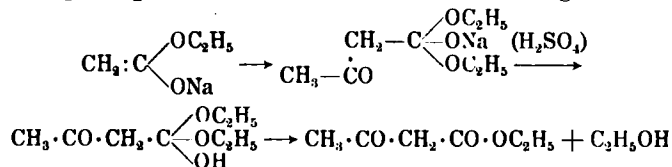


Bemerkung zu der Arbeit von H. Scheibler: „Über den Reaktionsverlauf bei der Synthese des Acetessigesters“.

Von Prof. Dr. K. H. MEYER, Ludwigshafen a. Rh.

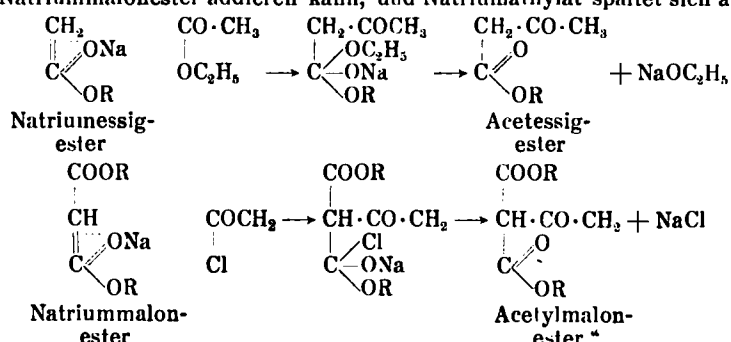
(Eingeg. 11.1. 1923.)

In einem auf der Hamburger Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker gehaltenen Vortrage, der vor kurzem in dieser Zeitschrift¹⁾ veröffentlicht wurde, gibt Scheibler eine Erklärung des Reaktionsverlaufes des Acetessigesters, die er mit einer Anzahl neuer und interessanter Experimente stützt. Er nimmt an, daß sich Natriumessigester bildet, der sich mit einem weiteren Molekül Essigester zu einem salzartigen Kondensationsprodukt zusammenlegt, das sich dann bei der Spaltung mit Säuren in Alkohol und Acetessigester zerlegt.



Es ist dem Verfasser dabei entgangen, daß seine Erklärung nicht neu, sondern bereits vor etwa zehn Jahren von mir gegeben worden ist. In einer Arbeit über die „Bildung von Derivaten bei tautomeren Verbindungen“²⁾ stellte ich die Bildung des Acetessigesters aus Essigester in Parallele mit der Alkylierung und Acylierung tautomerer Verbindungen, insbesondere mit der Acylierung von Natriummalonester, wie aus folgenden Worten und Formeln meiner damaligen Arbeit hervorgeht:

„Es bildet sich durch das Natriumäthylat etwas Natriumessigester der in seiner Konstitution dem Natriummalonester entspricht, und ebenso wie letzterer zu Additionsreaktionen befähigt ist. Es addiert sich an ihn ein Molekül Essigester, ähnlich wie sich Acetylchlorid an Natriummalonester addieren kann, und Natriumäthylat spaltet sich ab:



Diese Erklärung konnte ich damals nur auf Grund von Analogieschlüssen vorschlagen; sie hat nunmehr durch die Scheiblerschen Versuche eine, wie mir scheint, sichere experimentelle Bestätigung erfahren. [A. 15.]

Nachtrag

zu dem Aufsatz von Heermann: „Neuere Forschungen über Faserschädigungen durch Wasch- und Bleichmittel“ (Ztschr. f. ang. Chem. 36, 101, 106).

Auf S. 110 im Heft Nr. 14 vom 17. 2. 1923 ist versehentlich die Erklärung zu der Fig. 9 weggeblieben. Sie sei hiermit, wie folgt, nachgetragen:

Fig. 9. *Einwirkung der Ozonbleichwäsche auf die Haltbarkeit der Baumwollgewebe*. Die Kurven bedeuten:

- I. Heißozone in der Waschlauge (einschließlich Zentrifugen- und Dampfmangelbehandlung).
- II. Warmozone in den Spülwässern (einschließlich Zentrifugen- und Dampfmangelbehandlung).
- III. Wie Reihe II, nur wurden der Einweichlauge 50 g Ätznatron auf 200 l Bad zugesetzt.
- IV. Abnutzungsquote durch den reinen Waschprozeß (ohne Ozonisation, Zentrifuge und Dampfmangel).
- V. Wie Reihe II, nur mit Ausschluß der Zentrifugen- und Dampfmangelbehandlung.

Rundschau.

