

weichen, und die Schwierigkeiten jedes Verfahrens mit zunehmenden Abmessungen wachsen. Das gilt für Retortensysteme und für Schwelanlagen mit Innenheizung in gleichem Maße, da mit zunehmender Vergrößerung der Abmessungen sowohl die gleichmäßige Gasverteilung, wie die Materialbewegung beherrscht werden sollen. Hier wird unter Umständen sogar ein Kompromiß zwischen der Höhe der Anlagekosten und der prozentualen Ausbeute getroffen werden müssen.

Das beste Urteil über die Zweckmäßigkeit der Verschwelung des einen oder anderen Stoffes erhält man letzten Endes aber nicht durch die Zusammenstellung der vorerwähnten Gesichtspunkte, sondern durch eine Rentabilitätsrechnung auf Grund vorliegender Projekte. Vergleicht man hiernach die beiden Verfahren, so zeigt sich folgendes: Bei einem Teergehalt von 6%, bezogen auf eine Rohkohle von 50% Wassergehalt, einer Ausbringung von 95% in einer Rohkohlschwelanlage und von 110% in einer Brikettschwelanlage, ergibt sich ohne Berücksichtigung der Leichtölgewinnung ein um etwa 30% höherer Endpreis für den Halbkoks der Brikettschwelerei. Der Grund liegt vor allem in dem hohen Preis der Briketts im Vergleich zu Rohkohle.

Bei einer Untersuchung auf wirtschaftlicher Grundlage läßt sich also die Brikettvershwelung im allgemeinen nicht rechtfertigen. Andererseits soll nicht bestritten werden, daß es auch andersgeartete Fälle gibt. Die Verschwelung von Briketts ist beispielsweise dort angebracht, wo sie mit einer anschließenden Vergasung verknüpft werden kann, weil die Brikettverarbeitung im Vergasungsprozeß erhebliche Vorteile bietet. Derartige Anlagen sind daher an verschiedenen Stellen, in Verbindung mit anderen Industrieanlagen zur Aufstellung gelangt. Um im einzelnen Anwendungsfall die richtige Entscheidung treffen zu können, müssen daher sorgfältige technische und wirtschaftliche Überlegungen angestellt werden.

[A. 261.]

Das Verhältnis von Magnesium zu Calcium in Harn und Jauche sowie in Abwässern und Grundwässern.

Von O. LÜNING und H. BEBENROTH, Braunschweig.

(Eingeg. 12.9. 1924)

Bei der Verarbeitung der nord- und mitteldeutschen Kalihrosalze auf Chlorkalium und andere Kalidüngesalze entstehen sehr große Mengen von konzentrierten Endlaugen, deren wesentlicher Bestandteil neben Chlornatrium das Chlormagnesium ist. Diese Endlaugen lassen sich praktisch bislang nicht anders beseitigen als dadurch, daß man sie in die öffentlichen Flußläufe einleitet.

In den Gegenden, in denen diese Ableitung erfolgt, kommt es nun nicht selten vor, daß Kaliabwässer, z. B. aus Undichtigkeiten der Rohrleitungen, in das Erdreich und dadurch in Brunnen gelangen. Dem Chemiker wird infolgedessen oftmals die Aufgabe zuteil, Brunnenwässer auf eine Verunreinigung durch Kaliabwässer zu untersuchen.

Der Nachweis einer solchen Verunreinigung ist sehr einfach und leicht, wenn es sich um das Eindringen großer Mengen von Kaliendlaugen in Brunnen handelt. Es sind alsdann so große Mengen von Chlor und vor allem von Magnesium vorhanden, daß gar kein Zweifel über das Vorliegen einer Verunreinigung durch Endlaugen möglich ist. Sobald aber ein Zutritt von kleineren Mengen in Frage kommt, kann der Nachweis schwieriger werden, zumal, wenn es sich um Brunnen handelt, bei denen die ursprüngliche Zusammensetzung des Wassers nicht durch Untersuchungen aus früherer Zeit bekannt ist.

