

Patentanwalt Dr. A. Ullrich, Berlin: „Reichspatentamt und Reichsgericht.“

Es ist allgemein bekannt, daß eine Rechtsunsicherheit auf dem Gebiete des Patentrechts besteht. Niemand kann im voraus sagen, welcher Schutzbereich einem ihm gehörigen Patent oder einem ihm entgegengehaltenen Patent zukommt. Die Ursachen dieser unhaltbaren Zustände auf diesem Rechtsgebiet führen zurück auf die Auffassung von *Isay*, die dahin geht, daß das Patentamt im Erteilungsverfahren nur die Aufgabe hat, den Gegenstand der Erfindung, nicht aber den Schutzbereich des Patents, zu ermitteln und festzustellen. Dieser Auffassung hat sich das Reichsgericht angeschlossen und oft unter Beiseiteschieben des Patentspruchs mit Hilfe eines Sachverständigen Patente nach freiem Ermessen erweitert und ergänzt. Mit Recht hat sich der Beschwerdesenat in einer Entscheidung aus der letzten Zeit auf den Standpunkt gestellt, daß es Aufgabe des Patentamtes ist, den Schutzbereich des Patentes soweit als möglich festzustellen. Wird man in Zukunft im Patentamt diese Art der Prüfung beibehalten, so wird es den kommenden gemischten Gerichten unter Anlehnung an den Willen des Patentamts leichter sein, bei Verletzungsstreitigkeiten den Schutzbereich eines Patentes festzustellen. —

### XIII. Fachgruppe für Wasserchemie.

Vorsitzender: Stadtamtsrat Olszewski, Dresden.

Am 23. Mai d. J. wurde unter Führung von Prof. Dr. Stoeff durch 16 Mitglieder der Fachgruppe für Wasserchemie die mit dem Hauptsammelkanal zur Sieg nach dem Trivissystem nebst Frischschlammförderung und getrennten hoch liegenden Schlammfaulbehältern von der Städtehygiene- und Wasserbaugesellschaft m. b. H. („Dera“, Wiesbaden) gebaute Kläranlage der Dynamit A.-G. (früher Rhein.-Westfäl. Sprengstoff A.-G.) in Troisdorf besichtigt, in der die häuslichen Abwässer und neutrale Fabrikabwässer, ferner Abwässer der Gemeinde Troisdorf und der Wohnkolonien Neu-Kalk und Niedermenden (bis zu 5000 m<sup>3</sup>, zur Zeit durchschnittlich 3800 m<sup>3</sup> täglich) mindestens gut mechanisch gereinigt und die anfallenden Schlammengen einwandfrei aufbereitet werden. Die Ergebnisse der seit 1917 von der Preuß. Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene (Berlin-Dahlem) ausgeführten regelmäßigen Beobachtungen und Untersuchungen lassen außerdem besonders nach Kriegsende (bei vermehrtem Zufluß der häuslichen Abwässer und erhöhtem Schlammanteil) eine starke Herabsetzung bzw. völlige Beseitigung der Fäulnisfähigkeit der Kläranlagenabflüsse erkennen, was teils auf die in den Absetzräumen eingebauten Holzgitterrahmen („Kolloidfänger“), teils auf geringe chemische Beimengungen der Fabrikabwässer (Eisensalze) zurückgeführt werden kann. Anschließend wurde die Speisewasseraufbereitungsanlage der Dynamit A.-G. besichtigt, die im wesentlichen in einem Phosphatschutz nach dem System *Budenheim* bestand. An einigen Kesselsteinproben war die Wirksamkeit des Phosphatzusatzes auch in dieser Beziehung zu erkennen. Zum Schluß wurden noch die mechanischen Absetzanlagen der Sprengstoff A.-G. besichtigt, was insofern recht lehrreich war, als die Becken zum größten Teil entleert und entschlammt wurden.

Sitzung am 24. Mai 1934, vormittags (72 Teilnehmer).

#### Geschäftliche Sitzung:

Vorsitzender: Stadtamtsrat Olszewski, Dresden; stellvertretender Vorsitzender: Prof. Dr. Stoeff, Berlin; Schriftführer: Dr. L. W. Haase, Berlin; Kassenwart: Dr. E. Krasel, Bitterfeld.