Richtlinien des Mainwasserausschusses für Genehmigungsbedingungen und Untersuchungsmethoden von Abwässern. Zu Beginn des Jahres 1922 wurde durch die beteiligten drei Regierungen von Preußen, Bayern und Hessen ein zwischenstaatlicher „Mainwasserausschuß“ ins Leben gerufen zur Bekämpfung der Mainverunreinigung. Den unmittelbaren Anlaß hierzu gab ein umfangreiches Fischsterben

im Juli 1921, wenn dieses auch nachgewiesenermaßen nur in ganz beschränktem Umfange durch Verunreinigungsquellen irgendwelcher Art und in der Hauptsache durch die damaligen Witterungseinflüsse hervorgerufen wurde.

Es wurden im ganzen während des Jahres 1922 je zehn Sitzungen des Vollausschusses und verschiedener Sonderausschüsse sowie Mainbefahrungen vorgenommen, und das zuletzt genannte Amt stellte nach Abschluß der Vorarbeiten bereits am 31. Mai 1922 den vierfachen Antrag, einheitliche Richtlinien aufzustellen für Genehmigungsbedingungen, Reinigungsmethoden, Überwachung und Untersuchung von Abwässern, entsprechend dem Wirkungskreise der verschiedenen im Ausschuß vertretenen Behörden. Die Bearbeitung der mit diesem Antrage entwickelten Aufgaben bildete darnach im wesentlichen die weitere Tätigkeit des Mainwasserausschusses, welche nun zu einem Abschluß gelangt ist.

Nur für Reinigungsmethoden wurden keine Richtlinien aufgestellt, da den Unternehmern weder solche vorgeschrieben noch untersagt werden sollten; und lediglich in Hinsicht auf die versuchsweise Durchführung derartiger in Vorschlag gebrachter Abwasserreinigungsverfahren wurde eine Bestimmung aufgenommen. (Anlage I, A, § 15). Die übrigen drei Richtlinien sind inzwischen den drei beteiligten Regierungen unterbreitet worden mit dem Vorschlag, je einen Vertreter der drei Staaten mit der weiteren Behandlung beauftragen zu wollen.

Da indessen diejenigen Richtlinien, welche sich auf die Überwachung des Maines durch die Flußbauämter, auf die Beseitigung der Schlammablagerungen sowie auf die Probenahme beziehen, weniger chemisch-technisches Interesse bieten, so ist von deren Abdruck hier abgesehen worden. Vielmehr folgen nachstehend nur einerseits die Richtlinien für Genehmigungsbedingungen und andererseits solche für Untersuchungsmethoden von Abwässern.

Die Anregung zur Veröffentlichung dieser „Richtlinien“ in einer Fachzeitschrift wurde in der Abschlusssitzung vom 19. Januar d. J. gegeben und obwohl dies eben keine endgültig gesetzlichen Bestimmungen, sondern nur Grundsätze zur einheitlichen Flußüberwachung sind, so erhob sich dagegen kein Widerspruch, weil naturgemäß die Industrie und die Städte als Nächstbeteiligte nicht nur ein Interesse, sondern auch ein Recht an dieser Veröffentlichung haben.

Es wurden folgende Richtlinien für Genehmigungsbedingungen betreffend Einleitung von gewerblichen und häuslichen Abwässern in den Main und seine Zuflüsse ausgearbeitet.

A. Gewerbliche Abwässer.

1. Die Abwässer sind, soweit dies für den Gemeingebrauch des Wasserlaufs notwendig ist, vor der Einleitung einer Klärung oder Reinigung, nötigenfalls einer Verdünnung oder Abkühlung zu unterwerfen.

2. Vor der Einleitung in den Vorfluter ist das Abwasser durch einen Kontrollschacht zu leiten. Dieser Kontrollschacht ist, soweit möglich, an eine solche Stelle zu legen, daß ein Rückstau auch bei Hochwasser nicht eintreten kann. Im Kontrollschacht selbst und unterhalb darf eine Änderung des Abwassers nicht mehr stattfinden (z. B. durch Absetzen von Sinkstoffen, Verdünnung des Abwassers usw.).

3. Die näheren Bestimmungen über die Lage, Länge, Weite, Ausführung und Beschaffenheit der Abwasserleitung und des dazu gehörigen Kontrollschachtes werden jeweils durch die zuständigen Behörden festgelegt.

Es wird empfohlen, die Einleitungsrohre bis in den Stromstrich reichen und unterhalb der niedrigsten Wasserlinie ausmünden zu lassen und so anzulegen, daß eine Verunreinigung des Ufers vermieden wird.

