

grünen oder blauen Farbreaktion zu rechnen, wenn nämlich bei der Umlagerung Ring III unverändert blieb. Bei der Prüfung des (dreimal umkristallisierten)  $\beta$ -Isodioxims mit  $HNO_3$ , ließ sich nun eine allmählich entstehende Grünfärbung unzweideutig feststellen, sie war aber im Vergleich mit der Reaktion anderer Stoffe mit 12-Stellung einer Oximgruppe nicht sehr stark, dagegen spaltete das Umlagerungsprodukt beim Kochen mit Salzsäure in erheblichem Umfang Hydroxylamin ab (Prüfung mit Fehling'scher Lösung). Wir möchten deshalb annehmen, daß das  $\beta$ -Diketocholansäure-iso-dioxim aus einem Oximlactam mit Lactamring II und Ketoximring III besteht. Allem Anschein nach ist also auch hier Ketoximring III nicht umgelagert worden.

Pseudodesoxybiliansäure ( $\beta$ -Desoxybiliansäure,  $\beta$ -Cholanontrisäure, alte Bezeichnung: „Pseudocholansäure“) entsteht bei der Oxydation der  $\beta$ -Diketocholansäure mit Kaliumpermanganat und ist zuerst von W. Borsche und E. Rosenkranz<sup>18)</sup> beschrieben, später von H. Wieckhorst<sup>19)</sup> näher untersucht worden. H. Wieland, E. Honold und J. Pascual-Vila<sup>20)</sup> erhielten Pseudodesoxybiliansäure aus der von ihnen dargestellten Iso-desoxycholsäure (7,12-Dioxycholansäure) über  $\beta$ -Diketocholansäure. Oxim und Isoxim der Pseudosäure wurden von H. Wieckhorst bereitet. Pseudodesoxybiliansäure ist eine Ketotricarbonsäure, Borsche und Wieckhorst nehmen an, daß bei ihrer Entstehung Ring II der  $\beta$ -Diketocholansäure unter Bildung von zwei Carboxylgruppen gesprengt wurde, weil die Pseudosäure bei der Brenzreaktion ein inneres Anhydrid liefert, zwei COOH-Gruppen also in 1,4- oder 1,5-Stellung zueinander besitzen muß. Wieland und Mitarbeiter haben sich dieser Ansicht angeschlossen. — Man könnte sich aber auch vorstellen, daß bei der Oxydation der  $\beta$ -Diketocholansäure nicht Ring II, sondern Ring III geöffnet wird, eine Annahme, für die sich gewisse Wahrscheinlichkeitsgründe anführen lassen: Ketoring II ist im allgemeinen gegen Oxydationsmittel ziemlich resistent; Pseudodesoxybiliansäure ist einheitlich, bei Aufspaltung von Ring II sollte man zwei isomere Oxydationsprodukte erwarten, worauf bereits Wieckhorst hingewiesen hat (vgl. oben Aufspaltung von Ring I); Pseudodesoxybiliansäure-oxim scheint sich nach Wieckhorsts Angaben glatt umlagern zu lassen, Ketoximring III lagert sich aber in anderen Fällen im Gegensatz zu den Ringen I

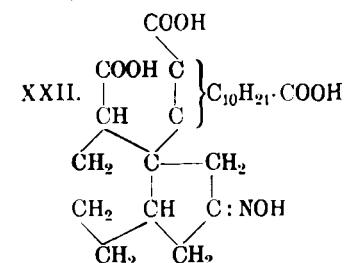
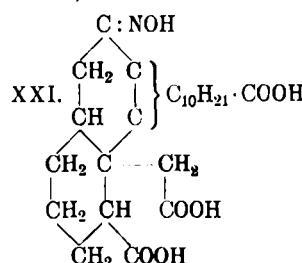
<sup>18)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 52, 342 [1919].

<sup>19)</sup> Diss., Göttingen, 1921. — Vgl. auch W. Borsche, Nachr. d. Gesellsch. d. Wissenschaften zu Göttingen 1920, S. 1—7.