#### Wissenschaftliche Sitzung:

\* Prof. Dr. H. Stoeff, Berlin: „Über Einheitsverfahren der physikalischen und chemischen Wasseruntersuchung.“

Die in den Jahren 1931–32 von der Fachgruppe veröffentlichten „Einheitsverfahren für Untersuchung von Trinkwasser“ (Blattfolge I und II) haben den Wünschen und Erfordernissen der Praxis nicht völlig entsprochen. Sie sind in der Darstellung zu breit angelegt, mit zuviel allgemeinen Ausführungen,

Berechnungen und auch Abbildungen belastet. Ihre äußere Form ferner gestattet nicht, einzelne Unterabschnitte, deren Inhalt durch neuere Forschungen und Erfahrungen überholt ist, rasch zu ersetzen.

Der Vorstand der Fachgruppe hat deshalb Anfang d. J. beschlossen, die erwähnten Verfahren in abgeänderter, dem Verwendungszweck besser angepaßter, übersichtlicher und handlicher Form nach Art der bekannten Werkstoffhandbücher als Ringbuch bzw. Loses-Blatt-Buch durch den Verlag Chemie neu herauszugeben. Die zur Zeit in Bearbeitung befindliche Unterabteilung „Trink- und Brauchwasser“ wird einen allgemeinen Abschnitt bringen, der Anleitungen für die Probenahme, Angabe der Untersuchungsergebnisse usw. in beliebiger Folge enthält, dann einen Abschnitt über Sinnesprüfung, einen Abschnitt über physikalische und physikalisch-chemische Untersuchung, endlich einen Abschnitt über chemische Untersuchungen, der die Bestimmungen der Anionen, der Kationen, der Nichteinktrolyte, der gelösten Gase und solcher Stoffe, aus denen sich Gase entwickeln, sowie Bestimmungen aufweist, die eine Gruppe von Stoffen umfassen.

Die neu entstehende Blattsammlung „Einheitsverfahren“ wird vorläufig keinen Anspruch auf Vollständigkeit und innere Abgeschlossenheit machen können. Sie wird Vorschläge für eine einheitliche Gestaltung der physikalischen und chemischen Wasseruntersuchung bringen, die sorgfältig ausgewählt, jedoch fortlaufend ergänzt und ausgetauscht werden können, ohne daß umständliche Neuaufnahmen des gesamten Werkes notwendig werden. —

Dr. L. Fresenius, Wiesbaden: „Gegenwärtige Probleme der Mineralwasserchemie.“

Die Mitwirkung des Chemikers bei der Fürsorge für die Erhaltung und bei der Erforschung der Wirkung der Heilquellen ist eine doppelte. Vor allem ist es seine Aufgabe, für eine regelmäßige und ausreichende Kontrolle Sorge zu tragen. Nur dann, wenn genaue zahlenmäßige Unterlagen über die Abhängigkeit der Schüttung und Konzentration einer Mineralquelle von allen, diese bedingenden Umständen bekannt sind, ist man in der Lage festzustellen, ob der Quelle Gefahren drohen, und diese erforderlichenfalls sofort zu bekämpfen.

Das Bestreben, die Wirksamkeit aller Heilquellen auf ihre Zusammensetzung zurückzuführen und aus dieser zu erklären, hat bisher nur in wenigen Einzelfällen zu eindeutigen und völlig befriedigenden Ergebnissen geführt. Die Verfahren zur Bestimmung der in kleinsten Mengen vorhandenen Bestandteile sind wesentlich verbessert worden, hauptsächlich durch Einführung der Spektralanalyse. Weiter sind dann noch Fragen, wie die Abhängigkeit gewisser objektiv feststellbarer Wirkungen von der Gegenwart kleinster Mengen von Schwermetallen und ihr Zusammenhang mit der Wasserstoffionenkonzentration, von besonderem Interesse.

