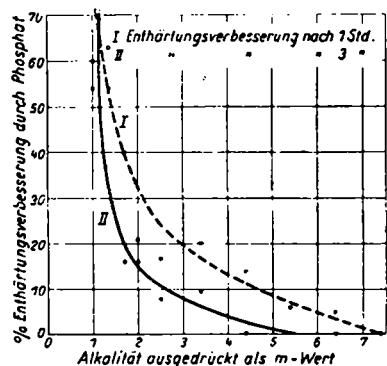


suchen nach ein- bis dreistündiger Phosphateinwirkung jeweils festgestellten Resthärte-Verminderungen sind nachstehend in einem Diagramm vereinigt.



Wir führten nun zur Angleichung an die tatsächlichen Verhältnisse der Wasserreinigung eine Reihe von Versuchen mit fließendem Wasser aus. Hierbei wurde Rohwasser von im Mittel $9,5^\circ$ Härte auf 90° vorgewärmt und durch eine Reihe von hintereinander geschalteten Bechergläsern geleitet. Im ersten Becherglas wurden wechselnde Mengen Na_2O Natronlauge, im dritten Becherglas nach vierstündiger Reaktionsdauer Phosphat bzw. Phosphorsäure, entsprechend der vorhandenen Resthärte, zugesetzt. Nach zweistündiger Reaktion wurde das enthärtete Wasser durch Kies filtriert. Jeder Versuch dauerte 30 h.

Die Versuche zeigten, daß das Phosphat bzw. Phosphorsäure die Resthärte unter den durch Alkali allein erzielten Wert herabdrückt. Die prozentuale Verbesserung fällt (steigt) jedoch, ebenso wie bei den Versuchen mit stehendem Wasser, mit zunehmenden (abnehmenden) Alkaliüberschüssen. Daher ist auch die prozentuale, verbesserte Wirkung der Phosphorsäure größer als die des Trinatriumphosphates. Während aber bei den Versuchen mit niedriger Alkalität das Trinatriumphosphat eine um 20% niedrigere Resthärte als freie Phosphorsäure hervorruft, zeigen die bei höherer Alkalität ausgeführten Versuche, daß praktisch fast kein Unterschied mehr zwischen den durch beide Reagenzien erzielten Resthärten besteht (Phosphat: $0,181^\circ$, Phosphorsäure: $0,185^\circ$ Härte). Mit anderen Worten: Bei höherer Alkalität ist es gleichgültig, ob die Nachenthärtung mit Alkaliphosphat oder freier Phosphorsäure ausgeführt wird. Das letztere Verfahren hat noch den Vorteil, daß es die Natronzahl etwas herabsetzt. Allerdings muß hierbei eine genaue chemische Betriebsüberwachung gewährleistet sein.

3. Versuche im Großbetrieb.

Das Rohwasser (Durchschnittshärte $9,5^\circ$) wurde in der Wasserreinigung Oppau mit Kalksoda bei 90 – 95° , in Ludwigshafen mit Soda-Natronlauge bei 85° vorenhärtet. Der Zusatz des Dinatriumphosphats erfolgte abwechselnd innerhalb und hinter der Wasserreinigung, entsprechend

den jeweiligen Resthärten. Die Versuche erstreckten sich über mehrere Monate und führten zu folgenden Ergebnissen: Durch Zusatz von Phosphat innerhalb der Wasserreinigung wird die Resthärte herabgedrückt. Sie betrug in der Wasserreinigung Oppau bei Enthärtung ohne Phosphat (bzw. Einspeisung des Phosphates hinter der Wasserreinigung) $0,150^\circ$ bzw. $0,159^\circ$, im Mittel also $0,155^\circ$. Sie fiel, wenn 100% des nötigen Phosphates innerhalb der Wasserreinigung zugegeben wurden, auf $0,114^\circ$ bzw. $0,123^\circ$, im Mittel $0,119^\circ$. Die Verbesserung der Enthärtung durch Phosphat betrug somit rund 23%; bei Anwendung von 50% der notwendigen Phosphatmenge fiel die Resthärte auf $0,15^\circ$; die Verbesserung entsprach folglich 4%. In Ludwigshafen betrug die Härte bei Phosphatzusatz innerhalb der Wasserreinigung durchschnittlich $0,21^\circ$ gegenüber durchschnittlich 29° bei Enthärtung ohne Phosphat (bzw. Einspeisung des Phosphates hinter der Wasserreinigung). Die Verbesserung der Enthärtung entsprach daher rund 28%; bei den Oppauer Versuchen wurden 23% gefunden.

