

Trink- und Gebrauchswasser.

G. Schneider: Die Enteisenung des Wassers. (Apoth.-Ztg. 1905, 10, 137—138 u. 145). — Verf. gibt einen Überblick über die verschiedenen Formen des Vorkommens von Eisen im Wasser und der durch niedere Pflanzen bewirkten Eisenausscheidungen und beschreibt die bekannten Verfahren zur Enteisenung von solchen Wässern. Neues bringt die Arbeit nicht.

C. A. Neufeld.

Koehler: Sterilisation von Trinkwasser. (Pharm. Ztg. 1905, 50, 248—249.) Das Schumburg'sche Verfahren der Sterilisation von Trinkwasser mittels Brom (Deustsch. med. Wchschr. 1897, 145) läßt sich dadurch vereinfachen, daß man statt der schwer transportierbaren Flüssigkeiten die erforderlichen Ingredienzien in Tablettenform anwendet. In vorzüglicher Weise eignet sich hierfür das Bromsalz, welches man durch Eintragen von Brom in Ätznatronlösung und Verdampfen zur Trockne erhält $[5 \text{ NaBr} + \text{NaBrO}_3]$. Als Säure kann Natriumbisulfat Verwendung finden, und den Überschuß von Brom bindet man zweckmäßigerweise durch bikarbonathaltige Thiosulfatpastillen. Verf. weist darauf hin, dass es nicht das Brom ist, welches sterilisiert, sondern der sich durch Einwirkung desselben auf das Wasser entwickelnde aktive, ozonisierte Sauerstoff. Bei Anwendung der angegebenen Tablettenkombination, bei welcher das Brom in statu nascendi auf das Wasser einwirkt, muß der Effekt ein energischerer sein, als bei der einfachen Mischung des Wassers mit Bromlösung. Der chemische Vorgang findet nach folgender Gleichung statt: $[5 \text{ NaBr} + \text{NaBrO}_3] + 6 \text{ NaHSO}_4 = 6 \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 3 \text{ H}_2\text{O} + 6 \text{ Br}$, ferner: $6 \text{ Br} + 2 \text{ H}_2\text{O} = 6 \text{ HBr} + 3 \text{ O} (\text{O}_3)$. Den gebildeten Bromwasserstoff, überschüssiges Brom, sowie kleine Mengen von Wasserstoffsuperoxyd, die sich stets bei Einwirkung von aktivem Sauerstoff auf Wasser bilden, bindet man durch Natriumthiosulfat und -bikarbonat; die dabei entbundene Kohlensäure erteilt dem Wasser einen frischen Geschmack. Im Wasser gelöst bleiben Bromnatrium und Natriumsulfat, und zwar von ersterem, wenn man berücksichtigt, daß eine 0,15 g Brom entsprechende Menge von Sauerstoff eine absolute Abtötung aller Wasserbakterien und pathogenen Mikroorganismen garantiert, etwa 0,20 g im Liter. Die von Schumburg angegebene Menge von nur 0,004 g Brom ist nach Ansicht des Verf. zur Abtötung der widerstandsfähigeren Typhusbazillen und des Bact. coli ungenügend. Es ist nur die Frage, ob sich solche Mengen von Bromnatrium im Trinkwasser, welches doch z. B. in den Tropen bis zu 3 und 4 Litern im Tage genossen wird, gesundheitlich verantworten lassen. Die geringe Menge Natriumsulfat kann unberücksichtigt bleiben.

