

Zusammenfassung.

1. Nach der bereits von *Grimm* und Mitarbeitern angewandten Tropfmethode wurden 5 Kieselsäuregele des Handels auf ihre Brauchbarkeit für die Zerlegung eines Leichtbenzins untersucht. Nur das als Gel I bezeichnete Produkt zeigte sich von genügend starker und dauernder Wirksamkeit.

2. In weiteren Versuchen mit dem zerkleinerten Gel I gelang es, die Hälfte von den vorhandenen 10% Aromaten durch selektive Adsorption zu entfernen.

3. Das Gel war erschöpft, wenn etwa das 1,5fache seines eigenen Gewichts an Benzin hindurchfiltriert war.

Der Durchbruch des unveränderten Benzins erfolgte dann plötzlich und ohne Übergang.

4. Zum Austreiben des adsorbierten Anteils aus dem Gel war die Anwendung erhöhter Temperaturen bis zur beginnenden Rotglut erforderlich. Es trat unter Neubildung von Olefinen und Aromaten eine starke Zersetzung ein. Die Verluste in Form von Kohle und Gasen betrugen durchschnittlich 27%.

5. Ein Gemisch von Naphthenen und Paraffinen ließ sich durch Behandlung mit Gel I in seiner Zusammensetzung nicht ändern, wie an Hand des Brechungsindex und des Anilinpunktes gezeigt werden konnte. [A. 16.]

Analytische Untersuchungen

Bestimmung und Auswertung der Alkalität des Wassers im Dampfkesselbetrieb.

Von J. LEICK, Duisburg-Mündelheim.

(Eingeg. 26. Januar 1933.)

Die laufende Untersuchung der Wasser im Dampfkesselbetrieb beschränkt sich vornehmlich auf die Alkalitäts- und Härtebestimmung. Aus diesen Prüfungsergebnissen läßt sich erkennen, ob die Reinigungsanlage zufriedenstellend arbeitet oder nicht. Wegen der Bedeutung der Alkalitätsbestimmung bei dieser Betriebskontrolle soll sie im folgenden eingehend behandelt, ihre Fehlerquellen und -grenzen sollen festgelegt und Vorschläge für eine eindeutige Bezeichnung der verschiedenen Alkalitätsstufen gemacht werden.

Als Maßeinheit wurde „Millival“ (= mval) gewählt, da diese Bezeichnungsweise der Analysenergebnisse bei der Wasseruntersuchung sehr zu empfehlen ist (1). 1 mval = mg/l : Grammäquivalent = $\text{cm}^3 \text{ n}/_{10}$ Reagens/100 cm^3 Wasser.

Wir haben in den Betriebswässern (Rohwasser, Reinwasser und Kesselwasser) mit Ätzalkalien (Ätznatron und Ätzkalk), Carbonaten (Soda, Calcium- und Magnesiumcarbonat) und Bicarbonaten (Natrium-, Calcium- und Magnesiumbicarbonat) zu rechnen. Da keine Bicarbonate neben Ätzalkalien bestehen können, lassen sich diese drei Gruppen bei der Titration mit Salzsäure leicht unter Verwendung von Phenolphthalein und Methylorange getrennt erfassen. Man erhält dabei bekanntlich die Werte p (= Phenolphthaleinwert) und m (= Methylorangewert). Die Titration kann in einer Probe ausgeführt werden, wobei nur zu beachten ist, daß der p-Wert in dem m-Wert enthalten sein muß. Aus dem Verhältnis der beiden Größen zueinander lassen sich dann die anwesenden Salze qualitativ und quantitativ bestimmen (vgl. Tabelle 1).

Die von *Winkler* ausgearbeitete Methode zur direkten Bestimmung des Ätzalkaligehaltes, bei der durch Zusatz von Bariumchlorid die Soda ausgefällt wird, wird ebenfalls häufig angewandt, doch bietet sie gegenüber der üblichen p- und m-Bestimmung keine nennenswerten Vorteile, benötigt dagegen mehr Zeit, da die gesamte Alkalitätsbestimmung in zwei Proben vorgenommen werden muß. Diese Arbeitsweise sei daher hier nicht weiter behandelt, sondern nur noch kurz gesagt, daß die von *Partridge* und *Schröder* (2) gegen die Methode ausgesprochene Befürchtung, daß das Bariumcarbonat sich mit den Sulfaten umsetzen würde, mindestens bei genügendem Überschuß an Bariumchlorid nicht stichhaltig ist. Diese Bestimmung ist vielmehr ebenso genau wie die im nachstehenden näher zu erörternde p- und m-Titration.