Unter solchen Umständen ist es vor allem das Verhältnis von Magnesium : Calcium, das zur Beantwortung der Frage in Betracht gezogen wird. In den Grundwässern des norddeutschen Flachlandes, um die es sich in vielen Fällen handelt, ist z. B. die Menge des Magnesiums recht klein im Verhältnis zu der des Calciums. Dies zeigen unter anderm die Ergebnisse der regelmäßigen monatlichen Untersuchungen des Wassers der Grundwasserwerke der Städte Braunschweig und Wolfenbüttel. Die betreffenden Werte sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt; der höchste und der niedrigste Wert sind durch Fettdruck gekennzeichnet.

Wasserwerk Bienröderweg der Stadt
Braunschweig.

Im Jahre	Mg/Ca im Durchschnitt	höchster Wert	niedrigster Wert
1904	0,081	0,088	0,075
1905	0,079	0,087	0,066
1906	0,086	0,093	0,076
1907	0,084	0,092	0,071
1908	0,077	0,088	0,072
1909	0,075	0,083	0,061
1910	0,080	0,085	0,071
1911	0,080	0,088	0,068
1912	0,081	0,091	0,064
1913	0,090	0,098	0,082
1914	0,091	0,116	0,078
1915	0,097	0,141	0,076
1916	0,092	0,107	0,057
1917	0,078	0,089	0,077
1918	0,092	0,169	0,060
1919	0,081	0,186	0,037
1920	0,080	0,100	0,063
1921	0,080	0,101	0,066
1922	0,078	0,107	0,066
1923	0,075	0,112	0,053

Wasserwerk Rünigen der Stadt
Braunschweig.

Im Jahre	Mg/Ca im Durchschnitt	höchster Wert	niedrigster Wert
1911	0,077	0,138	0,062
1912	0,076	0,086	0,070
1913	0,070	0,084	0,065
1914	0,070	0,081	0,060
1915	0,078	0,088	0,068
1916	0,089	0,114	0,062
1917	0,075	0,081	0,072
1918	0,077	0,112	0,061
1919	0,078	0,103	0,049
1920	0,074	0,093	0,053
1921	0,067	0,075	0,048
1922	0,073	0,087	0,068
1923	0,066	0,087	0,044

Wasserwerk Wolfenbüttel.

Im Jahre	Mg/Ca im Durchschnitt	höchster Wert	niedrigster Wert
1916	0,086	0,100	0,060
1917	0,080	0,094	0,083
1918	0,074	0,106	0,057
1919	0,075	0,102	0,066
1920	0,074	0,086	0,064
1921	0,074	0,127	0,033
1922	0,080	0,108	0,064
1923	0,065	0,071	0,056

Da, wo Brunnen in dolomitischen Boden stehen, ist natürlich das Verhältnis Magnesium : Calcium beträchtlich höher, z. B. bei einem Brunnen im Keuperletten des Schuntertales das Verhältnis Magnesium : Calcium 0,80. Daß bei diesem Wasser nicht etwa ein Gehalt an Chlormagnesium die Ursache des hohen Magnesiumgehaltes

ist, ergibt sich daraus, daß die Summe: Carbonathärte plus der der Schwefelsäure entsprechenden Härte durchaus genügt, um die Gesamthärte zu decken. Denn jedes Wasser, das Chlormagnesium enthält, besitzt das Charakteristikum, daß die Summe Carbonathärte + Schwefelsäurehärte nicht zur Deckung der Gesamthärte ausreicht, weil ja mit dem Chlormagnesium solche Härte in das Wasser gelangt, die an Chlor gebunden ist.

Man ist somit bei der hier in Frage stehenden Beurteilung von Wässern nicht etwa auf die Feststellung der geologischen Beschaffenheit des Erdbodens angewiesen, in dem die betreffenden Brunnen sich befinden; die geologische Beschaffenheit ist nur insofern von Interesse, als sie eine der Ursachen eines hohen Magnesiumgehaltes von Wässern sein kann.