C. A. Neufeld.

O. Materne: Manganhaltige Ablagerungen in den Rohren der Wasserleitung von Verviers. (Bull. Soc. Chim. de Belg. 1904, 18, 365 bis 367). — In den Wasserleitungsröhren von Verviers haben sich erdige Ablagerungen gebildet, die in der Mitte von schwarzbrauner, außen von gelbroter Farbe sind. Die Untersuchung ergab, daß dieselben an den verschiedenen Stellen der Leitung eine andere Zusammensetzung hatten; drei untersuchte Proben enthielten 5,53 bzw. 50,85 bzw. 9,32% Eisen, 29,07 bzw. 4,17 bzw. 0,83% Mangan und die erste Probe außerdem noch 4,38% Zink. Daneben fanden sich Aluminium-Magnesium-Silikate, geringe Mengen Calcium u. s. w. Die Metalle waren nicht als Karbonate, sondern in Form von Oxyden vorhanden, und zwar nach Ansicht des Verf. das Mangan als Mn_2O_3 und MnO_2 . Auffallend ist die Tatsache, daß es nicht möglich war, im Wasser des Sees von Gileppe, welcher die Leitung versorgt, auch nur Spuren von Mangan nachzuweisen, selbst im Abdampfrückstande von 8 l, während der umgebende Boden manganhaltig ist. Dieses Wasser enthält 0,018 g Eisen in 100 Litern, außerdem geringe Mengen von Aluminium, Calcium, Magnesium als Phosphate, Sulfate, Silikate und organische Stoffe. Verf. ist der Meinung, daß der Mangan Gehalt

der Ablagerungen auf die Tätigkeit manganführender Algen (*Crenothrix*) zurückzuführen ist, analog den von v. Raumer (*Z.* 1904, 8, 166) und anderen beschriebenen Fällen. Eine ähnliche Ursache dürften die Baryum- und Radiumablagerungen gewisser Thermen haben [? — Ref.].

C. A. Neufeld.

A. Guillard: Anwendung der elektrischen Leitfähigkeit bei der Überwachung der Quellwässer. (*Revue d'Hygiene* 1904, 26, 961—968.) — Die Beschaffenheit der Quellwässer hängt ab von den meteorischen Niederschlägen, von der geologischen Beschaffenheit des Bodens und von der Schnelligkeit, welche das Wasser gebraucht, letzteren zu durchdringen. Eintretende Veränderungen rufen im Wasser Schwankungen der gelösten Substanzen hervor. Um von diesen Vorgängen schnell unterrichtet zu sein, bestimmt man daher in den Quellen, welche zur Wasserversorgung von Paris dienen, täglich die elektrische Leitfähigkeit. (Vergl. Rupp, *Z.* 1905, 10, 37.) Das Verfahren hat sich für diesen Zweck als brauchbar erwiesen.

P. Buttenberg.

E. Basch: Die Härte natürlicher Wässer. (*Chem.-Ztg.* 1905, 29, 176—176). — Die scheinbaren Widersprüche in der verschiedenen Beurteilung der Härtebestimmungsmethoden von Wartha und Pfeifer und Drawe sind tatsächlich keine. Man muß nur scharf unterscheiden zwischen Größen, die manchmal mit Unrecht für identisch gehalten werden: vorübergehende und Karbonat-Härte einerseits, bleibende und Gips-Härte andererseits. Die Gewichtsanalyse ergibt die Gesamt-Härte eines Wassers aus der Summe der gefundenen Kalk- und Magnesiummengen, weiter die Gips-Härte, d. h. die Härte, die von den fixen Salzen der Erdalkalien herrührt, aus der Bestimmung der Schwefelsäure. Die Karbonat-Härte wird entweder direkt ermittelt durch Bestimmung der gebundenen Kohlensäure oder sie folgt aus der Differenz von Gesamt-Härte und Gips-Härte. Die sogenannte bleibende Härte ist keine streng wissenschaftliche Zahl, kann auch dem gewichtsanalytischen Befunde nicht entnommen werden. Man versteht darunter jene Härte, die nach dem gründlichen Auskochen des Wassers in diesem verbleibt; die bleibende Härte ist größer als die Gips-Härte; sie besteht aus dieser plus einem wechselnden Anteil von gelöstem Magnesiumkarbonat. Subtrahiert man die bleibende von der Gesamt-Härte, so resultiert die vorübergehende Härte, die beim Kochen verschwunden ist, also wieder keine wissenschaftliche Zahl. Sie ist kleiner als die Karbonat-Härte und zwar um jenen Betrag, um welchen die bleibende Härte größer ist als die Gips-Härte. Die bleibende Härte wird gewöhnlich durch Seifentitration einer abgekochten Wasserprobe erhalten, wobei neben dem vorhandenen Calciumsulfat auch das gelöste Magnesiumkarbonat Seife verbraucht. Drawe berücksichtigt gleichfalls jene wechselnden Mengen von gelöstem Magnesiumkarbonat durch die Titration des Kochfiltrates und ihren Abzug von der Karbonat-Härte; er kommt so zu derselben Größe, die wir eben vorübergehende Härte nennen. Die vom Verf. dann angeführten Vergleichsanalysen zeigen, daß die Methode von Wartha-Pfeifer tatsächlich die Karbonat-Härte angibt, die sich mit der Gips-Härte aus der gravimetrischen Bestimmung gut zur Gesamt-Härte ergänzt, während die Methode von Drawe die vorübergehende Härte liefert, die mit der bleibenden Härte aus der Seifenprobe dieselbe Gesamt-Härte vorstellt. Weiter kann man aus den Angaben ersehen, daß die Bestimmung der Gesamt-Härte nach der Seifentitration von Boutron und Boudet wenigstens für praktische Zwecke noch immer recht brauchbare Werte gibt.