Betrachten wir zunächst den Fall, daß Ätzalkalien und Carbonate anwesend sind. Nach der Tabelle ist dann $p < m < 2p$, der Ätzalkaligehalt = $2p - m$ und der Car-

bonatgehalt = $2(m - p)$. Wie oben bereits gesagt, rührt die Ätzalkalität in erster Linie von Ätznatron oder Ätzkalk, die Carbonatalkalität von Natrium-, Calcium- oder Magnesiumcarbonat her. Eine Trennung zwischen diesen Alkali- und Erdalkalisalzen ist in den meisten Fällen unmöglich. Zeigt z. B. ein mit Kalk-Soda gereinigtes Wasser einen p-Wert von 1,5 mval und einen m-Wert von 2,5 mval, so kann nicht gesagt werden, daß der p-Wert aus Soda und Ätzkalk gebildet wird, da der Ätzkalk sich mit der Soda umgesetzt und Ätznatron gebildet haben kann. Desgleichen kann der $2(m - p)$ -Wert, der eigentlich als Soda anzusprechen ist, neben dieser noch durch gelöstes Calcium- oder Magnesiumcarbonat gebildet werden, welches im Reiniger bei der Sodareaktion angefallen ist. Nach der Theorie liegen bei diesen geringen Konzentrationen die Verhältnisse so, daß in der Lösung die sämtlichen Salze fast vollkommen in ihre Ionen aufgespalten sind, eine Kombination derselben daher auch nicht den wirklichen Verhältnissen entsprechen würde. Praktisch ist es zudem gleichgültig, ob Ätznatron oder Ätzkalk in Lösung ist, da die Reaktion beider Salze mit den Härtebildnern die gleiche ist. Wohl sollte man eine nähere Bezeichnung der Ätzalkalität neben der Carbonatalkalität (z. B. mit „Ätzkalk“ bei der Kalk-Soda-Reinigung) wegen der Unkorrektheit unterlassen. Man ist bereits aus dieser Erwägung heraus dazu übergegangen, sie mit dem Buchstaben „A“ zu bezeichnen (3): $A = 2p - m$. Führt man außerdem für den Wert $2(m - p)$ den Buchstaben „C“ (= Carbonatgehalt) ein, so ist dieser eindeutig und korrekt bezeichnet, da „Carbonatgehalt“ sowohl die Soda wie die Härtebildnercarbonate einschließt. Es ist also $C = 2(m - p)$.

Ist $2p < m$, so liegen in Lösung Carbonate und Bicarbonat vor, und zwar Natrium-, Calcium-, Magnesium- oder Eisenbicarbonat neben den Carbonaten der drei ersten Elemente. Diese vier Bicarbonate sind bis zu einem gewissen Grade nebeneinander beständig und durch keine Methode voneinander zu trennen (4). Eisenbicarbonat ist zwar nur selten in größeren Mengen im Wasser zu finden und könnte dann durch eine besondere Eisenbestimmung erfaßt werden. Der Eisengehalt, der gewöhnlich im Wasser als Bicarbonat vorliegt, muß dann von dem m-Wert in Abzug gebracht werden.

Unvollkommen vorgereinigte Wässer mit einer gewissen Carbonat- und Sulfathärte enthalten häufig Natriumbicarbonat. In der Literatur findet man angegeben, daß für den Fall, bei dem kein oder nur ein geringer p-Wert neben einem hohen m-Wert und einer Härte kleiner als m vorliegt, die Härtebildnerbicarbonate (Carbonathärte) gleich der Gesamthärte seien. Die Nicht-