Es sind aber in der Nahrungsmitteluntersuchungsstelle an der Technischen Hochschule zu Braunschweig wiederholt auch Brunnenwässer mit einem relativ hohen Magnesiumgehalt und einem hohen Verhältnis Magnesium : Calcium vorgekommen, bei denen sowohl ein Eindringen von Chlormagnesium als auch dolomitischer Boden nicht die Ursache der Erhöhung des Verhältnisses Magnesium : Calcium sein konnte. Das wiederholte Vorkommen derartiger Wässer gab die Veranlassung, nach der bei ihnen vorliegenden Ursache des relativ hohen Magnesiumgehaltes zu suchen. Auffallenderweise handelte es sich bei diesen Wässern um solche, die eine sehr hohe Oxydierbarkeit aufwiesen und unzweifelhaft einem Boden entstammten, der im hohen Maße menschliche oder tierische Auswurfstoffe enthielt. In einem der fraglichen Wässer, in dem das Verhältnis Magnesium : Calcium 0,46 betrug, konnten sogar 4,4 mg P_2O_5 im Liter nachgewiesen werden. Bekanntlich gilt das Vorkommen von Phosphorsäure im Grundwasser als unzweifelhafter Beweis für die Verunreinigung mit frischer Jauche, für die auch die örtlichen Verhältnisse bei vorliegendem Falle sprachen.

Dieser Zusammenhang legte es nahe, die Ursache des hohen Verhältnisses Magnesium : Calcium in den organischen Verunreinigungen des Wassers bzw. des Erdbodens zu suchen. In der Tat enthalten z. B. die Getreidearten, die den Hauptbestandteil der menschlichen Nahrung, vielfach auch des tierischen Futters ausmachen, im Verhältnis zum Calcium sehr hohe Mengen Magnesium. Nach Loew¹⁾ beträgt das Verhältnis der Magnesia zum Kalk bei

feinem Weizenmehl	1 : 1
größerem „	1,7 : 1
Kleie	5,7 : 1

Mit den Auswurfstoffen, die einer solchen Nahrung bzw. einem solchen Futter entstammen, müssen unbedingt große Mengen Magnesium im Verhältnis zum Calcium in den Boden gelangen.

Theoretisch ist somit die Möglichkeit gegeben, daß das Verhältnis von Magnesium zu Calcium im Grundwasser und damit auch in Brunnenwässern durch den Einfluß tierischer oder menschlicher Auswurfstoffe erhöht werden kann. Es war daher von Interesse zu erfahren, ob die fragliche Beeinflussung des Grundwassers auch in Wirklichkeit stattfindet, ob insbesondere die flüssigen Anteile der Auswurfstoffe, wie sie in der Praxis in Form von Jauche und Abwässern in den Erdboden gelangen, einen relativ hohen Magnesiumgehalt besitzen.

A. Bisherige Untersuchungen.

Im 24 stündigen Harn von erwachsenen Menschen finden sich nach Neubauer²⁾ Bestimmungen im Mittel 0,160 g Kalk (CaO) mit Schwankungen zwischen 0,120 g bis 0,250 g und im Mittel 0,23 g Magnesia (MgO) mit Schwankungen zwischen 0,180 g bis 0,280 g. Dem entspricht im Mittel ein Verhältnis von Magnesium : Calcium von 1,213.

Nach W. Beckmann³⁾ enthielt menschlicher Harn nach der Ernährung mit Fleisch, Milch, Käse, Eiern und Brot in der Tagesmenge 0,490 g Kalk und 0,290 g Magnesia. Das Verhältnis Magnesium : Calcium ist 0,499 und bei ausschließlicher Ernährung mit Weizenbrot (0,34 g Kalk und 0,14 g Magnesia) beträgt es 0,347.

