

Wenn man die nach dem oben geschilderten Verfahren hergestellten Honigpräparate mit dem Mikroskop genauer betrachtet, begegnen uns die Pollenkörner in verschiedenen Häufigkeitsstufen (Abb. 16). Stets finden sich ganz vereinzelte Pollenarten als Seltenheiten, Einzelpollen (c), die bei Inlandshonigen für die Herkunftsbestimmung wenig oder gar nichts zu bedeuten haben, wohl aber bei Auslands- und besonders bei Überseehonigen unser Urteil entscheidend bestimmen können.

Dazu kommen dann andere Pollenarten von etwas größerer Häufigkeit, die ich Begleitpollen (b) nenne, und die gleichfalls im allgemeinen die Beschaffenheit eines Honigs nicht sonderlich beeinflussen und deren Wert für die Herkunftsbestimmung sich in ähnlichen Grenzen hält, wie bei den Einzelpollen.

Für unser Urteil entscheidend und den Charakter des Honigs bestimmend sind in jedem Falle die Pollenarten, die mindestens zu 50% im mikroskopischen Bilde auftreten, die Leitpollen (a). Sie stammen stets von den durch die Bienen hauptsächlich abgeweideten Pflanzen und haben immer für die Herkunftsbestimmung bei In- und Auslandshonigen den allergrößten Wert. Ihre Zahl ist verhältnismäßig gering; denn Leitpollen stellen nur solche Pflanzen, die in größeren Massen wild oder angebaut vorkommen.

Dabei darf beachtet werden, daß Gewächse, die mehr oder weniger verstreut, z. B. in Gärten und Anlagen, vorkommen, wie ausländische Bäume und Sträucher, sich im Honigbilde sehr wenig bemerkbar machen, eine Feststellung, die für die Unterscheidung von In- und Auslandshonig nicht unwichtig ist. Tauchen sie doch einmal auf, so sind sie niemals Leitpollen, sondern irgendeine kerndeutsche Art, so daß man auch in einem solchen Falle an der Zuverlässigkeit des Verfahrens nicht irre zu werden braucht. Im allgemeinen ist derartiges nur im klimatisch begünstigten Südwesten Deutschlands zu beobachten.

Werden die im Mikroskop ermittelten Befunde dann auf Befundskarten nach dem von mir in meinem oben erwähnten Werke beschriebenen Verfahren eingetragen, so bekommt man ein übersichtliches Bild der Herkunft eines zur Untersuchung stehenden Honigs. Wir können z. B. bei Inlandshonigen mit Sicherheit erkennen, ob ein Feld-, Wiesen-, Wald-, Heide-, Obst-, Kastanien- oder sonstiger Honig vorliegt. Die Abb. 16—20 geben eine Vorstellung von den Möglichkeiten derartiger Untersuchungen. Wir können ferner bei hinreichender Übung meistens unschwer sagen, ob es sich um einen In- oder Auslandshonig europäischer oder überseesischer Herkunft handelt. Obgleich die Kenntnis der ausländischen Pollenformen heute schwerer denn je zu erwerben ist, sind wir doch auch auf diesem Gebiete zu sicherem Urteil befähigt. Im allgemeinen können wir freilich den Nachweis, daß Auslandshonig vorliegt, oft nur „negativ“ erbringen, indem wir feststellen,

dass die vorhandenen Pollenformen bestimmt nicht in einem heimischen Honig vorkommen können. Deshalb habe ich das Schwergewicht meiner Untersuchungen bisher auf die Pollenformen der heimischen Flora und auf den deutschen Honig gelegt, um seinen Festkörpergehalt möglichst gründlich kennenzulernen. Auch damit ist schon viel gewonnen, wenn ich zu sagen vermag, diese oder jene Pollenform, die das Mikroskop zeigt, kann auf keinen Fall aus pflanzengeographischen Gründen in einem deutschen Honig vorkommen. Die Auffindung der großen vierzelligen Pollenballen der Wassermelone (*Citrullus*) oder vieler liliengewächse (Abb. 21) lassen jeden Honig zweifelsfrei als Auslandshonig erkennen, ohne daß man auf ein bestimmtes Land schließen könnte.

