

selben Eigenschaften, wie sie Professor R. Schwarz<sup>20)</sup>, Freiburg, bei einer Form beobachtete, die bei der Hydrolyse von Siliciumfluorid bei 100° C. auftrat.

5. Durch Ammonsalze z. B. unter Bildung von Kochsalz und Ammoniak:

Die A. K. war 50%; die aus dem Filtrat gewonnene Kieselsäure erwies sich ebenfalls porös.

6. Durch Umsetzung mit Ammoniakkonzentrat mit Hilfe des darin enthaltenen Ammoncarbonats wurden ungünstige Ergebnisse unter den vorliegenden Bedingungen erzielt.

7. Durch Umsetzung mit Huminsäuren läßt sich die Abscheidung in ähnlicher Form erreichen wie mittels Phenolen.

8. Druckerhitzung von festem Wasserglas mit Wasser lieferte merkwürdigerweise einen z. T. gallertartigen Rückstand, der eine A. K. von 25%

<sup>20)</sup> R. Schwarz, Bd. 1920, S. 1.

aufwies. Wasserbehandlung in der Wärme, mit und ohne Gegenwart von Kohlensäure, änderte die Aktivität dieser kieselssäurereichen Substanz wenig.

Die Versuchsergebnisse lassen erkennen, daß, abgesehen von elektrolytischen Verfahren, unter Vermeidung großer Mengen Mineralsäuren die Herstellung brauchbarer Porenkiesel möglich ist.

In vielen deutschen Laboratorien wird über Kieselsäure gearbeitet und — geschwiegen. Dabei ist zu wünschen, daß die Beobachtungen über die Morphologie der Kieselsäure nicht nur in den Laboratoriumsakten der Industrie niedergelegt, sondern auch veröffentlicht werden.

Zu besonderem Danke bin ich für hilfreiche Unterstützung vorliegender Arbeiten Herrn Prof. H. Molisch, Wien (Pflanzenphysiologisches Institut), und Herrn Prof. E. Fromm, Wien (Institut für medizinische Chemie), verpflichtet. [A. 368.]

## Analytisch-technische Untersuchungen.

### Über die Bestimmung der Chlorzahl in Abwässern.

Von Dr. H. BACH und K. GLÄSER,  
Emschergenossenschaft, Essen.

(Eingeg. 7. Februar 1927.)

Vor einiger Zeit berichtete Dr. Keiser<sup>1)</sup> (Hygienisches Institut Hamburg) über „Vergleichende Untersuchungen über die Oxydierbarkeit des Wassers nach dem Verfahren von Kubel-Tiemann und die Bestimmung des Chlorbindungsvermögens“. Die Untersuchungen wurden durchgeführt, um Anhaltspunkte für Beurteilung des Einflusses der Rohwasserchlorung auf die Filtertätigkeit bei der Aufbereitung des Elbewassers zu Trinkwasser für die Stadt Hamburg zu gewinnen. Die „Chlorzahl“, d. i. das Bindungsvermögen des Wassers für freies Chlor, ausgedrückt in mg/l des so gebundenen Chlors, wurde nach der Vorschrift von Froboese<sup>2)</sup> bestimmt.

Die Untersuchungen Keisers führten u. a. zu dem Ergebnis, „daß für die Bestimmung der organischen Substanzen in Wässern, die frei sind von Eiweißzerfallprodukten, sowohl das Permanganatverfahren nach Kubel, wie auch die Bestimmung der Chlorzahl nach Froboese gleich gut verwendet werden können; dagegen kann der Gehalt an organischen Stoffen in Wässern, die durch Sielabflüsse und ähnliche Abgänge verunreinigt sind, nur durch die Ermittlung des Chlorbindungsvermögens genau erfaßt werden“<sup>3)</sup>.