Bunge⁴⁾ fand im 24 stündigen menschlichen Harn bei der Ernährung mit Fleisch allein 0,33 g Kalk und 0,29 g Magnesia. Das Verhältnis Magnesia : Calcium ist = 0,742.

Wie Späth⁵⁾ ohne Quellenangabe vermerkt, sollen im menschlichen Harn von 24 Stunden 0,2—0,4 g Kalk und 0,4—0,5 g Magnesia enthalten sein. (Verhältnis Magnesium : Calcium = 1,266.) Nach Gerard⁶⁾ wurde einer Angabe von Parkes zufolge im Tagesharn eines Mannes 0,260 g Calcium und 0,207 g Magnesium gefunden. Das Verhältnis Magnesium : Calcium ist danach 0,796.

Renwall und Groß⁷⁾ geben an, daß im Harn immer mehr Calcium als Magnesium abgeschieden wird.

In neuerer Zeit haben Nelson und Burns⁸⁾ eingehende Untersuchungen über das Verhältnis Calcium zu Magnesium im menschlichen Harn angestellt. Die Bestimmungen wurden an drei Menschen in fünftägigen Perioden, bei 22 Menschen an einem Tage ausgeführt. In den mehrtägigen Perioden ergaben sich Durchschnittswerte von 0,169—0,147 g Kalk und 0,191—0,313 g Magnesia ($Mg : Ca = 1,346$). Bei den eintägigen Untersuchungen waren die Höchstwerte 0,488 g Kalk und 0,416 g Magnesia ($Mg : Ca = 0,72$), die niedrigsten 0,099 g Kalk und 0,118 g Magnesia ($Mg : Ca = 1,00$). Bald wird Calcium, bald Magnesium im Überschuß ausgeschieden; beim gleichen Individuum ist das Verhältnis annähernd konstant und unabhängig von der zugeführten Nahrung.

In der Mischung von Harn und Kot, wie sie in Japan in ausgedehntem Maße zur Düngung verwertet wird, fanden Kellner und Mori⁹⁾ die in nachstehender Tabelle verzeichneten Werte. Zum Vergleiche enthält die Tabelle die von denselben Verfassern im Kot und Harn von Europäern ermittelten Werte:

Kot und Harn	Kalk %	Magnesia %	Mg : Ca
In Japan (a) bei Pflanzenkost (3 Proben)	0,02	0,05	2,11
(b) „ gemischter Kost . .	0,03	0,06	1,41
In Europa „ „ „ . .	0,09	0,06	0,56
Kot und Harn getrennt.			
In Japan bei Pflanzenkost { Kot . .	0,05	0,17	0,29
{ Harn . .	wenig	wenig	—
In Europa bei gemischter Kost { Kot . .	0,62	0,36	0,49
{ Harn . .	0,02	0,02	0,84

²⁾ Neubauer u. Vogel, Analyse des Harns, Wiesbaden 1898, S. 45.

³⁾ Zentralbl. f. d. mediz. Wissensch. 1890, 260.

⁴⁾ Lehrbuch d. physiol. u. pathol. Ch. 1889, 314.

⁵⁾ Unters. d. Harns, Leipzig 1908, S. 73.

⁶⁾ Traité des Urines, Paris 1907, S. 25.

⁷⁾ Renwall, Skand. Arch. f. Physiol. 16 [1905]; Gross, Bioch. Zbl. 4, 189 (Dissertation Freiburg 1905).

⁸⁾ Journal of biol. Chemistry 28, 237 [1916].

⁹⁾ Zbl. Agrikulturch. 1889, 601.

¹⁾ Archiv f. Hygiene 80, 261.

Über das Verhältnis von Magnesium : Calcium in städtischen Abwässern liegen zahlreiche Angaben vor. In diesen Abwässern spielt der natürliche Gehalt des ursprünglichen Wassers an Calcium und Magnesium eine um so größere Rolle, je geringer die Verunreinigung ist. Deshalb ist bei den nachstehenden Angaben auch der Gesamtstickstoffgehalt vermerkt.