carbonathärte ist dann gleich Null. Dies dürfte nicht immer der Wirklichkeit entsprechen, denn die Einstellung eines wenn auch labilen Gleichgewichtes zwischen Natriumbicarbonat, Carbonat- und Nichtcarbonathärte ist durchaus denkbar. *M. Monhaupt* (5) veröffentlichte eine Methode zur getrennten Bestimmung der Carbonathärte und des Natriumbicarbonatgehaltes. Nach dieser Methode ist aber nur das sogen. freie Natriumbicarbonat, welches sich im Kessel nicht an der Umsetzung mit der Nichtcarbonathärte beteiligt (nach Spaltung in Soda und Kohlensäure), bestimmbar, nicht also der gesamte Natriumbicarbonatgehalt. Da auch eine Trennung des Calciumbicarbonats vom Magnesiumbicarbonat in den meisten Fällen nicht möglich ist, gehen die Bestrebungen heute dahin, die drei Bicarbonate zusammenzufassen. *Sulfrian* (6) bezeichnet diese Summe mit „Carbonatgehalt“. Bicarbonatgehalt (Abkürzung = Bc) wäre eindeutiger, da es sich doch um Bicarbonate handelt, und mit Carbonatgehalt Soda und die Erdalkalibicarbonate bezeichnet werden müssen. Wir haben also bei der Alkalitätsbestimmung drei Größen zu unterscheiden: Ätzalkali (= A), Carbonat (= C) und Bicarbonat (= Bc), und zwar gelten diese für sämtliche Wässer (Roh-, Rein- und Kesselwasser). Dabei fällt die Notwendigkeit fort, neben dem Wert A bei den beiden letzten Wässern noch p und m anzugeben, wie bei dem Vorschlag der Vereinigung der Großkesselbesitzer (3).

Tabelle 1. Auswertung der p- und m-Bestimmung.

Es sind im Wasser enthalten:			
Gefunden wurde:	Ätzalkalien	Carbonate	Bicarbonat
mval	A	C	Bc
	mval	mval	mval
$p = m$	p	—	—
$p < m < 2p$	$2p - m$	$2(m - p)$	—
$2p = m$	—	$2p$	—
$2p < m$	—	$2p$	$m - 2p$
$p = 0; m$	—	—	m

Welche Stoffe beeinflussen die p- und m-Titration bzw. werden bei dieser mitbestimmt? Phosphate, Aluminate, Silikate und Borate. Bei Anwesenheit dieser Salze sind zunächst die Indikatorumschläge weniger scharf. Borate können hier vernachlässigt werden, da sie nur selten im Wasser zu finden sind. Auch Aluminate treten nur selten auf, naturgemäß nur in alkalischer Lösung, also in erster Linie im Kesselwasser. Durch Abzug des Aluminiumgehaltes (in mval) sowohl vom p- wie vom m-Wert ist eine entsprechende Korrektur anzubringen. In jedem Kesselwasser ist ferner mit Silikaten zu rechnen, und zwar, in alkalischen Kesselwässern, mit Natriumsilikat, welches, wie Soda, alkalisch reagiert, also einen m-Wert von der Größe $2p$ aufweist. Wir müssen mithin vom Sodagehalt (Carbonatgehalt) den Silikatgehalt (in mval) abziehen bzw. vom p-Wert die Hälfte und vom m-Wert den ganzen Silikatgehalt.

Durch die Einführung der Wasserreinigung mit Trinatriumphosphat hat der Einfluß des Phosphatgehaltes auf die Alkalitätsbestimmung Bedeutung erlangt. Trinatriumphosphat ist gegen Phenolphthalein alkalisch. Bei der Titration mit Salzsäure bis zum Phenolphthaleinumschlag geht es in Dinatriumphosphat, bei der weiteren Titration bis zum Methylorangeumschlag in Monophosphat über. Das Mononatriumphosphat reagiert gegen Phenolphthalein sauer, gegen Methylorange neutral. Es werden mithin bei der p- und m-Bestimmung nur zwei Drittel des Natriums aus der Verbindung Trinatriumphosphat erfaßt. Sehr unscharf und ungenau ist dabei der Phenolphthaleinumschlag, da Dinatriumphosphat leicht hydrolysiert. *K. Schilling* (7) hat eine Methode ausgearbeitet,

mit deren Hilfe eine Bestimmung der drei verschiedenen Phosphatverbindungen möglich ist: er bestimmt neben p, m und der Härte noch den Verbrauch an alkoholischer Kalilauge, die nach der Methylorangetitration der Untersuchungslösung bis zum Phenolphthaleinumschlag zugegeben wird. Man erhält dadurch einen Wert für die Größe des Phosphatgehaltes, da bei der Kalilaugetitration das bei der Salzsäuretitration entstandene Monophosphat wieder in Diphosphat übergeführt worden ist. Um eine den Phosphaten entsprechende Korrektur an den p- und m-Werten anbringen zu können, genügt es aber, den durch die übliche Phosphorsäurebestimmung ermittelten Phosphatgehalt zu kennen.