Diese Schlußfolgerung Keisers ist naturgemäß nicht nur für die Prüfung von Flußwässern, sondern auch von städtischen Abwässern wichtig, da diese besonders reich sind an Eiweißzerfallprodukten. Es wurde daher alsbald nach Veröffentlichung der Keiserschen Arbeit, die Feststellung der Chlorzahl in den Abwässern, die in den Kläranlagen der Emschergenossenschaft behandelt werden, ins Auge gefaßt. Da es sich um mechanische Kläranlagen handelt, in denen die gelösten Bestandteile des Abwassers bei seinem verhältnismäßig kurzen Aufenthalt in den Absetzräumen keine Veränderung erleiden, so konnten sich die Chlorzahlbestimmungen auf die geklärten Abläufe der einzelnen Anlagen beschränken, da nur diese Klär-

produkte, nicht das rohe Abwasser, für die Vorflut von Belang sind.

Bei Inangriffnahme der Arbeit galt es zunächst, die Anwendung der Froboeseschen Vorschrift, die für Trink- und sonstige relativ reine Wässer gedacht war, für organisch stark verschmutzte Abwässer nachzuprüfen. Hierbei stießen wir auf allerlei Unzuträglichkeiten. So muß die von Froboese verwendete Javellesche Lauge (Kaliumhypochlorit), deren Herstellung zeitraubend und wegen des Chlorgeruches lästig ist, soll sie brauchbar sein, öfters bereitet werden. Die Javellesche Lauge zersetzt sich bekanntlich leicht unter Zerfall in Kaliumchlorid und Kaliumchlorat. Der Zerfall kann unter Umständen insbesondere bei Gegenwart organischer Stoffe spontan erfolgen<sup>4)</sup>. Wenn nun Abwasser mit Javellescher Lauge nach der Froboeseschen Vorschrift 10 Minuten gekocht wird, so kann unter Umständen das gesamte anwesende Hypochlorit in Chlorid und Chlorat umgesetzt werden, da schon beim Kochen mit destilliertem Wasser die Umsetzung teilweise erfolgt. Durch die Anwesenheit von Chlorid wird aber im Zuge der weiteren Ausführung der Vorschrift Chlorverbrauch vorgetäuscht, indem beim Zusatz von Salzsäure wohl aus dem Chlorat, nicht aber aus dem Chlorid Chlor freigemacht wird. Der so entstehende Fehler kann bei Abwässern sehr groß sein und darf daher nicht vernachlässigt werden.

Es wurde daher als Quelle des freien Chlors statt der Javelleschen Lauge das als „Chloramin Heyden“, auch „Mianin-Fahlberg“, „Aktivin“<sup>5)</sup> bekannte Präparat ge-

<sup>4)</sup> So wurde in unserem Laboratorium eine verschlossene Flasche mit Kaliumhypochlorit, trotzdem sie unter Lichtabschluß stand, durch explosive Zersetzung des Inhaltes zertrümmert, wobei in dem ausgeflossenen Inhalt kein Hypochlorit mehr, vielmehr nur Chlorid und Chlorat nachgewiesen werden konnten.

<sup>5)</sup> Vgl. Feibelmann: „Aktivin, eine neue Form des aktiven Chlors“, Chem. Ztg. 1924, S. 297 ff., und „Aktivin als Grundlage für die Herstellung von bleichenden Waschmitteln“, Chem. Ztg. 1924, S. 685 ff. Noll: „Chloramin als Jodersatz in der analytischen Chemie, Chem. Ztg. 1924, S. 845.

<sup>1)</sup> Gas- u. Wasserfach 69, 41 ff. u. 65 ff. [1926].

<sup>2)</sup> Arb. Reichsgesundh.-Amt 52, 212 [1920].

<sup>3)</sup> a. a. O. S. 69.

wählt, das sich wie ein organisches Hypochlorid verhält, jedoch den Vorzug hat, im Wasser gelöst beim Kochen kein Clorat zu bilden. Mit destilliertem Wasser beliebig lange erhitzt, bleibt es unverändert, während beim Erhitzen mit Alkalien eine, wenn auch geringfügige so doch deutliche Chlor-Abspaltung stattfindet.

Das Molekulargewicht des „Chloramins“ berechnet sich zu 282. Bei Gegenwart oxydationsfähiger Stoffe wird, völlig analog wie bei Hypochloriten, als Reaktion des „aktiven Chlors“ Sauerstoff abgespalten<sup>6)</sup>. Nach vollendeter Reaktion wird aus dem unzersetzt verbliebenen Teil des „Chloramins“ durch Ansäuern das Chlor freigemacht. Dieses verdrängt aus Jodkalium Jod, das nun in üblicher Weise mit Natriumthiosulfat titriert wird.