Mit Anschluß der Spülabtritte, also mit Einschluß der menschlichen Auswurfstoffe.

	Ges.-N. mg im Liter	CaO mg im Liter	MgO mg im Liter	Mg:Ca
1. Danziger Kanalwasser ¹⁰⁾	65	111	14	0,106
2. Berliner " ¹¹⁾	109	108	21	0,164
3. Breslauer " ¹²⁾	92	82	21	0,218
4. Pariser " ¹³⁾	50	377	144	0,32
Odessa, Spüljauche der Stadt ¹⁴⁾ . . .	—	145	93	0,54

Eigene Untersuchungen.

Die Bestimmung des Calciums und Magnesiums erfolgte in der Asche des Trockenrückstandes. Die Phosphorsäuren wurden nach der Eisenchloridmethode entfernt, Eisen und Aluminium wie gewöhnlich durch Ammoniak in Gegenwart von Ammonchlorid. Calcium wurde in essigsaurer Lösung mittels Ammonoxalat gefällt, Magnesium in dem stark eingedampften Filtrat von der Kalkfällung.

Nr.	Datum, Bezeichnung und Herkunft	Aussehen und Geruch	Ca mg im l	Mg mg im l	Mg:Ca
1	12. 22 Abwasser aus d. 1 Faul- becken der Kläranlage in Wolfenbüttel	milchig- trübe, nach H ₂ S	134,0	20,2	0,15
2	" Abwasser aus einem Graben d. Rieselfelder der Stadt Braunschweig bei Steinhof	"	169,4	21,9	0,13
3	" Spüljauche einschl. der Abtritte aus ein. Hause in Calbecht	braun Bodensatz	153,6	18,1	0,12
4	1. 23 Jauche und Spüljauche aus Ölper	"	175,3	20,6	0,12
5	2. 23 Kaninchenjauche . . .	dunkel- braun, klar	94,8	44,6	0,47
6	" Kälberjauche	"	116,3	41,2	0,35
7	4. 23 Kälberjauche aus Kl.- Stöckbeim	Bodensatz	322,0	29,8	0,09
8	5. 23 Sammeljauche von Pfer- den, Kühen, Schweinen, einschl. der Abtritte aus Wahle	braun, Bo- densatz	91,9	17,8	0,19
9	" Dito v. „Langenkamp“ (Stadt Braunschweig) . .	"	108,7	26,9	0,25
10	" Dito aus Stöckbeim . .	"	102,3	25,3	0,25
11	6. 23 " " Gliesmarode . .	"	48,5	22,0	0,46
12	" " Wahle	"	57,0	25,2	0,44
13	" " Veltenhof	"	75,8	53,6	0,71
14	7. 23 " " Calbecht	"	159,0	21,4	0,13
15	" " Rühme	"	153,3	42,3	0,28
16	" " Calbecht	"	211,9	31,3	0,15
17	1. 24 " " Bienrode	"	114,3	31,1	0,27
18	" " Denstorf	"	71,5	22,0	0,31

Ergebnis.

Aus allen Untersuchungen, fremden wie eigenen geht hervor, daß die fraglichen menschlichen und tierischen

¹⁰⁾ Helm, Archiv der Pharmazie 207, 513.

¹¹⁾ Z. ang. Ch. 1889, 122; 1890, 379; 1892, 208.

¹²⁾ Jahresber. d. chem. Untersuchungsamtes der Stadt Breslau 1890—98.

¹³⁾ Muntz u. Lainé, C. r. 152, 1814 [1911].

¹⁴⁾ Landwirtschaftl. Versuchsstationen 55, 475 [1901].