In vielen Fällen können wir aber auch heute schon die geographische Herkunft eines Auslandshonigs genauer umgrenzen. Viele stachelige Korbblütlerpollen verschiedener Arten weisen auf nord- und südamerikanische Steppengebiete hin. In deutschen Honigen treten diese Pollen niemals massenhaft auf. Reichlich grobstachelige Distelpollen zeigen sich in südeuropäischen und südamerikanischen Honigen. Viele kleine sechsteilige Labiatenpollen sind im Gemisch mit Distelarten gleichfalls für südeuropäische Honige bezeichnend. Der Eukalyptuspollen (Abb. 22) führt uns meistens nach Australien, der eigentlichen Heimat der Eukalyptusbäume, die vielzellige Pollenballen mancher Akazienarten (*Leguminosae* = *Mimosoideae*) (Abb. 23) in erster Linie nach Mittel- und Südamerika. Auch in australischen Honigen können sie vorkommen. Auch massenhaftes Auftreten von Lindenpollen, bei russisch-sibirischen Erzeugnissen meistens in Verbindung mit sonstigen unbedeutenden Formen, wie Commelinaceen (Abb. 24 b), weist fast immer nach Nordamerika oder Rußland (Sibirien)⁴⁾. Im großen und ganzen darf man sagen, daß die genaue Kenntnis des Pollengehaltes der deutschen Honige uns schon heute eine mikroskopische Unterscheidung von In- und Auslandshonig möglich macht.

So ist das Mikroskop, das sonst in der Bienenforschung der Gegenwart hinter den physiologischen und biologischen Arbeitsweisen ziemlich in den Hintergrund getreten ist, im Dienste der Honiguntersuchung und Markttüberwachung wieder zu einem außerordentlich wichtigen Arbeitsgerät geworden, dessen Wert man für diesen besonderen Zweck gar nicht hoch genug einschätzen kann. Zum mindesten in allen Straffällen, in denen die Herkunft eines Honigs zur Entscheidung steht, hat heute unbedingt der Mikroskopiker das erste Wort. Mancher Schwindel auf dem Honigmarkt kann durch ihn rasch und nachdrücklich erledigt werden.

[A. 6.]

⁴⁾ Siehe E. Zander, Zur Frage des deutschen Lindenhonigs. Deutscher Imkerführer, 8, H. 12 [1934].

Die Explosionsfähigkeit von geschmolzenem Ammonnitrat.

Von Dr. RUDOLF KAISER.

Stickstoffanlage der Bergwerksgesellschaft Hibernia, Herne i. W.

(Eingeg. 18. Dezember 1934.)

Die thermische Dissoziation von Ammonnitrat erfordert wie bei anderen Salzen auch — erheblichen Wärmeaufwand. Die bei der Zersetzung entstehenden Gase sind nun durchaus nicht nur N_2O und H_2O , wie mit der üblichen Zerfallsgleichung des Ammonnitats häufig zum Ausdruck gebracht wird, sondern je nach dem Grade der Erhitzung und Zersetzung NH_3 , HNO_3 , NO_2 , NO , N_2O und N_2 neben H_2O . Wenn als Zerfallsprodukt des NH_3 Wasser gebildet wird, wird die Zersetzung zu einem exothermen Prozeß; diese Aufspaltung ist aber bei den Temperaturen der Ammonsalpeterherstellung unbekannt und nur durchführbar

unter Anwendung von Initialzündung¹⁾. Und doch treten hin und wieder bei Ammonnitatschmelzen Zersetzungreaktionen von solcher Heftigkeit auf, daß die Arbeitsgefäße dabei zerstört werden.

Es ist daher nicht von der Hand zu weisen, wenn die einen zur Erklärung derartiger Fälle die Wirkung von Katalysatoren als Zersetzungsbeschleuniger vermuten²⁾, andere besonderem thermischen Einfluß die Schuld geben.

¹⁾ Vgl. Escalas, Ammonsalpetersprengstoffe 1909, Leipzig S. 40—45.

²⁾ Tramm u. Velde, diese Ztschr. 47, 782 [1934].