Ist $2p > m$, d. h. das Wasser ätzalkalisch, oder zum mindesten $2p = m$, so ist die Phosphorsäure als Trinatriumphosphat vorhanden. Dies ist der Fall bei allen gut aufbereiteten Speise- und Kesselwässern. Von dem Carbonatgehalt sind alsdann zwei Drittel des Phosphorsäuregehaltes (in mval) in Abzug zu bringen oder ein Drittel vom p- und zwei Drittel vom m-Wert. Nach Versuchen des Verfassers (8) liegt der zweckmäßigste Phosphatüberschuß zwischen 0,5 und 1 mval; die anzubringenden Korrekturen liegen mithin etwa in den Grenzen 0,15—0,3 (für p-Wert) bzw. 0,3—0,6 mval (für m-Wert).

Bei nicht genügender Rückführung oder ungenügendem Reagensüberschuß können die Verhältnisse bedeutend verwickelter liegen, da bei $2p < m$ Carbonate, Trinatriumphosphat, Dinatriumphosphat und Bicarbonate in Lösung sein können. Die Methode nach *Schilling* führt in diesem Falle auch nicht zu befriedigenden Ergebnissen. Die gleiche Schwierigkeit liegt vor, wenn $p = 0$ ist, da dann die Methylorangealkalität durch Bicarbonate und Dinatriumphosphat verursacht worden sein kann, und andererseits die Phosphorsäure ganz oder teilweise als Monophosphat vorliegen kann. Wie gesagt, dürfen diese Fälle bei guter Speisewasseraufbereitung nicht auftreten, wodurch sie an Bedeutung verlieren. Tritt trotzdem für kurze Zeit eine unvollkommene Reinigung ein, so muß man sich damit begnügen, den etwa vorhandenen Phosphatgehalt in den Carbonatgehalt einzubeziehen, eine allerdings wenig befriedigende Lösung.

Die Alkalitätsbestimmung im Rohwasser ergibt in der Regel nur einen m-Wert, also nur Bicarbonate. Da man im allgemeinen in diesem nicht mit einem Natriumbicarbonatgehalt rechnen kann, ist der m-Wert gleich der Carbonathärte. Ist aber der m-Wert größer als die Gesamthärte, so ist er mit „Bicarbonatgehalt“ zu bezeichnen und die Größe der Carbonathärte nicht ohne weiteres zu ermitteln.

In mit Kalk-Soda gereinigten Wässern soll sowohl Ätzalkali wie Soda nachweisbar sein, da ein Überschuß an Reagenzien eine gute Reinigung gewährleistet. Die Höhe der zweckmäßigsten Reagensüberschüsse wurde vom Verfasser durch eine Reihe von Laboratoriumsversuchen ermittelt (9), und zwar für Soda mit 1,5 bis 2,0 mval, für Ätznatron oder Ätzkalk mit 0,5 bis 1,0 mval. Bei einem mit Kalk- oder Ätznatron-Soda gereinigten Wasser sind mithin ein p-Wert von 1,5 bis 2,0 und ein m-Wert von 2,5 bis 3,0 mval anzustreben. Es beträgt dann der Ätzalkali-gehalt: $2p - m = 0,5$ bis 1,0 und der Carbonatgehalt: $2(m - p) = 2$ mval.