<sup>20)</sup> Ztschr. physiol. Chem. 130, 326 [1923].

und II nicht um. Nimmt man an, daß in der Pseudodesoxybiliansäure Ring III aufgespalten ist, dann müßte dieser Ring 4 oder 5 Glieder haben oder die Blancksche Zersetzungsrregel der Dicarbonsäuren eine Ausnahme erleiden, indem bei der Brenzreaktion statt des zu erwartenden fünfgliedrigen Ketoringes ein sieben-gliedriges Säureanhydrid sich bildete. Die Gliederzahl 4 für Ring III ist nun ausgeschlossen, ein Fünfring aber in Berücksichtigung des gesamten bisher vorliegenden Tatsachenmaterials ganz unwahrscheinlich. Dagegen ist es immerhin möglich, daß die Blancksche Regel im Falle der Pseudosäure versagt, wie denn bereits früher einmal, auf dem Gebiete des den Gallensäuren nahe verwandten Cholesterins, von A. Windaus, A. Rosenbach und Th. Riemann<sup>21)</sup> eine Ausnahme von dieser Regel festgestellt wurde.

Für das Oxim der Pseudodesoxybiliansäure kann man somit zwei mögliche Formeln aufstellen (XXI und XXII). Zu XXI ist zu bemerken, daß die Stellung der



einen der beiden aus Ring II hervorgehenden Carboxylgruppen willkürlich angenommen ist. Mit Hilfe der Salpetersäurereaktion ließ sich unter Umständen eine Stütze für die eine oder andere Formel beibringen. Die Prüfung ergab Hellgelbfärbung mit schwach grünem Farbton. Wenn wir berücksichtigen, daß auch Desoxybiliansäure-oxim, das die NOH-Gruppe in Stellung 7 besitzt, mit  $HNO_3$  sich gelb färbt, daß aber auch hier ein grüner Farbton von ungefähr der gleichen Stärke wie bei der Pseudoverbindung erkennbar ist, wenn wir weiter in Betracht ziehen, daß alle bisher geprüften Stoffe, die mit Sicherheit eine Oximgruppe an C<sup>12</sup> enthalten, mit Salpetersäure eine ausgesprochene Grün- oder Blaufärbung liefern, möchten wir für das Pseudodesoxybiliansäure-oxim Formel XXII annehmen. In dieser Annahme bestärkt uns besonders der vorhin schon erwähnte Umstand, daß sich in anderen Fällen eine Umlagerung des Ketoximringes III unter den üblichen Bedingungen anscheinend nicht erreichen läßt.

[A. 209.]

<sup>21)</sup> Ztschr. physiol. Chem. 130, 113 [1923].

## Zur Technik des Belebtschlamm-Verfahrens.

Von Dr. A. KUFFERATH, Berlin.

(Eingeg. 24. November 1928.)

In den letzten Jahren hat das Belebtschlamm-Verfahren erhebliche Fortschritte gemacht, so daß es immer in Betracht gezogen werden wird, wenn es gilt, große Abwassermengen, besonders diejenigen großer Städte, zu beseitigen, zumal es nicht an bestimmte Vorbedingungen gebunden ist. Das Verfahren ahmt die Selbstreinigung der Flüsse nach; die fäulnisfähigen Stoffe des Abwassers werden durch die Tätigkeit aerober Mikroorganismen in belebte organische Substanz umgewandelt, wobei sich ein rasch absetzender Schlamm, eben der Belebtschlamm, bildet, auf dessen feinen Flocken die Mikroorganismen haften. Da der biologische Sauerstoffbedarf nicht langsam wie bei Flüssen nur aus der an der Oberfläche absorbierten Luft gedeckt wird, sondern durch