Auf der Suche nach einer möglichst natürlichen Erklärung solcher explosionsartigen Charakter tragenden Zersetzung wurden Versuche ausgeführt, deren Ergebnis darauf hindeutet, daß in der Gasphase über dem erhitzten Nitrat sich eine weitere, exotherm verlaufende Reaktion abspielen kann.

Das Gasgemisch nämlich aus dem abgespaltenen Ammoniak und den Stickoxyden, die sich aus der freiwerdenden Salpetersäure gebildet haben, ist sehr reaktionsfähig; unter Wärmeabgabe entstehen N_2 und H_2O . Da dieser Vorgang exotherm ist, so ist erklärlich, daß er auch bei Aufrechterhaltung einer bestimmten Temperatur zur spontanen Auslösung führen kann.

Leitet man in ein waagerecht gestelltes Reagensrohr Stickoxyde und Ammoniak ein, so tritt bei Annäherung einer Flamme Verpuffung dann ein, sobald ein Überschüß von Stickoxyden vorhanden ist. Es gelingt sogar, am Austrittsende der Zuleitungsröhrchen eine hellgelbe ruhig weiter brennende Flamme zu erzeugen. Ammoniak ist also in einer Atmosphäre von Stickoxyden brennbar.

Der folgende Versuch beweist, daß die Produkte der langsamen Zersetzung von Ammonnitrat ein explosives Gemisch bilden können.

In ein aus einem Kugelkühlerstück hergestelltes Zweikugelrohr wird in die eine Kugel ein Kristall Ammonnitrat gebracht und das Kugelende zugeschmolzen; das andere offene Ende der zweiten Kugel wird zu einer Spitze ausgezogen. Erhitzt man nunmehr den Kristall zum Schmelzen, so treten mit Lackuspapier deutlich nachweisbare Mengen NH_3 aus der Spitze aus, allmählich füllt sich die zweite Kugel mit grauem Nebel, der einen feinen Beschlag an der Innenwandung bildet. Bei Erhitzen der zweiten Kugel zerstellt er sich unter Bildung brauner Stickoxyde. Wiederholt man nunmehr die Erhitzung der ersten und zweiten Kugel kurz hintereinander, so entweichen aus der Spitze des ausgezogenen Röhrchens graue Nebel mit braunen Stickoxyden untermischt. Wird dieses Gemisch mit einer Flamme berührt, so tritt Explosion ein, wobei meistens die zweite Glaskugel zerspringt, die erste mitsamt dem geschmolzenen Kristallrest erhalten bleibt.

Ähnliche Zersetzungerscheinungen von solch stürmischer Wirkung weist auch bei sehr hohen Temperaturen

Ammonnitrat nicht auf. Nur dann, wenn ein Kontaktstoff, wie Pt, die thermische Zersetzung unterstützt, gelingt es, Ammonnitrat zum Abbrennen unter Flammenscheinung zu bringen.

Zur Untersuchung der Selbstzersetzung der aus thermischer Dissoziation entstandenen Gase wurde eine kleine Menge Ammonnitrat in einem evakuierten Kolben sehr allmählich bis auf 269° erhitzt. Das gebildete Gas wurde durch Abpumpen in einer Quecksilber-Gasbürette gemessen. Es ergab sich, daß bis 200° die Zersetzung noch sehr ruhig verläuft, und selbst nach stundenlangem Erhitzen erst einige Prozent der Substanz in Gasform gebracht werden. Unter den Gasbestandteilen ist Ammoniak mit Hilfe von Lackmus nachweisbar, Sublimatbildung deutet darauf hin, daß auch saure Gasbestandteile auftreten. Über 200° verläuft die Reaktion schon rascher und wird bei mehr als 260° recht stürmisch. Nach Auftreten von Nebel erfolgt bei längerem Verweilen zwischen 260 und 269° Explosion. Ihr Eintritt erfolgte, nachdem in über 10 Stunden Erhitzungszeit bei Temperaturen über 150° 93,4% der Substanz zersetzt worden waren.

(Zur Berechnung der jeweils zersetzen Substanzmenge aus dem gebildeten Gasquantum diente die Zersetzungsgleichung:



da sowohl Ammoniak als auch Stickoxyd festgestellt worden waren. Hiernach entwickelt 1 Mol NH_4NO_3 3 Molvolumina Gas.)