Es sei bei dieser Gelegenheit kurz auf eine unrichtige Größenbezeichnung der Reagensüberschüsse und der erzielbaren Resthärte hingewiesen. Man liest häufig in technischen Fachzeitschriften, daß z. B. bei einem Versuch mit 50% Reagensüberschüssen eine Enthärtung bis zu 30% erreicht worden sei. Drückt man den Reagensüberschuß in Prozent des theoretischen Bedarfs aus, so

sagt man damit, daß die Höhe des Überschusses proportional mit der Härte steigt. Dies ist aber nicht der Fall. Sowohl bei hohen wie bei niedrigen Konzentrationen ist der zweckmäßigste Reagensüberschuß der gleiche (rund 2 mval bei Soda). Er stellt mithin eine feste Größe dar, die nicht von der Härte abhängig ist und nicht in Prozenten des theoretischen Bedarfs angegeben werden darf. Ebenso unrichtig ist es, bei der Enthärtung die Höhe der Resthärte in Prozent der ursprünglichen Härte anzugeben. Die Resthärte ist vielmehr praktisch unabhängig von der Höhe der Rohwasserhärte und daher in absoluten Größen auszudrücken. Wie falsch das Bild wird, welches man sich bei ungenügender Ausgabe der Versuchskonzentrationen von dem Verlauf einer Enthärtung macht, geht aus folgender Gegenüberstellung hervor. Rohwasserhärte = 8 mval, erforderlicher Überschuß = 2 mval (= 25%), Resthärte bei 20° = 0,4 mval (= 5%). Überschuß und Resthärte dieses Versuches in Prozent auf ein weiches Wasser angewandt: Rohwasserhärte = 1 mval, 25% Überschuß = 0,25 mval (statt 2 mval), 5% Resthärte = 0,05 mval (statt 0,4 mval).

Die Alkalitätsbestimmung im Kesselwasser hat den Zweck, die durch den Reagensüberschuß im Kessel sich anreichernde und zum Schutze des Kesselblechs vor Anfressungen erforderliche Menge an Alkalien zu kontrollieren. Da sich die Soda im Kessel infolge des hohen Druckes in Ätznatron und Kohlensäure spaltet, weist das Kesselwasser viel Ätzkali und nur wenig Carbonat auf, also einen hohen p- und kleinen m-Wert. Die Grenzen dieser Werte sind durch die Natronzahl festgelegt:

$$\text{Natronzahl} = \text{mg/l Ätznatron} + \frac{\text{mg/l Soda}}{4,5} - 40 \cdot (2p - m) + \frac{53 \cdot 2(m - p)}{4,5} = 56,5 p - 16,5 m$$

Diese Natronzahl soll zwischen 200 und 1000 liegen, so daß die Höchstwerte für p und m aus folgender Gleichung sich ergeben: $56,5 p - 16,5 m = 200$ bis 1000.

Die Kesselwasseruntersuchungen sind in den meisten Fällen wegen falscher Probenahme fehlerhaft. Eine

Entnahme ohne Kühler am Wasserstandshahn oder an der Rückföhrleitung bringt folgende Fehler in die Analysen: 1. falsche Konzentrationen infolge teilweiser Verdampfung des Kesselwassers bei der Probenahme; 2. zu hohe Härten, bedingt durch Lösen der im Kessel suspendierten Salze (CaSO_4 , CaCO_3 , usw.) bei der Abkühlung; 3. zu hoher Sodagehalt infolge Eindringens von Kohlensäure aus der Luft in die stark alkalische Wasserprobe. Verdampfungsverluste vermeidet man dadurch, daß man das Kesselwasser durch einen Kühler entnimmt (Skizze einer brauchbaren Apparatur (10)). Das Inlösengehen der suspendierten Teile ist nur durch Einbauen eines Filters in den Entnahmestutzen zu umgehen, wie es von Partridge (a. a. O.) vorgeschlagen wurde. Da aber der Härte des Kesselwassers bei guter Speisewasseraufbereitung weniger Bedeutung zukommt, als häufig angenommen wird, da sie bei sonst einwandfreier Zusammensetzung des Kesselinhaltes nicht beeinflußt werden kann, so kann auf eine derartige Filtrierung des Kesselwassers verzichtet werden. Partridge hat ferner eine Apparatur wiedergegeben, die die Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft verhindert. Sie ist aber für die Betriebskontrolle weniger geeignet. Dort genügt es vielmehr, das Kesselwasser aus dem Kühler in die Probeflasche — Glasstöpselflasche — zu leiten und es in dieser längere Zeit überlaufen zu lassen, wie es bei der Probeentnahme für die Sauerstoffbestimmung ebenfalls geschieht. [A. 14.]