Einblasen von Druckluft in feiner Verteilung, vollzieht sich der ganze Reinigungsprozeß sehr schnell. Bekanntlich ist das Rieselfeld-Verfahren überall dort nicht anwendbar, wo der Bodenpreis hoch und die Bodenbeschaffenheit ungünstig ist. Selbst bei sehr leichten und sandigen Böden verlangt der Rieselfeldbetrieb eine sorgfältige Vorbereitung und Überwachung; hierzu gehört eine nicht billige Drainage mit Rohren von etwa 60 mm lichter Weite, die wenigstens 1 m unter der Oberfläche verlegt werden müssen, um ein genügendes Bodenfilter zu sichern; ferner bedarf das Rieselfeld fast stets einer Vordüngung mit 5—6 t Kalk, oft auch einer Zugabe von Phosphorsäure und Kali, da die Abwässer zwar relativ reich an Stickstoff sind, der den Pflanzen-

wuchs kräftig treibt, aber meist zu arm an Calcium-, Phosphor- und Kaliumverbindungen, um gesunde landwirtschaftliche Produkte zu erzeugen. Fehler in der Pflege des Rieselfeldes rächen sich durch Geruchsbelästigung, Insektenplage und geringwertige Ausbeute an Gras, Gemüsen und Obst. Da die dem Felde zu gewährenden Ruhepausen zwischen den Bewässerungen mindestens viermal so groß sein müssen wie die Berieselungen selbst, da ferner bei der Ernte oft einige Zeit eine Berieselung nicht durchzuführen ist, und da endlich bei Regen bei allen Anlagen, denen Abwasser und Regenwasser gemeinsam zufließt (Mischsystem), das Feld nicht überlastet werden kann, so ist der erforderliche Flächenraum sehr bedeutend und in der Nähe der Großstädte infolge der hohen Bodenpreise kaum zu erhalten. Die Anlage von Rieselfeldern in größerer Entfernung von der Peripherie großer Gemeinwesen ermöglicht zwar oft geringere Bodenpreise, bedingt aber ein zu kostspieliges, ausgedehntes Leitungsnetz. Ebenso ungünstig liegen die Verhältnisse bei der Bodenfiltration, die zwar mit geringerer Fläche auskommt, dafür aber gut durchlässige, leichte Böden verlangt und keine landwirtschaftlichen Erzeugnisse liefert (Celle bei Hannover). Während das Belebtschlamm-Verfahren bei guter Raumausnutzung pro Hektar etwa 50 000 cbm Abwasser täglich verarbeiten kann, bewältigt 1 ha Rieselfeld nur etwa 60—100 cbm. Das Fischteich-Verfahren von Hofer ist nur dort anwendbar, wo günstige Bodenverhältnisse vorhanden sind, wo die Abwässer mit der genügenden Menge Frischwasser, etwa der 3—4fachen, verdünnt werden können und frei sind von solchen Industrieabflüssen, die schädliche Stoffe, z. B. Phenole, enthalten, da die Fische selbst bei großer Verdünnung dergestalter Wässer Phenolgeschmack annehmen und ungenießbar werden. (Fischteiche sind angelegt in München, Straßburg, Amberg u. a. O.) Nur das Belebtschlamm-Verfahren vermag viele dieser schädlichen Stoffe und gerade die Phenole aus Kokerei-Abwässern mittels der nach und nach daran gewöhnten Mikroorganismen sehr weitgehend zu Kohlensäure und Wasser abzubauen, ein Verfahren, das von Fowler entdeckt und in den Einscherfiltern von Bach, Essen, mit bestem Erfolg ausgebaut und in die Praxis eingeführt wurde.

Ein nicht zu unterschätzender Vorteil des Belebtschlamm-Verfahrens ist der, daß die Reinigung des Abwassers sowohl bis zur vollkommenen Befreiung von fäulnisfähiger organischer Substanz getrieben, aber auch je nach den örtlichen Verhältnissen nur so weit durchgeführt werden kann, daß der Selbstreinigung des Flusses, der die Abwässer aufzunehmen hat, noch ein tragbarer Anteil zugeführt wird. So kann man oft ein Abwasser, das vor der Reinigung etwa 600 mg Permanganat pro Liter verbraucht, dann schon dem Vorfluter zuleiten, wenn der Permanganatverbrauch noch 60—120 mg/l beträgt.