Auswurfstoffe, insbesondere auch Harn und Jauche ein relativ hohes Verhältnis von Magnesium : Calcium aufweisen. Jedoch ist das Verhältnis bei Jauche keineswegs immer so hoch, wie es sein müßte, wenn es dem Verhältnis von Magnesium : Calcium im Futter entspräche: es kommen Werte vor, die auffallend niedrig sind. Der Magnesiumgehalt der Jauche und damit das Verhältnis Magnesium : Calcium kann dadurch vermindert sein, daß nach der Spaltung des Harnstoffes in Ammoniak und Kohlensäure ein großer Teil des Magnesiums sich als Ammonmagnesiumphosphat unlöslich abgeschieden hat.

Immerhin wurden Jauchen gefunden, die ein sehr hohes Verhältnis von Magnesium : Calcium aufwiesen, z. B. Nr. 13 aus Veltenhof mit dem Verhältnis Magnesium : Calcium 0,71, so daß der Zutritt derartiger Jauchen zum Grundwasser das Verhältnis von Magnesium : Calcium in diesem ganz wesentlich erhöhen kann, wenn es sich um Grundwasser in nicht dolomitischen Böden handelt. Diese theoretisch zu erwartende Möglichkeit kann somit den Untersuchungen zufolge auch praktisch durchaus in Betracht kommen.

Was die Abwässer anbelangt, so wiesen die Angaben der Literatur schon darauf hin, daß auch hier der fragliche Einfluß besteht. Mit Sicherheit läßt sich dieser Einfluß nur da feststellen, wo das Verhältnis Magnesium : Calcium in dem zugehörigen Leitungswasser bekannt ist. Danach läßt das im Dezember 1922 untersuchte Abwasser der Wolfenbüttler Kläranlage diesen Einfluß deutlich erkennen. Denn es weist das Verhältnis Magnesium : Calcium von 0,15 auf, während dasselbe Verhältnis im Wolfenbüttler Leitungswasser des Jahres 1923 den Höchstwert von nur 0,11 erreichte, im November und Dezember 1922 sogar nur 0,07 betrug. Der höchste Wert, den das Verhältnis Magnesium : Calcium im Wolfenbüttler Leitungswasser während der Jahre 1916 bis 1923 erreichte, betrug nur 0,13, bleibt also noch beträchtlich hinter dem Wert im Abwasser von 0,15 zurück.

Auch beim Abwasser der Stadt Braunschweig ist das Verhältnis Magnesium : Calcium mit 0,13 so hoch, daß es den höchsten Wert des Verhältnisses Magnesium : Calcium im Leitungswasser während der Jahre 1920 bis 1923, das ist 0,112, durchaus übersteigt. Dabei ist noch zu berücksichtigen, daß nur das Leitungswasser des Wasserwerkes Bienröderweg diesen relativ hohen Wert erreicht, während der entsprechende Höchstwert beim Leitungswasser aus dem Wasserwerke Rüningen sogar nur 0,09 beträgt.

[A. 209.]

Zur Wirkung der Waschmittel auf Baumwolle und Leinen.

Von Privatdozent Dr. OTTO DISCHENDORFER.

Aus der Lehrkanzel für Chemie der Nahrungs- und Genußmittel der Technischen Hochschule in Graz.

(Eingeg. 18./9. 1924.)

Die bleichende Wirkung der Waschmittel beruht auf der Überführung färbend wirkender organischer Stoffe in ungefärbte oder lösliche herauswaschbare Verbindungen. Den älteren Bleichmitteln (Chlor und seine Verbindungen, schweflige Säure und ihre Salze) erwuchs zuerst in den Bleichverfahren eine Konkurrenz, die auf der Sauerstoffabgabe von Wasserstoffsuperoxyd und dessen Alkalisalzen beruhen. Die bei Anwendung von Natriumstoffsuperoxyd auftretenden Schädigungen wurden zunächst auf das aus dem Natriumstoffsuperoxyd bei der Sauerstoffabgabe entstehende freie Alkali zurückgeführt. Man fügte daher den Waschpulvern zur Neutralisation des entstehenden Natriumhydroxyds Natriumbicarbonat oder