Literatur:

1. J. Leick, Ztschr. angew. Chem. 44, 100 [1931].
2. Partridge u. W. C. Schroder, Ind. Engin. Chem., July, 1932.
3. „Kesselbetrieb“, Berlin, 1931, 216.
4. J. Leick, Ztschr. analyt. Chem. 87, 81 [1932].
5. M. Monhaupt, Chem.-Ztg. 40, 1041 [1916].
6. A. Sulfrian, Wärme 54, 955 [1931].
7. K. Schilling, „Vom Wasser“ V, 124 [1932].
8. J. Leick, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 210, 209 [1933].
9. J. Leick, „Vom Wasser“ VI, 228 [1932].
10. R. Klein, Wärme 53, 377 [1930].

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Vortragsabend der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde in Berlin.

Berlin, Ingenieurhaus, 14. März 1933.

Vorsitz: W. Wunder.

Prof. Dr. H. Hanemann: „Beobachtungen über die Rekristallisation und das Kornwachstum.“ (Unter Vorführung eines metallographischen Films.)

Der als „Äderungsbestandteil“ bezeichnete Gefügebestandteil des reinen α -Eisens wird im Schliffbild gefunden: 1. an den Korngrenzen, 2. im Innern des Korns an den Gleitlinien kaltverformter und anschließend bei 400° angelassener Proben. Da es trotz eingehender Versuche nicht gelang, den Äderungsbestandteil durch die Anwesenheit anderer chemischer Elemente zu erklären, wird dieser Gefügebestandteil als „metakristallines“ Eisen angesehen. Hierfür spricht die Tatsache, daß er im rekristallisierten Material nicht auftritt. — In einem Film wurde an Schliffaufnahmen die Rekristallisation und das anschließende Kornwachstum von Sn und Zn gezeigt. Die Aufnahmen sind an ungeätzten Schliffen mit polarisiertem Licht gemacht, in dem bei nicht kubisch kristallisierenden Metallen die Kristallite je nach ihrer Orientierung mit stark verschiedener Helligkeit erscheinen. —

Dr. L. Frommer: „Der heutige Stand der Zinkspritzgußtechnik.“ (Fortschritte, gegenwärtige Leistungsfähigkeit, Anwendungsgebiete.)

Der für höher beanspruchte Teile verwendete Zinkspritzguß zeigt beim Lagern und Anlassen unangenehme Alterungserscheinungen (starke Volumenänderung, Rückgang der Festigkeit,

insbesondere der Schlagbiegefestigkeit, Neigung zu interkristalliner Korrosion), die seine Einführung zunächst sehr erschweren. Für dieses Verhalten wird vor allem der eutektische Zerfall der β -Al-Zn-Kristalle verantwortlich gemacht. Nach Untersuchungen von Fraenkel und Spanner lassen sich die Alterungserscheinungen durch einen Mg-Zusatz von 0,08 bis 0,10% auf ein erträgliches Maß herabsetzen. Außerdem müssen die schädlichen korrosionsfördernden Beimengungen Pb und Sn unter 0,01% gehalten werden. Der Einfluß von Cd ist noch nicht geklärt, Ni in Mengen von 0,001% wirkt günstig. Die Verwendung äußerst reinen Zinks bringt weitere Eigenschaftsverbesserungen (Schlagbiegefestigkeit), ist jedoch heute noch des zu hohen Preises wegen nicht möglich. Die Oberflächenbehandlung durch Ofenlackierung ist wegen der hohen Arbeitstemperatur über 100° nicht günstig, dagegen könnte die Oberflächenveredelung durch Galvanisieren noch erhebliche Vorteile bringen.

Dritter Internationaler Kongreß für Geschichte der Naturwissenschaft und Technik.

September 1934 in Berlin.

Vorbereitende Sitzung am Mittwoch, dem 11. Januar 1933. 10 Uhr vorm., im Bibliothekssaal des Reichsinnenministeriums. Vorsitz: Geh.-Rat Prof. Dr. Karl Sudhoff, Leipzig. Anwesend: 61 Teilnehmer.

Es waren vertreten: Reichs- und preußische Behörden, das Auswärtige Amt, der Oberpräsident der Provinz Brandenburg und von Berlin, der Chef des Heeressanitätswesens, die Generaldirektion der Deutschen Reichsbahn, die Oberbürgermeister von Berlin und Potsdam, die Rektoren der Berliner Hochschulen, die Direktoren der wissenschaftlichen Landesämter, der großen