel verlangt — aus

$$\frac{i}{1,012 E_2 - E_1}$$

Genauer hätte sie sich also aus  $E_1 = 7,8$  Volt und  $E_2 = 27,2$  Volt zu 0,0492, statt 0,05 errechnet, und dieser eben zu zweit genannte Wert ist folglich 1,016mal so groß wie die wahre Konstante. Wenn wir ihn weiter zu unseren Berechnungen mit Hilfe unserer verkürzten Formel benutzten, so finden wir demnach für die Radioaktivität

$$i = (E_2 - E_1) 1,016 C,$$

statt — wie es die richtige Formel verlangte —  $(1,012 E_2 - E_1) C$ , und die Abweichung dieser Größe vom wahren Werte ist gleich der Differenz, also

$$(E_2 - E_1) 1,016 C - (1,012 E_2 - E_1) C \\ = (0,004 E_2 - 0,016 E_1) C.$$

Die Größe dieses Fehlers  $\Delta$ , ausgedrückt in Prozenten der Größe des wahren Wertes, ist demnach

$$\Delta = \frac{100 (0,004 E_2 - 0,016 E_1) C}{(1,012 E_2 - E_1) C} = \frac{0,4 E_2 - 1,6 E_1}{1,012 E_2 - E_1}.$$

$\Delta$  ist wiederum nur abhängig von dem Verhältnis  $E_2 : E_1$ . Bezeichnet man nämlich  $E_2 : E_1$  mit  $x$ , so wird  $E_2 = E_1 x$  und, durch Heraushebung von  $E_1$ ,

$$\Delta = \frac{0,4 x - 1,6}{1,012 x - 1}.$$

In der folgenden Tabelle ist der Wert von  $\Delta$  für eine Anzahl voneinander abweichender Verhältnisswerte  $E_2 : E_1$  ausgerechnet.

$E_2 : E_1$	$\Delta$
500	+0,39%
100	+0,38%
50	+0,37%
20	+0,33%
10	+0,26%
5	+0,10%
4	+0%
3	-0,20%
2	-0,78%
1,5	-1,9%

Als Ergebnis unserer Betrachtungen dürfen wir hiernach zweifellos hinstellen, daß unsere Umrechnungsart in bei weitem den allermeisten Fällen nur mit einem relativen Fehler von höchstens einigen Zehntel Prozent behaftet sein kann, und daß dieser Fehler nur dann 1% überschreiten kann, wenn  $E_2 : E_1$  sehr klein wird, d. h. wenn die Zerstreuung nach der Zirkulation nur unerheblich größer ist als vor derselben, die Radioaktivität ihrem absoluten Betrage nach mithin sehr gering ist. Der Fehler der Umrechnung — das Wort Fehler ist hier, wie auch vorstehend immer, im mathematischen Sinne gebraucht — bleibt also unter allen Umständen innerhalb der Fehlergrenzen

der Messung selbst<sup>7)</sup>. Damit ergibt sich aber ohne weiteres die Zulässigkeit unseres Vorgehens, zu dem wir uns deshalb entschlossen, weil uns die Kapazität unseres Elster- und Geitel'schen Elektroskopes nicht bekannt war, und wir andererseits über einen geeichten Harmschen Kondensator<sup>8)</sup> behufs Feststellung dieser Konstanten nicht verfügten. So blieb uns nur übrig, statt des „natürlichen direkten Weges“ einen „Umweg“ einzuschlagen, einen Umweg freilich, der nicht länger ist, als der direkte Weg, und dessen Voraussetzungen, wie wir zeigten, alles andere als „unbewiesen“ sind.