Die Untersuchungen über die Radioaktivität der Heilquellen sind zwar, soweit es sich um Feststellung der im Einzelfall vorhandenen Emanationsmengen handelt, zu einem gewissen Abschluß gelangt, ebenso ist auch die Zeit der übertriebenen Bewertung kleinster Emanationsmengen vorüber. Es bleibt aber noch die wichtige Aufgabe, den Mechanismus der Radiumwirkung besser zu verstehen und den Einfluß der sonst im Mineralwasser vorhandenen Stoffe auf dieselbe klar zu erkennen. Weiter ist auch die Frage des Vorhandenseins etwaiger Kolloide und des Einwirkens der Gesamtheit der gelösten Ionen auf die Kolloide des Körpers noch immer ein Gegenstand der Bearbeitung. Ein drittes Aufgabengebiet ist schließlich die Mitwirkung bei Bearbeitung der Deklarationsfrage. Für die Tafelwässer ist durch die vor kurzem erfolgte Veröffentlichung des Entwurfs zu einer Verordnung ein gewisser Abschluß erreicht; für Heilwässer ist noch einige Arbeit zu leisten. —

Dr. Hurdelbrink, Königsberg: „Aufbereitung des Oberflächenwassers in Königsberg.“

Königsberg wird versorgt durch zwei Wasserwerke: von Hardershof mit Teichwasser, von Jerusalem mit Pregelwasser. Zur Aufbereitung hatte H. ursprünglich nur Langsamfilter,

später ist die Einrichtung für Chemikalienzusatz (Mischrinne, Klärbecken, Schnellfilter) vorgeschaltet. Dieselben Einrichtungen, aber keine Langsamfilter, hat J.

In Ostpreußen hat das Wasser vier Monate lang eine Temperatur von 0 bis 0,5°, dann versagte die Ausflockung mit Aluminiumsulfat. Wir nahmen Ferrosulfat; dabei konnte die Ausflockung durch stärkere Alkalität erzwungen und auch analytisch leichter und sicherer verfolgt werden. Dies führte allerdings in J. zu einer nicht ganz so weitgehenden Entfärbung. In H. war kaum ein Unterschied bemerkbar. Andererseits hatten Alaunreste den Betrieb eines Versuchsfilters mit körniger Aktivkohle und der Langsamfilter erheblich gestört, *ja unmöglich gemacht*. Resteisen tut das nicht. Um einen zeitweise auftretenden muffigen Geschmack des Wassers in J. zu beseitigen, wurden in der gleichen Lösung mit dem Alaun dem Wasser 1 bis 2 g  $\text{KMnO}_4$  zugesetzt. Bei Zusatz von Eisenvitriol wurde später die Eisenzugabe mit der Chloratorapparatur teilweise oxydiert. Die Ausfällung konnte dann bei mehr saurer Reaktion mit besserer Entfärbung bewirkt werden. Wir sind daraufhin in J. zu Eisenchlorid übergegangen. Der Kalkzusatz konnte entbehrlich werden. Die Ausflockung erfolgte sehr schnell, besonders bei Zusatz von Kaliumpermanganat. Die Entfärbung war eine sehr gute. Es ist nunmehr geplant, das eine der drei parallelgeschalteten Klärbecken, das jetzt entbehrlich werden kann, für Behandlung mit pulveriger aktiver Kohle herzurichten. Belüftung soll die Kohle in Schwebe halten. Bis jetzt wurde Kohle nur auf dem Filter selbst verwendet. In H. ist die Belüftung des Wassers im ersten Zehntel der Klärbecken bereits eingebaut, um so eine bessere Mischung mit bereits ausgeschiedenen Flocken zu erreichen. Bei Zusatz von Eisenvitriol (gechlort) und Kalk tritt eine wesentliche Verkürzung der Absetzzeit und Verlängerung der Filterlaufzeit ein. Dieselben Vorteile wurden erreicht, wenn das Chlor ganz weggelassen wurde. Die Belüftung ersetzt also auch noch das Chlor. Beide Fälle zeigen deutlich, daß jedes Wasser besonders behandelt sein will.