C. A. Neufeld.

G. Frerichs: Qualitativer Nachweis von Salpetersäure durch die Diphenylaminreaktion. (*Arch. Pharm.* 1905, 243, 80). — Zur Entfernung der die Diphenylaminreaktion störenden Stoffe, welche ebenfalls eine Blaufärbung mit der Diphenylaminschwefelsäure geben, empfiehlt Verf. das Ausschütteln der Salpetersäure mit Äther. Man übergießt die zu untersuchende Substanz in einem Reagensglase

mit etwa 100 ccm verdünnter Schwefelsäure und schüttelt ohne Rücksicht auf ungelöste Bestandteile mit etwa 20 ccm Äther. Nach dem Absetzen, welches meistens sehr rasch erfolgt, nötigenfalls durch Zusatz von wenig Alkohol beschleunigt wird, filtriert man von dem Äther eine kleine Menge (etwa 2—3 ccm) durch ein trockenes Filter in ein Reagensglas ab, fügt einige Körnchen Diphenylamin hinzu und dann etwa 5—10 ccm konzentrierte Schwefelsäure. Bei Gegenwart von Salpetersäure tritt die bekannte dunkelblaue Färbung auf. Die Schwefelsäure muß anfangs vorsichtig tropfenweise zugesetzt werden, weil sie mit dem Äther sehr heftig reagiert. Ist der Äther gelb gefärbt, so kann er Jod, Brom oder Chromsäure enthalten; erstere stören die Reaktion nicht. Jod gibt mit Diphenylamin und konzentrierter Schwefelsäure eine schwache Rotfärbung, die aber mit der Salpetersäurereaktion nicht zu verwechseln ist. Chromsäure stört die Reaktion, weil sie auch eine dunkle Blaufärbung gibt. Man kann aber die Chromsäure, zugleich auch Jod und Brom, sehr leicht beseitigen, indem man den Äther, falls er gelb gefärbt ist, mit wenig wässriger schweflicher Säure schüttelt und dann die Salpetersäurereaktion mit einer kleinen Menge des filtrierten Äthers ausführt.

C. A. Neufeld.

Utz: Über das Verfahren Frerichs' zur Bestimmung der Salpetersäure im Wasser. (Chem.-Ztg. 1905, 29, 177—178). — Verf. hat das Verfahren von Frerichs (Z. 1903, 6, 1052) zur Bestimmung der Salpetersäure im Wasser nachgeprüft und bestätigt folgendes: Die Salzsäure kann durch Erhitzen auf dem Wasserbade vollständig verjagt werden; der geringe, sich bei jeder Salzsäure findende Rückstand rührt von einem schwachen Gehalte derselben an Chlorammonium her, entstanden durch Aufnahme von Ammoniak aus der Luft. Vorhandene Nitrate werden bei Abwesenheit von Chloriden vollständig in Chloride übergeführt. Bei Gegenwart von Chloriden, die ja in jedem Wasser anzutreffen sind, gibt das Verfahren ebenfalls befriedigende Resultate. Vergleiche mit anderen, gebräuchlichen, Verfahren führen den Verf. schließlich zu der Überzeugung, daß sich die Frerichs'sche Methode im allgemeinen in der Praxis ganz gut verwenden läßt. Handelt es sich natürlich darum, absolut richtige Werte zu erhalten, so wird man immer wieder auf das Verfahren von Schulze-Tiemann zurückgreifen müssen. — Orientierende Versuche ergaben weiterhin, daß das Verfahren auch unter entsprechenden Abänderungen zur Bestimmung von Nitraten in Fleisch- und Wurstwaren anwendbar sein dürfte.