Es hat sich gezeigt, daß durch verschiedene geschickte Maßnahmen die Betriebskosten, die oft dem Belebtschlamm-Verfahren als zu hoch entgegengehalten werden, stark vermindert werden können. Nach Entfernung der grössten Verunreinigungen mit Hilfe der Siebscheibe nach Rienisch-Wurl oder der Spülseife der Dorr-Ges., New York, läßt man die feineren Schwebestoffe zusammen mit dem Überschusschlamm im Faulraum ausfaulen und gewinnt dabei ein Gas von etwa folgender Zusammensetzung: 80% Methan, 15% Kohlendioxyd, 5% Stickstoff, ganz unbedeutende Mengen Schwefelwasserstoff und Spuren Wasserstoff, ein Gemisch, das bei 7000—8000 W.E. bestem städtischen

Leuchtgas nicht nachsteht, so daß es ohne weiteres zum Betrieb der Motoren verwendet werden kann, deren Kühlwasser erhebliche Wärmemengen an den Faulraum abgeben kann, so daß das Temperatuoptimum der Methangärung gesichert ist. Man kann annehmen, daß etwa 1000 cbm Abwasser von 6000 Einwohnern einer Stadt zu reinigen sind; diese 1000 cbm erfordern einen Kraftaufwand von 140—170 PS/h täglich, liefern aber etwa 72 cbm methanhaltiges Gas entsprechend 200 PS/h.

Der ausgefaulte Schlamm hat zwar einen gewissen Prozentsatz Stickstoff eingebüßt, ist aber dafür leicht zu trocknen, da er keine schleimigen und kolloiden Stoffe mehr enthält, und ist gut in der Landwirtschaft zu verarbeiten. Im Vergleich zu altem Stalldünger enthält er:

|                                      | Ausgefaulter Schlamm | Stalldünger |
|--------------------------------------|----------------------|-------------|
| Wasser . . . . .                     | 63,0 %               | 79,0 %      |
| Stickstoff . . . . .                 | 0,77%                | 0,58%       |
| Phosphorsäure ( $P_2O_5$ ) . . . . . | 0,28%                | 0,30%       |

Die vollkommene Trocknung des Schlammes zu streufähigem Dünger, wie sie in überaus kostspieligen Anlagen in Milwaukee, U. S. A., durchgeführt wird, bietet in Deutschland keinen Vorteil, da nur steriler, d. h. von Bodenbakterien freier Dünger von etwa M. 3,— pro 100 kg erzeugt wird. Die vorstehende Methode von Imhoff ist unbedingt vorzuziehen. Wichtig ist die richtige Belüftung, die reichlich den biologischen Sauerstoffbedarf des Belebtschlammes zu decken hat und dabei eine gute Luftausbeute gewährleistet. Während man im Auslande, z. B. in England, als Belüfterfläche meist etwa ein Sechstel der Bodenfläche des Belebungsbeckens genommen hat, konnte man in Deutschland auf 6% heruntergehen. Die Belüftung wird durch ein unter der Oberfläche liegendes Paddel-Rührwerk unterstützt, dessen Umfangsgeschwindigkeit so geregelt ist, daß sie 1 m/sec. nicht überschreitet, um den Belebtschlamm nicht in zu feine Flocken zu zerschlagen, ihn aber auch nicht absitzen zu lassen, und dessen Drehrichtung der an der Längsseite des Beckens am Boden zugeführten Luft entgegengerichtet ist, um letztere lange im Wasser festzuhalten. Jedes Liter Wasser hat bei einer Beckenlänge von 50 m zwangsläufig einen Weg von etwa 15—16 Kilometer zurückzulegen, wobei natürlich auch erhebliche Belüftung an der Oberfläche stattfindet. So ist man heute zu einer Luftausbeute von 25% gelangt gegen nur 5% beim Becken von Hurd. Den Schlammgehalt im Becken hält man meist auf 7% und führt den Überschuß dem Faulraum zu, um zu verhindern, daß Luftausbeute und Schlammqualität sinken, wie es bei nennenswert höherem Schlammgehalt der Fall ist.