Zusammenfassung.

1. Es wurden Laboratoriumsversuche mit stehendem und fließendem Wasser sowie Versuche im Großbetrieb ausgeführt, um festzustellen, ob die mit den üblichen Enthärtungsmitteln (Kalksoda, Natronlauge usw.) erzielte Resthärte durch einen dieser Resthärte äquivalenten Zusatz von Phosphation weiter vermindert werden kann.

2. Das Phosphat drückt die Resthärte tiefer herab, als dies Alkali allein in der gleichen Zeit vermag.

3. Nach längstens einstündiger Reaktionsdauer ist das Maximum der durch Phosphat zu erzielenden Enthärtungsverbesserung erreicht; im Verlaufe weiterer Reaktionszeit tritt nur eine sehr geringfügige Abnahme der Resthärte ein.

4. Die Enthärtungsverbesserung durch Phosphat ist um so größer, je geringer die zur Vorenhärtung verwendeten Alkaliüberschüsse sind; im stehenden Wasser wurde bei einer Alkalität, entsprechend $m = 1,0$, eine Verbesserung von 60%, bei $m = 3$ eine solche von 30% und bei $m < 6$ keine Verbesserung mehr festgestellt.

5. Im praktischen Betrieb zweier Wasserreinigungen betrug die Enthärtungsverbesserung bei einer Alkalität, entsprechend einem pH-Wert von 10,4, rund 25%.

6. Auf Grund der Versuchsergebnisse empfiehlt es sich, das Phosphat nicht nach vollendeter Enthärtung hinter der Wasserreinigung, sondern bereits innerhalb der Wasserreinigung, nach Ausfällung des größten Teiles der Härtebildner durch die üblichen Enthärtungsmittel, zuzusetzen.

[A. 109.]

Versuche über die Carbonatbildung bei Bleiglätte-Glycerin-Kitt.

Von Dr. TYPEK, Berlin.

(Eingeg. 24. November 1932.)

Der in der Elektrotechnik vielfach verwandte Bleiglätte-Glycerin-Kitt bietet eine Reihe schwieriger Probleme; über einige derselben hat Stäger vor einigen Jahren in dieser Zeitschrift berichtet¹⁾. Die unangenehmste Erscheinung bei der Alterung des Bleiglätte-Glycerin-Kittes ist die Carbonatbildung; der Kitt wird weiß und ganz bröckelig und weich. Stäger hat darüber auch schon einige Worte gesagt. Die vorliegenden Versuche wurden ursprünglich nicht zu dem Zwecke gemacht, den Grad der Carbonatbildung unter verschiedenen Bindungen zu ermitteln; es wurde erst später die

sehr verschiedenen starke Carbonatbildung beobachtet und konnte, da alle Versuchsergebnisse genau festlagen, ausgewertet werden; es mußte aber dadurch der Grad der Carbonatbildung anders, als von Stäger, gekennzeichnet werden.

Zu den Versuchen wurde ein und dieselbe Bleiglätte verwandt, und zwar gewöhnliche Handelsbleiglätte der Fa. Lindgens Söhne, nicht eine Bleiglätte besonders feinen Verteilungszustandes, wie Tegoglätt. Das Glycerin (DAB 6) hatte etwa 87% Reingehalt. Es wurden, um die beim Anrühren der Bleiglätte mit Glycerin entstehende Wärme gleichmäßig zu gestalten, jeweils 200 g Bleiglätte mit der entsprechenden Glycerinmenge — das

¹⁾ 1929, 370–379.