Eine andere tatsächliche Berichtigung, die wir Henrich entgegenstellen müssen, bezieht sich auf seine und auf unsere Verbesserungsvorschläge zu R. Fresenius' Verfahren der gewichtsanalytischen Methanbestimmung. Unsere Differenz in der Ermittlung des Methangehaltes reduziert sich, da wir beiderseits von etwa der gleichen geringen Menge Ausgangsmaterial ausgingen, auf eine absolute Wägungsdifferenz von etwa 3 mg Kohlendioxyd bei der elementaranalytischen Kohlenstoffbestimmung<sup>9)</sup>. Angesichts dieses Umstandes hielten wir es zur Gewinnung sicherer Resultate für erforderlich, wesentlich größere Substanzmengen der Analyse zuzuführen, und erkannten weiter die Notwendigkeit, mit der Vermehrung der zur Analyse benutzten Gasmenge auch eine Verlängerung der glühenden Kupferoxydschicht Hand in Hand gehen zu lassen. Wir berücksichtigten hierbei, daß mehr Methan auch eine vermehrte Gelegenheit zur Berührung mit dem Sauerstoffüberträger bei der Verbrennung erfordert, die in Form einer verlängerten Kupferoxydschicht ihm darzubieten ist. Beleganalysen ergaben, daß, bei Anwendung von etwa 1 l Gas, im Verbrennungsrohr von der von R. Fresenius ursprünglich angegebenen Länge von 30 cm nur 0,27 Maßprozent Methan, im Rohr von 75 cm Länge hingegen 0,42 Maßprozent Methan gefunden wurden. Henrich zieht hieraus den Schluß, daß der Schwerpunkt der Verbesserung nicht in der Vermehrung der Analysensubstanz, sondern in der Einführung des langen Rohres liegt.

Wenn wir auch auf Grund der angeführten Erwägung und unserer, unabhängig von Henrich gewonnenen Erfahrungen am langen Rohre festhalten werden, so glauben wir doch nicht, diesem Schluß unbedingt zustimmen zu können. Denn wir meinen, daß man immerhin die Möglichkeit wird zugeben müssen, auch mittels des kurzen Rohres zu richtigen Resultaten zu gelangen. Vielleicht ge-

7) Henrich selbst erwähnt z. B. den beim Einhängen des Zerstreuungskörpers in die Fontaktoskopkanne durch Luftverdrängung entstehenden Fehler, den übrigens H. Mache und St. Meyer (Ztschr. f. Instrumentenkunde 1909, 65) durch eine Verbesserung des Apparates vermeiden lehren. Henrich ist sichtlich geneigt, diesen Fehler, der rund —1,5% beträgt, für einen solchen zu halten, der „kaum in Betracht kommt“.

8) Vgl. F. Harms, Physikal. Ztschr. 5, 47 (1904).

9) Vgl. unsere Arbeit, Z. anal. Chem. 49, 25 (1910).

hört hierzu nur ein besonders langsames Durchleiten des zu analysierenden Gasgemisches, ein langsameres als Henrich und auch wir wählten. Für die Durchführbarkeit der Arbeit auch mittels kurzen Rohres sprechen nicht nur R. Fresenius<sup>10)</sup> eigene Beleganalysen, die am 30 cm langen Verbrennungsrohr gewonnen wurden, sondern weiter noch die dringende Empfehlung des Verfahrens durch eine so kompetente Autorität, wie Cl. Winkler<sup>11)</sup>, der es gleichfalls, wie aus seiner Beschreibung hervorgeht, nur mit dem kurzen Verbrennungsrohr ausführte.

Uns erscheint demnach auch jetzt noch die Vermehrung der angewandten Substanzmenge als der wesentliche Punkt, an dem R. Fresenius' Verfahren zu vervollkommen war, namentlich wenn man weiter erwägt, daß jedem Milligramm zur Wägung gelangenden Kohlendioxids rund 0,5 cm Methan in dem angewandten Gasquantum entsprechen. Daß ferner die Apparatur, die wir zur Gasentnahme empfehlen, neben der von Henrich angegebenen ihre Berechtigung hat und vielleicht noch Vorzüge vor ihr besitzt, ersieht man wohl, wenn man die Angaben über den Versand entnommener Gasproben bei uns<sup>12)</sup> und bei Henrich<sup>13)</sup> vergleicht.

Wir können endlich nicht zugeben, daß unsere erste Methanbestimmung in den Kochbrunnengasen „falsch“ war, wie Henrich schreibt. Denn einmal liegt die Abweichung unseres Ergebnisses von dem seinigen, zu anderer Zeit gewonnenen, nahezu in den Fehlergrenzen der Elementaranalyse, wie wir bereits erwähnten. Zum zweiten erscheint es kaum angängig, aus der geringen 0,3 ccm pro Liter betragenden Abweichung dieses älteren Ergebnisses von denjenigen, die Henrich 1907 und wir 1909 gewannen, einen solchen Schluß abzuleiten, wenn man, wie Henrich selbst, betont, „daß die Gase der Wiesbadener Thermalquellen stets geringe Unterschiede in der Zusammensetzung aufweisen.“ Unser älteres, von Henrich als „falsch“ qualifiziertes Resultat ist also — ungünstigstenfalls — infolge der Fehlerquellen der Methode, die wir selbst seither zu vermindern lehrten, minder genau als unser neueres.