Von Bedeutung ist die richtige Wahl der Werkstoffe. Für die Böden und Wände der Belebungsbecken kommt Eisenbeton mit Schutzschicht in Frage, eventuell auch Klinkermaterial. Für die Belüftungskästen, die Zuführungsrohre der Druckluft und die Rührer hat sich verzinktes Eisen mit aufgespritztem Inertolüberzug bewährt. Die Verteilung der Luft in feinen Blasen erfordert poröse Filterplatten von besonderen Eigenschaften; die Brandplatten der Schumacherschen Fabrik, Stuttgart, haben sich als bestgeeignet erwiesen. Diese, nach einem patentierten Verfahren hergestellten Filtersteine zeigen, da sie nicht auf keramischem Wege, also bei hoher Temperatur gebrannt sind, wobei durch unvermeidliche lokale Sinterungen stets Ungleichmäßigkeiten im Porenvolume und in der Porenweite auftreten, eine absolute Gleichmäßigkeit der Luftverteilung, und es wurde ermittelt, daß die Porosität Nr. 60 mit einer Porenweite von 0,0924 mm oder aber eine etwa 2 mm dicke Schicht der Porosität

Nr. 40 (Porenweite 0,0616 mm), aufgelagert und fest verbunden mit einer Platte der Porosität Nr. 100 (Porenweite 0,1547 mm), das Optimum der Luftmenge in feinster Verteilung bei geringstem Überdruck durchzublasen gestattet. So lassen 100 qcm einer homogenen Platte, Porosität 60, bei einem Überdruck von 25 cm Wassersäule pro Minute etwa 24 l Luft durch, eine doppeltporöse Platte 40/100 ebensoviel Luft bei 35 cm Wassersäule Überdruck<sup>1</sup>). Die durch Gebläsemaschinen, nicht durch Kompressoren, da zu teuer, erzeugte Druckluft wird vor dem Einblasen unter die porösen Platten entstaubt und entölt. (Die Stadt Essen verwendet das Delbag-Filter zu diesem Zweck, ölberieselte Raschig-Ringe in Türmen.)

Die günstigste Wasserstoffionen-Konzentration des zu verarbeitenden Abwassers scheint bei pH = 7,2 zu liegen. Bei der Einarbeitung der Anlage hat sich in den ersten Tagen ein sehr kleiner Zusatz von Eisenvitriol oder Eisenchlorid als günstig erwiesen; die kleinen Eisenmengen dürften beim Belebtschlamm eine gewisse

<sup>1)</sup> Vgl. betr. Brandolfilter die Abhandlung: W. Stollenwerk, Neues über Filtration, Nr. 7 dieser Zeitschrift vom 17. 2. 1927, S. 203 ff.

wichtige Rolle spielen, ähnlich wie beim Hämoglobin des Blutes.

Sehr wechselnd sind die Abwassermengen, die in verschiedenen Städten pro Kopf und Tag zu beseitigen sind, meist infolge der sehr verschiedenen Zuflüsse aus ortsansässiger Industrie. Durchschnittlich ist mit 100 bis 350 l/Kopf/Tag zu rechnen, Essen hat etwa 600 l, München sogar 640 l zu bewältigen. Berlin hat etwa 160 l/Kopf/Tag zu reinigen (Bevölkerung über 4 Millionen), entsprechend einer Menge von etwa 650 000 cbm, wozu nur 11 000 ha Rieselfelder zur Verfügung stehen, die bei steigender Bevölkerungsziffer bald immer weniger genügen und daher großer Ergänzung bedürfen werden. Aus den oben erörterten Gründen ist (besonders wegen der Bodenpreise) eine ausreichende Vergrößerung nicht denkbar, und das Belebtschlamm-Verfahren ist aus hygienischen und wirtschaftlichen Gründen von größtem Interesse. Durch die langjährige Pionierarbeit der Emschergenossenschaft und des Ruhrverbands wurde das schöne Verfahren zu seiner heutigen Vollkommenheit entwickelt; bis in kleinste Einzelheiten gut durchgearbeitete wissenschaftliche Betriebskontrolle sichert ihm einen tadellosen und störungsfreien Betrieb.

[A. 221.]

## Die Chemie der hochmolekularen organischen Stoffe im Sinne der Kekuléschen Strukturlehre.

Von Prof. Dr. H. STAUDINGER, Freiburg i. B.