C. A. Neufeld.

M. Busch: Gravimetrische Bestimmung der Salpetersäure. (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1905, 38, 861—866). — Verf. hat in dem Diphenyl-*endo*-dihydrotriazol eine Base entdeckt, deren Nitrat $C_{20}H_{16}N_4HNO_3$ durch besondere Schwerlöslichkeit ausgezeichnet ist. Der Entdecker belegte die Base mit Rücksicht auf die Einführung in die analytische Praxis der Kürze halber mit dem Namen „Nitron“. Über die qualitative Prüfung auf Salpetersäure im Wasser und über die Art und Ausführung der quantitativen Bestimmung hat Verf. bereits in dieser Zeitschrift selbst eingehend berichtet (Z. 1905, 9, 464—468); es sei deshalb hier nur einiges dort nicht Erwähnte nachgetragen. Die Reaktion mit Salpetersäure ist nicht eindeutig, da auch noch andere Säuren schwer lösliche Salze mit Nitron bilden, jedoch lassen sich von den in Betracht kommenden Anionen die wichtigeren ohne Schwierigkeit eliminieren bis auf die der Chlorsäure und der Überchlorsäure. Bei diesen, nachstehend aufgeführten Säuren gibt die in Klammern beigelegte Zahl diejenige Konzentration an, bei welcher eine Fällung mit Nitron nicht mehr erfolgt. Bromwasserstoff (1:800) kann in bekannter Weise mittels Chlor entfernt werden. Jodwasserstoff (1:20000) wird am besten durch Jodat (Nitronjodat ist leicht löslich) oxydiert und das Jod in bekannter Weise entfernt. Salpetrige Säure (1:4000) ist durch Hydrazinsulfat zu zerstören. Chromsäure (1:6000) wird zweckmäßig durch Hydrazinsulfat reduziert. Chlorsäure wird bei einer Verdünnung 1:4000, Überchlorsäure sogar erst bei einer solchen

1:50000 nicht mehr gefällt. Von anderen seltener vorkommenden Säuren wirken störend: Rhodanwasserstoff (1:15000), Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure, sowie Pikrinsäure; das Nitronoxalat, ebenfalls schwer löslich in Wasser, fällt in stark schwefelsaurer Lösung nicht aus. — Auch zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von Nitrat neben Nitrit läßt sich das Nitron verwenden; da jedoch Nitronnitrit in Wasser nicht genügend löslich ist, um die Fällung der Salpetersäure bei Gegenwart Salpetriger Säure zu gestatten, so muß letztere vorher entfernt werden. Hierzu eignet sich Hydrazinsulfat. Zur quantitativen und qualitativen Bestimmung nimmt man die nitrit- und nitrathaltige Substanz in wenig Wasser (auf 0,2 g Substanz 5—6 ccm Wasser) auf und läßt die Lösung langsam auf fein pulverisiertes Hydrazinsulfat tropfen, wobei man natürlich in geeigneter Weise Sorge trägt, daß bei der unter lebhaftem Aufschäumen sich vollziehenden Reaktion Verluste vermieden werden.