Das Äquivalentgewicht des „Chloramins“ beträgt demnach die Hälfte des Molekulargewichtes, d. i. 141. Die Herstellung einer  $\frac{1}{10}$  norm. Lösung „aktiven Chlors“ aus „Chloramin Heyden“ gestaltet sich sehr einfach. Rund 15 g des Präparates werden in destilliertem Wasser gelöst und im Meßkolben zu 1 Liter verdünnt. Die Lösung ist dann noch etwas zu stark, ihr genauer Titer wird in bekannter Weise mit  $\frac{1}{10}$  norm. Natriumthiosulfatlösung und Jodkalium ermittelt. In dunkler Flasche aufbewahrt, verändert sich die Chloramin-Heyden-Lösung praktisch kaum. Am 28. Januar 1926 wurde eine solche Lösung frisch bereitet und ihr Gehalt an aktivem Chlor zu 3,78 mg/cm<sup>3</sup> ermittelt. Nach fast sieben Wochen (am 16. März) wurden noch 3,75 mg/cm<sup>3</sup> Cl festgestellt.

Die Bestimmung der „Chlorzahl“ des Abwassers gestaltet sich bei Anwendung von „Chloramin“ unter Anlehnung an die von Froboese vorgeschlagene Einwirkungsdauer wie folgt:

100 cm<sup>3</sup> des — filtrierten — Abwassers (bzw. falls wegen zu starker Konzentration weniger angewandt werden muß, die betreffende Menge mit destilliertem Wasser auf 100 cm<sup>3</sup> verdünnt) werden im Erlenmeyerkolben von ca. 400 cm<sup>3</sup> Inhalt mit 5 cm<sup>3</sup> 10 %iger Natronlauge versetzt. Dieser Zusatz hat den Zweck, die bei der Oxydation der organischen Stoffe entstehende Kohlensäure zu binden, damit sie kein Chlor aus dem Chloramin abspaltet. Andererseits geht aber ein geringfügiger Chlorbetrag, wie oben erwähnt, durch Kochen des Chloramins mit Alkalien verloren, was die Notwendigkeit eines „blinden Versuches“ bedingt. Sodann fügt man 20 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  norm. Chloraminlösung zu, hängt in den Hals des Kolbens eine Kühlbirne ein (einen kleinen Trichter, dessen Hals unten zugeschmolzen und zu einer Kugel aufgeblasen ist; mit Wasser

<sup>6)</sup> Feibelmann a. a. O.

### Nachtrag

Nachdem die Korrektur meiner Mitteilung (Ztschr. angew. Chem. 40, 967 [1927]) bereits im Druck war, übersandte mir Herr Prof. Dr. Hold e zur Durchsicht eine in Vergessenheit geratene Berliner Dissertation (1887) von Jul. Juttke „Über die Bindung des Kristallwassers in einigen Alaunen“. Wegen der Wichtigkeit der Daten dieser Dissertation für die Theorie der Kristallohydrate und deren Geschichte, halte ich es für notwendig, hierdurch die Fachgenossen auf diese Arbeit aufmerksam zu machen. Prof. M. A. Rakusin, Moskau.

gefüllt wirkt die Vorrichtung als Rückflußkühler) und erhitzt auf einem Drahtnetz so, daß die Flüssigkeit nach 5 bis 5½ Minuten zu sieden beginnt. Sie wird nun weitere 10 Minuten in gelindem Sieden erhalten und der Kolben genau 15 Minuten nach Beginn des Erwärmens vom Drahtnetz genommen. Man setzt sofort 2 cm<sup>3</sup> einer 10 %igen Jodkaliumlösung hinzu und kühlt den Kolben in kaltem Wasser völlig ab. Nun fügt man 10 cm<sup>3</sup> Salzsäure (spez. Gew. 1,15) zu, hängt die Kühlbirne abermals ein (oder deckt sonstige die Oeffnung des Kolbens zu) und läßt etwa 10 Minuten stehen. Schließlich fügt man etwas Jodzinkstärkelösung hinzu und titriert in bekannter Weise bis zum Verschwinden der Blaufärbung mit  $\frac{1}{10}$  norm. Natriumthiosulfatlösung.