Dr. W. Heckmann, Bochum: „Zur Frage der Enteisung huminsaurer Wässer.“

In sogenannten huminsauren Wässern liegt das Eisen nicht in besonderer Bindung vor. Der Enteisungsvorgang wird lediglich durch Schutzkolloid- oder Adsorptionswirkung organischer Substanz gestört. Die zur Anwendung kommenden Enteisungsverfahren sind streng genommen Verfahren zur Entfernung oder chemischen Umwandlung der störenden organischen Substanzen. Die bekannten Fällmittelf Verfahren beruhen auf der Entstehung von stark adsorptiv wirkenden Gelen, die die organischen Substanzen entfernen. Bei Anwendung von Kaliumpermanganat wird die organische Substanz chemisch so verändert, daß sie eine Störung des Enteisungsvorgangs nicht mehr bewirken kann. Der gleichzeitig entstehende Braunstein ist der Entmanganung förderlich. Zur Durchführung der Verfahren ist die Einhaltung bestimmter Wasserstoffionenkonzentrationen im Wasser erforderlich. Über die Wahl und Menge des für ein bestimmtes Wasser zweckmäßigen Fällmittels lassen sich allgemein gültige Angaben nicht machen. Eine experimentelle Prüfung muß von Fall zu Fall die für die Enteisung günstigen Bedingungen klären und zugleich für die technische Durchführung Richtlinien geben.

Dr. L. W. Haase, Berlin: „Warmwasserkorrosionen und ihre Verhütung.“

Das Gebiet des Warmwassers wird wegen seiner besonderen Eigenschaften und Anforderungen gegen das Kesselspeisewasser und das Heizungswasser abgegrenzt. Die Korrosionen an Warmwasserbereitungs- und -verteilungsanlagen beruhen auf der elektrochemischen Wirksamkeit des Sauerstoffs hinsichtlich der Förderung der Metall-Lösung. Unterstützt wird diese schädigende Wirkung durch unsachgemäße Bauweise, unzureichende Werkstoffe und unrichtige Betriebsführung.

Zur Bekämpfung derartiger Korrosionen ist die Kenntnis der Betriebsweise der Warmwasserbereitungsanlagen erstes Erfordernis. Die verschiedenen zur Zeit gebräuchlichen Verfahren werden mit ihren Vorzügen und Nachteilen geschildert und Verbesserungsmöglichkeiten angegeben. Neben der Be-

triebsweise bedingt die richtige Wahl des Werkstoffs die Haltbarkeit der Anlagen. Die einzelnen bisher üblichen Werkstoffe, wie Eisen, Stahl, Gußeisen, Armco-Eisen, Kupfer werden hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit besprochen und daneben die an sich wenig brauchbaren Schutzverfahren mit Hilfe von metallischen und nicht metallischen Überzügen. Diese Maßnahmen dienen aber nicht der Beseitigung des schädlichen Sauerstoffs, sondern nur seiner Unschädlichmachung. Die chemischen und die physikalischen Verfahren, die zum Teil in der Kesselspeisewasserpraxis Anwendung finden, haben in dieser Richtung Gutes geleistet. Es werden die physikalischen, die sog. mechanisch-thermischen Verfahren und die ausgesprochen chemischen Verfahren mit ihren Vor- und Nachteilen erörtert und der Hoffnung Ausdruck verliehen, daß durch Beschaffung von Mitteln die Forschung auf diesem Gebiet unterstützt wird. —

Dr. Bärenfänger, Kiel: „Korrosionen im Meerwasser, verursacht durch niedrige Lebewesen.“ (Film.)

Seewasser wirkt korrodierend durch seine Salze und seinen Sauerstoffgehalt. Hinzu kommen mechanische und physikalische Einflüsse durch Bewegungen des Wassers, Wellenschlag, Steigen und Fallen des Wasserspiegels durch Ebbe und Flut. Temperaturschwankungen heruntergehend bis zum Gefrieren. Bakterien und Pilze scheiden für Korrosionen im Seewasser praktisch aus. Dafür aber sind eine Reihe niederer Lebewesen, Algen, Seemuscheln und Seepocken sehr zu beachten, besonders letztere, die schützende Anstriche durchbrechen, abheben und dadurch Seewasser mit seinen korrodierenden Eigenschaften zur Wirkung bringen.