Wiesbaden.

Chemisches Laboratorium Fresenius. [A. 125.]

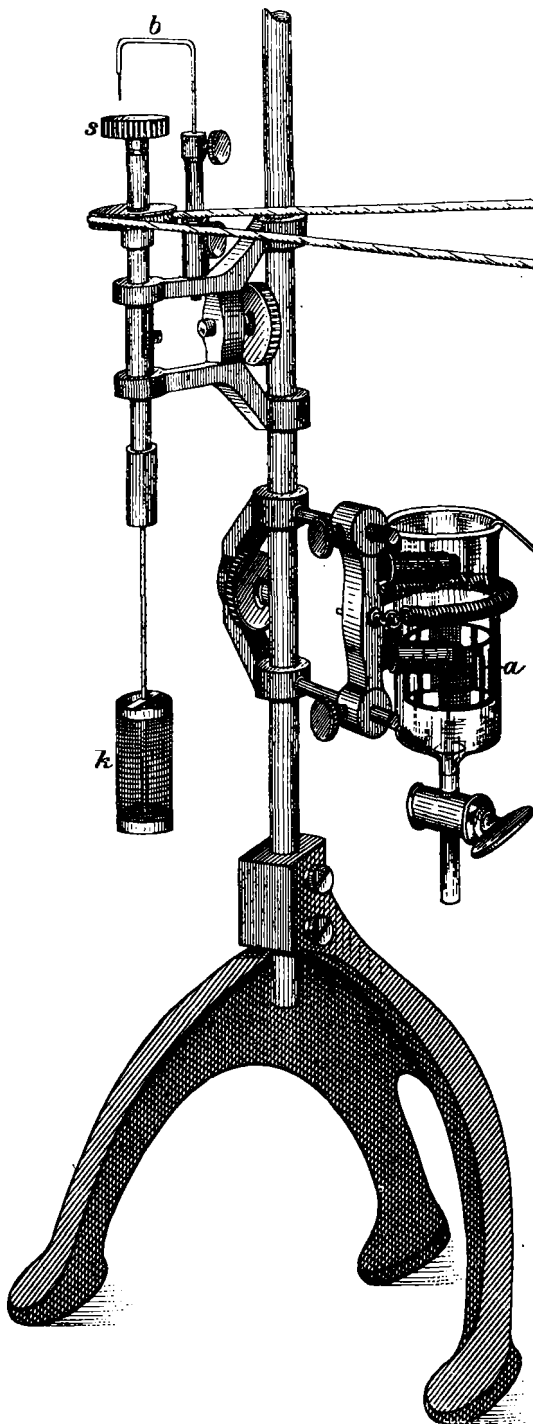
## Ein Stativ für Schnellelektrolyse.

Von Dr. W. BÖTTGER.

(Eingeg. 28./5. 1910.)

Die beistehende Abbildung stellt ein Elektrolysestativ vor, welches ich seit Jahren für Versuche mit bewegtem Elektrolyten benutze, und das sich für die verschiedensten Zwecke auf das Beste bewährt hat. Das Stativ ist seiner Zeit nach einem älteren Modell von Herrn Mechaniker Fritz

Köhler gebaut worden. Das hier abgebildete weist gegenüber dem Köhlerschen einige Veränderungen auf, nämlich eine etwas andere Stromzuführung durch den Bügel b mit einer Platinspitze, die in Quecksilber taucht. Dieses befindet sich in



einer Ausbohrung der Schraube a. Ebenso ist die Konstruktion des Gefäßlagers durch Herrn Mechaniker R u d o l f so abgeändert worden, daß das Gefäß je nach den Dimensionen der bewegbaren Netz-  
elektrolyse des Stativs gebracht werden

<sup>10)</sup> Z. anal. Chem. 3, 342 (1864).  
<sup>11)</sup> Lehrb. d. technischen Gasanalyse, 2. Aufl. 169 (1892).

<sup>12)</sup> Z. anal. Chem. 49, 31 (1910).

<sup>13)</sup> Diese Z. 23, 445 (1910).