Mischungsverhältnis wird bei den einzelnen Versuchen angegeben — verrührt, und in eine auseinandernehmbare Form, die die gleichzeitige Herstellung von 50 Würfeln von 1 cm³ Inhalt gestaltete, gegossen.

Die erste Versuchsreihe zeigt den Einfluß des Verhältnisses Bleiglätte zu Glycerin auf die spätere Carbonatlösung. Das Einrühren des Kittes wurde bei einer Raumtemperatur von etwa 20° vorgenommen. Im Gegensatz zu Stägers Versuchen war es möglich, Kitt mit 4 Bleiglätte zu 1 Glycerin herzustellen, der allerdings in die Form eingestrichen werden mußte; Bleiglättekitt 3:1 ließ sich in jedem Falle gießen. Die Kittwürfel waren bei der Feststellung der Carbonatbildung 1 Jahr in Papiertüten im Laboratorium an der Luft liegend aufbewahrt worden.

Bleiglätte: Glycerin Gewichtsmengen	Festigkeit der 1 cm ³ -Würfel 4 Wochen nach Herstellung (kg)	Carbonatschicht in mm Stärke etwa
4:1	165	Sehr dünn
3:1	135	Dünn
2,5:1	100	2 mm, noch kleiner fester Kern
2:1	50	Ganzweich geworden

Aus diesen Zahlen ist deutlich zu ersehen, daß die Carbonatbildung um so stärker wird, je mehr Glycerin im Verhältnis zu Bleiglätte verwandt wird.

Eine zweite Versuchsreihe zeigt den Einfluß der Glycerinkonzentration und der Raumtemperatur, bei der der Kitt eingerührt und erhärteten gelassen wurde. Es wurden wieder Kittwürfel von 1 cm³ Größe hergestellt, das Mischungsverhältnis war immer 3:1. Es sei ausdrücklich hervorgehoben, daß die Raumtemperatur nur beim Anrühren des Kittes und etwa nach 1 Tag danach verschieden war. Die Kittwürfel wurden dann in gleicher Weise, wie oben, alle im gleichen Raum unter gleichen Bedingungen aufbewahrt.

Die Carbonatbildung war also jeweils bei einer Anrührtemperatur von 15° am geringsten; bei 20° war sie

Glycerin-Konzentration	Temperatur °	Festigkeit in kg nach		Carbonatschicht in mm Stärke etwa
		2 Wochen	6 Wochen	
1,261 (100%)	25	90	95	Sehr dünn
	20	45	(170 nur 1 Wert)	0,2
	15	160	160	Keine
1,232 (88%)	25	80	115	0,2
	20	75	125	0,7
	15	115	160	Keine
1,204 (78%)	25	95	100	0,5
	20	60	115	1
	15	100	120	Sehr dünn
1,19 (71%)	25	50	80	1
	20	40	70	2
	15	65	75	0,5

erheblich stärker, bei 25° wieder etwas geringer. Dieser starke Einfluß der Raumtemperatur, bei dem das Anrühren und Erhärtenlassen des Kittes vor sich ging, ist um so verwunderlicher, als, wie oben erwähnt, beim Verrühren der Bleiglätte mit Glycerin eine beträchtliche Erwärmung eintritt. Sodann hängt, wie aus den Zahlen zu ersehen ist, die Stärke der Carbonatbildung auch stark von dem Wassergehalt des Glycerins ab; je weniger Wasser das Glycerin enthalten hatte, desto geringer war die nachherige Carbonatschicht. — Die große Unregelmäßigkeit der Festigkeiten beruht übrigens nicht auf der Festigkeitsmessung selbst. Die Streuung dabei war nicht übermäßig groß, sie betrug zwischen den äußersten Einzelwerten höchstens 20%, bei den meisten Messungen nur 10 bis 15%.