Zur Korrektur des Ergebnisses ist ein blinder Versuch mit destilliertem Wasser erforderlich.

100 cm<sup>3</sup> dest. Wassers werden mit 5 cm<sup>3</sup> der 10 %igen Natronlauge und rund 20 cm<sup>3</sup> der  $\frac{1}{10}$  norm. Chloraminlösung versetzt und im übrigen wie oben beschrieben behandelt und mit  $\frac{1}{10}$  norm. Natriumthiosulfatlösung titriert.

Vergleichende Bestimmungen des Kaliumpermanganatverbrauches nach Kubel-Tiemann, des biochemischen Sauerstoffbedarfes<sup>7)</sup> und der Chlorzahl in geklärten Abläufen einer Reihe von Kläranlagen (Emscherbrunnen) haben keine allgemeine Parallelität zwischen den dreierlei Befundzahlen ergeben. Diese Bestimmungen erfassen, wenngleich bei allen dreien es sich im wesentlichen um Reaktion des gelösten organischen Anteiles des Abwassers handelt, offenbar in verschiedenem Maße bzw. verschiedene Anteile der organischen Substanz. Soweit es sich um das Chlorbindungsvermögen handelt, bewegen sich bei den untersuchten Abwässern, die lediglich eine mechanische Reinigung durchgemacht haben, die Chlorzahlen in den Grenzen von rund 50 bis 150 mg/l. Nur ausnahmsweise wurde ein erheblich höherer Wert erreicht.

Die Bestimmung der Chlorzahl kann neben den Methoden, die schon dem Analytiker zu Verfügung stehen, einen weiteren Anhaltspunkt für den Abbauzustand der organischen Stoffe in den verschiedenen Reinigungsstufen des Abwassers liefern. [A. 16.]

<sup>7)</sup> Bach: „Der biochemische Sauerstoffbedarf von Wasser und Abwasser und seine Bestimmung“. Gesundheitsing. 1924, S. 393.

### Berichtigung.

Die in Anmerkung 10, S. 1026, meiner Arbeit: „Das Verhältnis der klassischen Stereochemie zu den neueren Arbeiten K. Weißenbergs“ (40, 1023 [1927]) wiedergegebenen Anschauungen stammen von D. V o r l ä n d e r (Chemische Kristallographie der Flüssigkeiten, Leipzig 1924). Sie werden von R. F. H e r z f e l d, Handbuch der Physik 22 (nicht 23), S. 434, annähernd in demselben Sinne wie von mir als Stütze der klassischen Vorstellungen über den Molekelbau herangezogen.

M. v. Stackelberg, Bonn.

## Patentberichte über chemisch-technische Apparate.

### I. Wärme- und Kraftwirtschaft.

#### 2. Koks, Leucht- und Kraftgas, Teer, Nebenprodukte, Acetylen.

Stettiner Chamotte-Fabrik A.-G., vorm. Didier, Berlin-Wilmersdorf. Liegende Retorte oder Kammer für Öfen zur Erzeugung von Gas und Koks, dad. gek., daß die Retortendecke im Querschnitt die Form eines Bogens hat und der Boden nach unten verlängert ist, wobei der Abstand der Wandung des Bodens von der durch den Scheitel des Bogens gehenden Senkrechtebene das Maß seines Stiches nicht übersteigt. — Die

Retorte hat dieselbe Ausstehzeit, wie wenn sie einen nur elliptischen Querschnitt hätte; dabei ist aber ihr Fassungsvermögen vergrößert, ohne daß ein ungarer Kern der Retorteneinfüllung zurückbleibt. Weitere Anspr. und Zeichn. (D. R. P. 448 143, Kl. 26 a, Gr. 7, vom 9. 2. 1926, ausg. 13. 8. 1927.) on.

Thomas Francis Canning of Sunray und Richard George Clark of Manaton, Southend-on-Sea (Essex, England). Lade- und Entladevorrichtung für Gasretorten u. dgl., bei der eine Gelenkstange zusammen mit einer endlosen, mit Mitnehmern