Ein Katalysator war in der vorher mehrmals umkristallisierten Salzprobe nicht vorhanden, und gegen örtliche Überhitzung war das Zersetzungsgefäß durch ein Heizbad von Paraffin geschützt. Die Explosion konnte also nur durch plötzlich stark gestiegerte Selbstzersetzung des ursprünglichen Gasgemisches erfolgt sein.

Für die Praxis folgt daraus, daß das Einschmelzen von Ammonnitrat in geschlossenen Verdampfern durchaus ungefährlich ist, wenn diese mit genügend weiten Abzugsrohren für die Brüden zur raschen Abführung der entstehenden Gase und mit einem Vorratsgefäß zum schnellen und vollständigen Ablassen der Schmelze versehen sind.

[A. 3.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Bestimmung der Oxydierbarkeit von natürlichem Wasser und von Abwasser.

Von Dr. HELLMUTH STAMM,

Chemisches Institut der Universität Halle.

(Eingeg. 4. Dezember 1934.)

Für die Beurteilung von Trink- und Brauchwasser sowie auch von städtischen und zahlreichen gewerblichen Abwässern ist die Feststellung ihrer Oxydierbarkeit*) von großer Bedeutung. Das betreffende Wasser wird zu diesem Zwecke (gewöhnlich bei Siedehitze) mit überschüssigem Permanganat in schwefelsaurem Medium (*Kubel-Tiemann*) oder in alkalischem Medium (*Schulze-Trommsdorff*) behandelt, und der Permanganatüberschuß wird dann mit Oxalsäure oder auch jodometrisch zurückgemessen. Die Fachleute sind geteilter Ansicht darüber, welche der beiden Oxydationsmethoden den Vorzug verdient¹⁾?).

Die erstere dürfte in Deutschland bei weitem die gebräuchlichste sein. Nun sind bekanntlich vergleichbare Ergebnisse hierbei „nur zu erhalten, wenn stets die nämlichen Ver-

suchsbedingungen (Temperatur, Einwirkungsdauer, Menge der Flüssigkeit, Konzentration der Lösungen) peinlich genau eingehalten werden“³⁾). So schreibt *H. Bach*, dem wir eine sehr zweckmäßige Modifikation der *Kubelschen* Methode verdanken⁴⁾, die Benutzung einer Stoppuhr zur genauen Regelung der Einwirkungsdauer vor, ferner die Verwendung eines Eihängekühlers, um die Flüssigkeitsmenge konstant halten und nach der Tropfgeschwindigkeit des Kondenswassers die Temperatur regulieren zu können. Daß die Ergebnisse sowohl der *Kubelschen* wie auch der *Schulzeschen* Bestimmung so stark von den Versuchsbedingungen abhängen, liegt zu einem kleinen Teile daran, daß siedende Permanganatlösungen, besonders bei Gegenwart von MnO_2 , eine Selbstzersetzung erleiden⁵⁾, hauptsächlich aber daran, daß die Oxydation schwer oxydierbarer organischer Substanzen innerhalb der vorgeschriebenen

*) Abgekürzte Ausdrucksweise, gemeint ist selbstverständlich die Oxydierbarkeit organischer Substanzen im Wasser.

¹⁾ L. W. Winkler, Z. analyt. Chem. 41, 419 [1902]; 53, 561 [1914]. Vgl. auch *Lunge-Berl.*, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, Bd. I, 498 (IV. Aufl.).

²⁾ H. Bach, Gesundheitsing. 53, 512 [1930].

³⁾ Ohlmüller-Spitta, Untersuchung u. Beurteilung d. Wass. u. d. Abwass., 4. Aufl., 109. Vgl. auch A. Kaeß, Arch. Hyg. Bakteriol. 107, 42 [1931].

⁴⁾ I. c.; vgl. auch Tillmans, Chem. Unters. v. Wass. u. Abwass., 2. Aufl., 163.

⁵⁾ I. M. Kolthoff, Die Maßanalyse, 2. Aufl., II, 294.