Zusammenfassend ist also hinsichtlich der Carbonatbildung zu sagen, daß Zunahme der Glycerinmenge im Verhältnis zur Menge der Bleiglätte und Zunahme des Wassergehaltes des Glycerins die Carbonatbildung begünstigen. Bei der Anrühr- und Erhöhungstemperatur des Kittes von 15° trat von den drei untersuchten Temperaturen von 15, 20 und 25° die geringste nachherige Carbonatbildung auf; ob diese Temperatur das Optimum darstellt, müßte gesondert untersucht werden. [A. 105.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Herbsttagung der nordwestdeutschen Chemiedozenten.

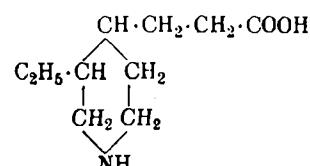
Aachen, 21. bis 23. Oktober 1932.

Freitag nachmittag: Eröffnung der Tagung und Begrüßung durch P. Lipp im Namen der Aachener Dozenten, durch P. Levy im Namen des Aachener Bezirksvereins. Etwa 100 Teilnehmer.

Vorsitzender: Windaus, Göttingen.

P. Rabe, Hamburg: „Die Synthese des Spiegelbildisomeren des Hydrochinins.“

Vortr. der namens der Teilnehmer an der Tagung Hrn. Julius Bredt in Verehrung begrüßte, berichtete über in Gemeinschaft mit Dr. W. Huntenburg und Dr. A. Schultze durchgeführte Untersuchungen. Die Totalsynthese der Alkalioide der Hydrochininreihe geht von der Äthyl-pyridyl-acrylsäure bzw. von deren Reduktionsprodukt, der Äthyl-piperidyl-propionsäure, aus. Dieses tritt in zwei Racematen, A und B, auf. Reduziert man katalytisch mit Wasserstoff, so entsteht A neben wenig B, reduziert man dagegen mit Na und Athanol, so entsteht B und wahrscheinlich auch etwas A. Aus dem ersten Gemenge wird über die Ester hinweg direkt mittels d-Weinsäure das optisch aktive Homocincholopon



isoliert. Dessen Verwendung hatte zur Totalsynthese des Hydrochinins und des Hydrochinidins geführt. — In analoger Weise ist nun mittels L-Weinsäure das Spiegelbild des Homocincholopons isoliert worden. Von diesem und der Chininsäure ausgehend, wurde das Spiegelbild des Hydrochinins (und auch das des Hydrochinidins) aufgebaut. Schließlich wurde durch Vereinigung des total synthetisierten „Urbildes“ und „Spiegelbildes“ das racemische Hydrochinin (Schmp. 176°) gewonnen. Schon 1852 hatte Pasteur in der Annahme, daß jeder optisch aktiven Substanz eine isomere optisch inaktive entsprechen müsse, Chinnaalkaloide in Form ihrer Sulfate erhitzt. Die Inaktivierung (Racemisierung) glückte aber nicht: Das stark rechtsdrehende Cinchonin z. B. verwandelte sich in das isomere schwach rechtsdrehende Cinchonicin (jetzt Cinchotoxin genannt).

Aus den Arbeiten zur Totalsynthese des Chinins, also des Alkaloides mit der Vinylseitenkette, wurde berichtet: 1. Die Dibromide der Chinaalkaloide $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHBr}-\text{R}$ lassen sich mittels Aluminiumamalgam und 90%igem Athanol in die vinylhaltigen Alkalioide zurückverwandeln (nach Versuchen von Fr. E. Etzdorf). 2. Das 3-Acetyl-4-methyl-pyridin liefert bei der Bromierung ein Bromacetyl-derivat, dieses mit Silberbenzoat in Äther den Ester $\text{R}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{OCO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Der daraus durch katalytische Hydrierung mit Palladiummohr in Eisessig entstandene sekundäre Alkohol $\text{R}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{OCO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ läßt sich zum Glykol $\text{R}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2(\text{OH})$ verseifen (nach Versuchen von W. Huntenburg und A. Schultze).

Sodann wurde über Versuche berichtet zur Frage nach dem Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und Konfiguration einerseits, spezifischer Wirkung andererseits.

1. Das vom Methan sich ableitende Hydrat besitzt die Zusammensetzung $\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Nun existiert eine ganze Reihe