### II. Teil. Theoretische Ergebnisse\*).

(Eingeg. 15. Okt. 1928)

#### I. Beweise für die Konstitution der Hochpolymeren.

##### 1. Aus der Flüchtigkeit.

Man hatte früher angenommen, daß Stoffe wie Kautschuk, Cellulose, Eiweiß hochmolekular seien, weil analog gebaute Verbindungen mit bekanntem kleinen Molekulargewicht flüchtig sind und weil man allgemein die Erfahrung machte, daß mit steigendem Molekulargewicht die Flüchtigkeit abnahm. Dieser Schluß verlor an Beweiskraft, als man auch in der organischen Chemie Molekülverbindungen kennenlernte; so konnte die Ansicht begründet werden, daß relativ kleine Moleküle durch Nebenvalenzen gebunden eine abnormal geringe Flüchtigkeit zeigten. K. H. Meyer zeigt nun, daß die Verdampfungswärme, die mit der Flüchtigkeit im Zusammenhang steht, sich bei einfachen Hauptvalenzverbindungen aus Konstanten berechnen lässt und schließt daraus, daß die Annahme kleiner Struktureinheiten als Bausteine hochpolymerer Stoffe ausgeschlossen sei, da deren Verdampfungswärme mit der Berechnung nicht übereinstimme. Da seine Berechnungen aber nur für Hauptvalenzverbindungen gelten, die Verdampfungswärmen für Nebenvalenzverbindungen aber nicht bekannt sind, so ist seine Schlussfolgerung nicht beweisend. Gegen die Vorstellung Bergmanns kann man, wie ich es früher tat<sup>1</sup>), allgemein einwenden, daß ein Vergleich eines heteropolaren Komplexsalzes wie des Kaliumplatinchlorids mit homöopolaren organischen Verbindungen nicht richtig ist. Beide haben ein verschiedenes Bauprinzip, nur bei ersterem sind die Ionengitterkräfte so stark, daß dadurch die geringe Flüchtigkeit des Salzes erklärt wird. Bei homöopolaren Verbindungen sind dagegen Gitterkräfte von diesem Betrag auch bei Nebenvalenzverbindungen nicht wahrscheinlich.

<sup>1)</sup> Teil I in Nr. 2, S. 37, dieser Zeitschrift.

<sup>1)</sup> Ztschr. physikal. Chem. 126, 426 [1927].

Widerlegt wird die Bergmannsche Ansicht endgültig, wie ich im ersten Teil der Abhandlung ausführte, wenn neben dem hochpolymeren, nicht flüchtigen Stoff auch der niedermolekulare bekannt ist, und dieser leicht flüchtig ist.

##### 2. Aus der Löslichkeit.

Hochpolymere zeigen besondere Löslichkeitsverhältnisse. Sie sind entweder unlöslich oder kolloidlöslich, während analog gebaute niedermolekulare Verbindungen normale Löslichkeit zeigen. Für dies anormale Verhalten wollte man auch hier starke Gitterkräfte kleiner Bausteine verantwortlich machen und verglich kolloidlösliche Hochpolymere z. B. mit den Seifen. Dies ist unzulässig, da bei diesen Stoffen elektrische Ladungen zur Bildung des Kolloidteilchens führen, während Hochpolymere, wie z. B. Kautschuk, homöopolare Verbindungen sind. Darauf wurde die von mir vorgeschlagene Einteilung der organischen Kolloide<sup>2)</sup> gegründet: in Assoziationskolloide, bei denen zahlreiche kleine Moleküle das Kolloidteilchen aufbauen und zu denen z. B. die Seifen gehören, und in Eukolloide, bei denen das Kolloidteilchen mit dem Molekül identisch ist, wie bei dem Kautschuk.

##### 3. Beweise aus chemischen Reaktionen.

Der beste Einblick in Bau und Molekülgröße von Hochpolymeren ergibt sich aus chemischen Untersuchungen. Man spaltet sie z. B. in Verbindungen, deren Molekulargewicht und Konstitution aufgeklärt werden kann, resp. man baut sie aus solchen auf. Weiter vergleicht man ihre physikalischen Eigenschaften mit solchen bekannter Verbindungen ähnlicher Konstitution. Endlich kann man eine charakteristische Gruppe des Moleküls quantitativ bestimmen und so auf seine Mindest-

<sup>2)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 3019 [1926].