4. Der Abfluß des Abwassers ist, soweit erforderlich, durch geeignete Vorrichtungen, z. B. durch Einbau von Sammelbehältern, so zu regeln, daß er annähernd gleichmäßig erfolgt und auch die Zusammensetzung und Färbung des Abwassers eine annähernd gleichmäßige ist. Das stoßweise oder plötzliche Ableiten von Abwässern ist im allgemeinen verboten und kann nur in besonderen Fällen gestattet werden.

5. Die Ableitung von ungereinigten Abwässern einschließlich von Abort- und Fäkalwässern sowie von Jauchen mit festen fäulnisfähigen Stoffen soll im allgemeinen untersagt werden.

6. Die zulässige Menge der ungelösten Stoffe ist in jedem einzelnen Falle besonders festzulegen. Sie ist abhängig zu machen:

a) von der durchschnittlichen Menge der ungelösten Stoffe, welche das Mainwasser schon oberhalb des Einlaufs des fraglichen Wassers führt.

b) von der Menge der zugeführten Abwässer,

c) von der Art der ungelösten Stoffe.

7. Nach allgemeinen Erfahrungen soll bei der Ableitung von Abwässern in den Main

a) die Menge der ungelösten Stoffe im Einzelfall nicht mehr als 100 mg im Liter betragen.

An gelösten Stoffen darf vorhanden sein:

b) an freier Säure entsprechend dem Säureverbindungsvermögen des Wasserlaufs höchstens soviel, als 3,0 g H₂SO₄ im Liter entspricht.

c) an freiem Alkali, soweit es nicht überhaupt vermieden werden kann, höchstens soviel, als 0,5 g NaOH im Liter entspricht.

d) an freiem Schwefelwasserstoff, freiem Chlor, Chlorsauerstoffverbindungen oder Salzen dieser letzteren, schwerflüchtiger Säure, Chromsäure und chromsauren Salzen, freiem Ammoniak oder anderen giftigen,

¹⁾ 36, 6 [1923].

²⁾ Lieb. Ann. 398, 49 [1913].

der Gesundheit oder der Fischerei schädlichen Bestandteilen in einzelnen oder insgesamt nicht mehr als 30 mg im Liter.

e) an Gesamtrückstand bis zu 10 g im Liter, ermittelt durch Eindampfen und Trocknen bei höchstens 105° C. Bestehen die gelösten Stoffe bis auf 70% aus Kochsalz (errechnet aus der ermittelten Chlorzahl) der Rest im wesentlichen aus Glaubersalz, so darf der Gesamtrückstand bis zu 30 g im Liter betragen.

8. Das unfiltrierte Abwasser darf bei dieser Verdünnung mit filtriertem Mainwasser im Verhältnis 1:10 im Durchsichtigkeitszylinder von 3 cm Durchmesser und 10 cm Höhe, von oben beobachtet, nur noch schwach gefärbt sein.

9. In dem mit filtriertem Mainwasser im Verhältnisse 1:10 verdünnten filtriertem Abwasser dürfen innerhalb 24 Stunden bei Zimmertemperatur (20° C) Niederschläge organischer oder anorganischer Bestandteile, die in dem betreffenden Betriebe als Abfallstoffe entfallen, nicht entstehen.

10. Die Abwässer dürfen am Einlauf in den Vorfluter keinen höheren Wärmegrad als 40° C besitzen.

11. Der Gewerbeunternehmer soll, falls die Aufsichtsbehörden es für nötig halten, während einer bestimmten Zeit täglich eine Untersuchung einer Durchschnittsprobe des abgelauteten Wassers aus der Abwasserleitung in dem in Ziffer 2 genannten Kontrollschacht vornehmen lassen. Das Ergebnis derselben ist in ein Buch einzutragen, welches auf Verlangen den staatlichen Aufsichtsbeamten und den mit den regelmäßigen Überwachungen beauftragten Personen vorzulegen ist. Derselben ist auch auf Verlangen Aufklärung über die angewandten Reinigungs- und Untersuchungsarten zu geben.

12. Für die Proben zur Entnahme und Untersuchung sind von dem Gewerbeunternehmer die geeigneten Gefäße bereitzuhalten.

13. Der Gewerbeunternehmer ist verpflichtet, die Kosten der Untersuchung aller Abwasserproben zu tragen, sowohl derjenigen, welche auf Anordnung der Aufsichtsbehörden regelmäßig im Rahmen der beigefügten „Untersuchungsmethoden“, als auch derjenigen, welche bei besonderen, durch die Abwasserableitung verursachten Vorkommnissen sowohl aus den Betrieben, den Kontrollschächten, wie aus dem Main entnommen werden.