C. A. Neufeld.

A. Gutbier: Die gewichtsanalytische Bestimmung der Salpetersäure mittels „Nitron“ nach M. Busch. (Zeitsch. angew. Chem. 1905, 18, 494 bis 499). Wie M. Busch (Z. 1905, 9, 464) schon hervorhebt, ist das „Nitronnitrat“ bei Anwesenheit eines angemessenen Überschusses der in 5%iger Essigsäure gelösten Base sehr schwer löslich. Diese Schwerlöslichkeit des Salzes bei Überschuß von Nitron dürfte von ganz besonders großem Werte für die quantitative Bestimmung der Salpetersäure in Wässern sein, wie denn auch die quantitative Untersuchung derartig verunreinigter Wässer nach Versuchen, die Verf. hat ausführen lassen, mit Hilfe von Nitron bestens gelingt. Zur Ausführung der Bestimmung schlägt Verf. folgenden Analysengang vor: Man löst etwa 0,1 bis 0,15 g Kaliumnitrat — oder die entsprechende Menge anderer nitrathaltiger Substanzen — in 80 ccm Wasser in einem mit einem Uhrglase bedeckten Becherglase auf und erhitzt die Lösung nach Zugabe von 12—15 Tropfen verdünnter Schwefelsäure bis zum beginnenden Sieden; dann entfernt man die Flamme und fügt zu der heißen Lösung 12—15 ccm einer 10%igen Lösung von „Nitron“ in 5%iger Essigsäure hinzu. Das Reaktionsgemisch wird mit einem kurzen Glasstabe umgerührt und dann sich selbst $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunde überlassen. In der anfangs noch klaren, durch das Nitronacetat etwas gelblich gefärbten Flüssigkeit beginnt direkt oder nach kurzer Zeit — meist bei einer Temperatur von 50—60° — die Abscheidung des in prächtigen, seidenartigen dünnen Nadeln krystallisierenden „Nitronnitrats“ welches bald die ganze Flüssigkeit durchsetzt und sich nach und nach am Boden des Becherglases ablagert. Nachdem das Gemisch Zimmertemperatur angenommen hat, stellt man das Becherglas in Eiswasser, filtriert nach 1 bis 1½ Stunden den Niederschlag bei schwach arbeitender Saugpumpe unter Dekantation mit der Mutterlauge (was ohne jeden Verlust leicht geht) durch einen bei 105—110° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Neubauer-Tiegel und saugt ihn erst dann fest an, wenn das Becherglas auch nicht mehr die geringsten Spuren des Niederschlages enthält. Zum Auswaschen benutzt man 10—12 ccm Wasser von 0° und bringt davon jedesmal etwa 1 ccm mit dem ganzen Niederschlag in Berührung. Nach Entfernung der letzten Spuren des Waschwassers durch scharfes Ansaugen wird der Tiegel bei 105—110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet; diese tritt meist nach etwa 45 Minuten ein. — Die vom Verf. mitgeteilten, mit reinem Kaliumnitrat ebenso wie mit Salzgemischen, mittels dieser Methode erhaltenen Ergebnisse sind durchweg befriedigend; sie sind genauer, als sie nach irgend einer anderen bekannten Methode erhalten werden können. Bei Gegenwart von Jodion ist es notwendig, dieses vorher durch Jodation bei Gegenwart von Essigsäure zu zerstören, da auch das Jodid des Nitrons ziemlich schwer löslich ist. Diese Bestimmungen können leicht und ohne jegliche Vorübung in kurzer Zeit ausgeführt werden.

C. A. Neufeld.

W. P. Mason: Bestimmung von Nitriten in Wasser. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1905, 27, 614.) — Verf. macht darauf aufmerksam, daß das destillierte

Wasser aus der Laboratoriumsluft Nitrit, herrührend von den brennenden Bunsen-Brennern, aufnimmt und daher Anlaß zu Irrtümern geben kann. *G. Sonntag.*

Gebrauchsgegenstände.

Technische Fette und Öle, Seifen, Harze, Wachse.

G. Fendler: Über das fette Öl der Samen von *Calophyllum inophyllum*. (Apoth.-Ztg. 1905, 20, 6—8.) — Die von der Insel Jap stammenden Nüsse waren von kugelförmiger Form und besaßen gelbbraune bis schwarzbraune Farbe. Die gut erhalten gebliebenen Samen enthielten 22,8—31,5% Feuchtigkeit und 50,5—55,0% Öl. Das durch Extraktion mit Äther gewonnene Öl ist gelbgrün und besitzt einen schwachen an *Foenum graecum* erinnernden Geruch; der Geschmack ist bitter und kratzend. Das Öl ist mischbar mit Äther, Petroläther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol und zwar in jedem Verhältnis, nicht dagegen mit absolutem Alkohol und Eisessig; an diese beiden Flüssigkeiten gibt es den größten Teil der grünen färbenden Substanz ab. Bei Zimmertemperatur ist das Öl flüssig; es erstarrt bei $+3^{\circ}\text{C}$ und wurde bei $+8^{\circ}$ wieder flüssig. Bei längerem Stehen bei Zimmertemperatur scheiden sich feste Fettsäureglyceride so reichlich ab, daß das ganze Öl davon durchsetzt ist. Erwärmt man jetzt auf 40°C , so wird das Öl wieder vollständig klar. Die ermittelten Zahlenwerte waren die folgenden: Spezif. Gewicht bei 15°C = 0,9428, Reichert-Meißl'sche Zahl = 0,13, Verseifungszahl = 196,0, Jodzahl (Hübl) = 92,8, Gehalt an unverseifbarer Substanz 0,25%, Refraktometerzahl im Zeiß'schen Apparat bei 50° = 76. Das Öl gab die Elaidinreaktion. Die Säurezahl des frisch extrahierten Öles betrug 28,45 (mg KOH für 1 g Fett.) Das Sauerstoffaufnahmevermögen (Livache'sche Probe) betrug nach 18 Stunden 0,25%, nach 136 Stunden 1,84%. Durch Behandeln mit Sodalösung konnte das Öl vom grünen Harz befreit werden. Das Öl selbst war nach dem Waschen mit Wasser und Abdunsten des Äthers von hellgelber Farbe; es erstarrte zunächst bei 4°C und wurde bei $+8^{\circ}\text{C}$ wieder klar. Die Reichert-Meißl'sche Zahl war 0,18, Verseifungszahl 191,0, Jodzahl (Hübl) 86,0. Für die Fettsäuren aus dem Öl wurden folgende Werte gefunden: Schmelzpunkt = $+38^{\circ}\text{C}$, Erstarrungspunkt = $+33^{\circ}\text{C}$, Säurezahl (Verseifungszahl) = 194,0. Mittleres Molekulargewicht = 289,2, Acetylsäurezahl = 160,9, Acetylzahl = 37,2, Acetylverseifungszahl = 198,1, Jodzahl = 92,2, Jodzahl der flüssigen Fettsäuren = 114,5, Säurezahl (Verseifungszahl) der flüssigen Fettsäuren = 190,7, mittleres Molekulargewicht der flüssigen Fettsäuren = 294,2. Die Prüfung des Öles auf seine Giftigkeit ergab, daß sowohl das Öl, als auch das Harz für Frösche giftig sind und zwar wird die Giftigkeit des Öles durch die des Harzes bei weitem übertroffen. Selbstverständlich ist das Öl zu Speiseölzwecken ungeeignet. Dagegen ist es sowohl einer medizinischen Anwendung, als auch einer Verwendung in der Seifenfabrikation fähig. Da die Samen leicht verderben, so müssen sie vor dem Versand getrocknet werden, oder es müßte die Gewinnung des Öles am Orte der Produktion erfolgen.

A. Hasterlik.

Walther Lippert: Über den Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf die Sauerstoffabsorption der Öle. (Zeitschr. angew. Chem. 1905, 18, 94—95.) — Die bisherigen Versuche beschäftigten sich nicht mit der Frage, wie die Öle allein, ohne Hilfe eines Sauerstoffüberträgers, sich den Einflüssen der Luftfeuchtigkeit gegenüber verhalten. Diese Frage wurde gegenwärtig an ganz frischem Leinöl und an altem abgelagerten Leinöl studiert. Es ergab sich das folgende Resultat: Sämtliche Öle trockneten im absolut trockenen Raume schneller, als wie an feuchter Luft. Dagegen findet, sobald Spuren von Mangan in einem Öle vorhanden sind, ein besseres Trocknen im feuchten Raume statt als im trockenen. Demnach ist auch das Trocknen