14. Der Gewerbeunternehmer hat dafür zu sorgen, daß die Abwasserreinigungsanlagen, die Zuleitungen zu den Kontrollschächten, die Kontrollschächte selbst und auch die Ableitungen von den Kontrollschächten in den Main stets in ordnungsmäßigem Zustande sich befinden.

§ 15.

Der Gewerbeunternehmer ist verpflichtet, Vorschläge zur besseren Reinigung der Abwässer seines Betriebes, die ihm von der zuständigen Untersuchungsstelle gemacht werden, auf ihre praktische Ausführbarkeit zu prüfen und allenfalls in Anwendung zu bringen.

15. Eine Abänderung oder Ergänzung der Bedingungen ist vorbehalten für den Fall, daß sie sich nicht als ausreichend erweisen sollten, um eine schädliche Verunreinigung des Mains durch das Abwasser zu verhüten.

B. Häusliche Abwässer.

1. Einleitungen von häuslichen Abwässern aus einzelnen Häusern oder kleineren Niederlassungen in den Vorfluter sind nach dem zuständigen Wassergesetz zu genehmigen und zu beaufsichtigen. Für den Fall, daß sich Mißstände ergeben, sind diese zu beheben.

2. Größere Ortschaften, welche die Abwässer aus den Häusern allein oder gemeinsam mit denen aus gewerblichen Betrieben in den Main einführen wollen, haben vor der Einführung dieser Abwässer in den Main für eine ausreichende Klärung und nötigenfalls Reinigung des Wassers in einer geeigneten, dem neuesten Stande der Erfahrung entsprechenden Anlage zu sorgen. Ist dies versäumt worden und werden ungereinigte Abwässer in den Main abgeführt, so hat die zuständige Aufsichtsbehörde dafür zu sorgen, daß dieser Mißstand aufs baldigste behoben wird.

3. Die Einleitungsrohre des Abwassers der Klär- oder Reinigungsanlage sollen möglichst weit in den Stromstrich hineinreichen und unterhalb des niedrigsten Wasserstandes ausmünden.

4. Die Anforderungen an ein Abwasser, das aus einer Kläranlage in den Main fließt, richten sich allein nach der Art des gewählten Klärverfahrens. Sie sind deshalb in jedem Einzelfalle nach der jeweiligen Art desselben (mechanische Reinigung vermittelt Rechen, Sandfängen und Absitzbecken, biologische Reinigung, Entkeimung mit Chlor) besonders festzustellen.

5. Das aus einer biologischen Kläranlage abfließende Abwasser soll nicht mehr faulfähig sein. Die zulässige Menge der ungelösten Stoffe im Ablaufwasser einer mechanischen Kläranlage richtet sich nach der Verdünnung des ungereinigten Abwassers, der täglichen Gesamtmenge des Abwassers und der Art der Abwasserklärung. Sie ist also in jedem Einzelfalle nach diesen Gesichtspunkten besonders festzustellen. Es darf auf jeden Fall unterhalb der Einlaufstelle des Abwassers nicht zu beträchtlichen Pilzbildungen, Schlammansammlungen und Fäulniserscheinungen kommen.

6. Die Richtlinien in Abschnitt A, Ziffer 11–16 sind sinngemäß anzuwenden.

Abschrift.

Untersuchungsmethoden für die gewerblichen und häuslichen Abwässer.

Vorbemerkung: Für das Mainwasseruntersuchungsamt gelten die in der preußischen Landesanstalt für Wasserhygiene üblichen Methoden. Es ist erwünscht, daß die verschiedenen Untersuchungsämter bei der Untersuchung der Abwässer aus gleichartigen Betrieben dieselben Methoden, als die in der Berliner Landesanstalt üblichen, anwenden.

A. Gewerbliche Abwässer.

1. Die Untersuchungsmethoden müssen sich nach der Art der gewerblichen Betriebe, aus denen die Abwässer herrühren, richten. Sie können daher nicht im einzelnen angegeben werden.

2. Zur Überwachung der gewerblichen Abwässer sollen mindestens einmal in jedem Monat Stichproben vorgenommen werden. Mehrfache Entnahme von Stichproben an einem Tage sind erwünscht. Mischproben können das Bild verwischen; sind deshalb nicht zulässig.

B. Häusliche Abwässer.

Vorbemerkung: Das Mainwasseruntersuchungsamt überwacht zur Zeit die Absetzkläranlagen der Städte Hanau, Frankfurt, Höchst. Die Kläranlage des Hafengebietes der Stadt Aschaffenburg, welche noch nicht in vollem Betriebe ist, stellt ebenfalls eine mechanische Anlage dar. Die Stadt Offenbach beabsichtigte früher auch den Bau einer Absitzkläranlage. Aus diesem Grunde werden im folgenden auch nur diejenigen Methoden angegeben, welche bei einer solchen angewandt werden sollen.

1. Regelmäßig, wemöglich täglich, ist die Betriebskontrolle der Klärwirkung in den Absitzbecken vorzunehmen. Diese besteht darin, daß zu einer bestimmten Zeit, nämlich zu derjenigen, an welcher erfahrungsgemäß das am stärksten verschmutzte Kanalwasser in der Kläranlage eintrifft, eine Probe von mindestens 500 ccm genommen und in eins der genügsam bekannten Absitzgläser gefüllt wird. Zwei Stunden später wird festgestellt, wie groß das Volumen der abgesetzten Stoffe ist. Einige Zeit später als diese Probe entnommen ist, nämlich nach soviel Zeit, wie erfahrungsgemäß das Wasser braucht, um ein Becken der betreffenden Anlage zu durchfließen, wird in gleicher Weise die Menge der ungelösten Stoffe in dem Ablaufwasser der Kläranlage bestimmt. Aus dem Unterschiede der beiden Zahlen ergibt sich, ob die Klärwirkung der Absitzbecken genügt oder nicht. Diese Bestimmungen können von dem Leiter der Kläranlage ausgeführt werden.

2. Jeden Monat einmal wird das aus der Kläranlage abfließende Wasser von dem zuständigen Untersuchungsamt chemisch und mikroskopisch untersucht. Die Probe wird am besten von einem Beauftragten des zuständigen Untersuchungsamtes, nur ausnahmsweise von einem Angestellten der Kläranlage entnommen.

3. Viermal im Jahre wird außer dem Abwasser der Kläranlage auch das Mainwasser chemisch, bakteriologisch, mikroskopisch und biologisch untersucht. Dabei werden mindestens an drei Querschnitten des Mains Proben auf der rechten und linken Seite und aus der Mitte entnommen und jede einzeln für sich untersucht (keine Mischproben), um die Wirkung des Abwassers auf das Mainwasser festzustellen. Der erste Querschnitt liegt in entsprechender Entfernung oberhalb, der zweite und dritte unterhalb vom Einlauf des Abwassers der Kläranlage. Diese vier Untersuchungen werden am besten vom März bis Oktober vorgenommen, da in dieser Zeit am ehesten Klagen über die Beschaffenheit des Mainwassers zu erwarten sind.

4. Zweimal im Jahre wird der Boden des Flusses unterhalb des Einlaufes der Abwässer besonders untersucht. Diese Untersuchungen sollen feststellen, ob und in welchem Umfange sich unterhalb des Einlaufes der Abwässer Schlammansammlungen angesammelt haben. Diese Untersuchungen werden am besten am Ende der wärmeren (Oktober) und am Ende der kälteren Jahreszeit (März) vorgenommen. Hierdurch wird festgestellt, erstens welche Schlammansammlungen sich im Laufe der wärmeren Jahreszeit abgesetzt haben, zweitens ob überhaupt und allenfalls in welchem Umfange während des Winters durch Hochwasser und Eisbildung die im Sommer abgesetzten Schlammansammlungen abgeführt worden sind.

Aus Vereinen und Versammlungen.

Dresdner Chemische Gesellschaft.

Geschäftsjahr 1922/23.

5. Sitzung. 15. 12. 1922, 6 Uhr. Hörsaal des Elektrochemischen Institutes der Technischen Hochschule.

Vortrag Dr. Kleinstück: „Die Sulfitablauge und ihre Verarbeitung auf Alkohol.“

In der Einleitung betonte der Vortr., daß es jetzt nach dem Kriege mehr denn je geboten sei, die Kartoffel, die vordem in der Hauptsache zur Erzeugung von Spiritus herangezogen wurde, nach Möglichkeit für die menschliche und tierische Ernährung zurückzustellen und nach anderen Rohstoffquellen Umschau zu halten. Wenn man bedenkt, daß aus dem Holze maximal etwa 45% Zellstoff ausgebracht werden können, während reichlich die Hälfte sozusagen als flüssiges Holz in die Flüsse wandert, so bedeutet das eine enorme Vergeudung