Bohrmuscheln greifen nur Holz an, sind dann aber stark zerstörend. Wenn der Chemiker klare Erkenntnisse schaffen will, dann muß er bei Korrosionen im Seewasser nicht bei seinem ureigensten Gebiet der Chemie stehen bleiben, er muß auch elektrische Einwirkungen und ihre Entstehung in seine Untersuchungen mit einbeziehen, dann aber auch Lebensprozesse, die von großer Einwirkung sein können, wie bei Korrosionen und bei Einleiten von Abwässern in die See.

An Versuchen, das Anwachsen von Seealgen, Seemuscheln und Seepocken zu verhindern, hat es nicht gefehlt, aber ein Dauererfolg ist bis jetzt noch nicht erreicht worden. Dafür gibt es aber jetzt schon einen Lack, der im Wasser nicht erweicht und der zwar das Anwachsen nicht verhindert, wohl aber das Durchbohren und Durchwachsen oder Abheben, so daß der Anwuchs durch Abschaben beseitigt werden kann und ein neuer Anstrich nicht notwendig ist. Derartige Versuche haben sich über Jahre hinaus erstreckt.

Auf Grund dieser im Meerwasser erreichten Erfolge wurde dieser Lack auch für Eisenkonstruktionen angewandt, die dauernd im sprühenden Wassernebel stehen, der zur Entfernung der Kohlensäure und zur Sauerstoffaufnahme bei Enteisung von artesischen Wässern erzeugt wird.

Sitzung am 24. Mai 1934, nachmittags (118 Teilnehmer).

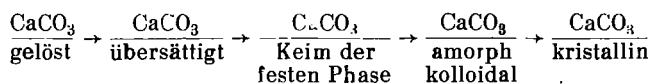
Wissenschaftliche Sitzung:

R. Stumper, Esch zur Alzette (Luxemb.): „Physikalisch-chemische Untersuchungen über die Calciumcarbonat-Ausscheidung des Wassers.“

Damit es zur  $\text{CaCO}_3$ -Ausscheidung kommt, müssen folgende Bedingungen erfüllt sein: 1. Der Gehalt an freier  $\text{CO}_2$  muß den Gleichgewichtswert der sog. „zugehörigen Kohlensäure“ unterschreiten bzw. der  $\text{CO}_2$ -Partialdruck der Gasphase muß unter den diesem Wert entsprechenden  $\text{CO}_2$ -Partialdruck sinken. 2. Das Ionenprodukt  $[\text{Ca}^{++}] \cdot [\text{CO}_3^{--}]$  muß das Löslichkeitsprodukt  $[\text{Ca}^{++}] \cdot [\text{CO}_3^{--}] = k$  überschreiten. 3. Die Übersättigung der Lösung an  $\text{CaCO}_3$  muß aufgehoben werden.

Jede dieser Bedingungen übt auch einen Einfluß auf die Ausscheidungsgeschwindigkeit des  $\text{CaCO}_3$  aus. Mit sinkendem  $\text{CO}_2$ -Gehalt, mit steigendem Übersättigungsgrad nimmt das Tempo der  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Zersetzung zu. Wenn die  $\text{CO}_2$ -Abfuhr aus der Lösung (z. B. durch Luftdurchblasen) und die Bildung der festen Phase (z. B. durch Zusatz von Keimen) genügend beschleunigt werden, erweist sich die  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Zersetzungsgeschwindigkeit dem Quadrat der  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentration proportional, d. h. die Ionenreaktion  $2\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{--} + \text{H}_2\text{CO}_3$  be-

stimmt als langsamster Vorgang der Reaktionskette die Zersetzungsgeschwindigkeit. Unter anderen Versuchsbedingungen überschneiden sich die Einflüsse der Einzelvorgänge, so daß man von einer wohldefinierten Reaktionsordnung nicht sprechen kann. Die Hauptregulatoren der  $\text{CaCO}_3$ -Abscheidung aus reinen  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösungen sind im allgemeinen: der  $\text{CO}_2$ -Partialdruck und die Bildungsgeschwindigkeit der festen Phase:



Die  $\text{CaCO}_3$ -Abscheidung aus übersättigten Lösungen setzt erst nach Ablauf einer Induktionsperiode ein; zwischen dieser (I) und der Anfangskonzentration (C) besteht das einfache Gesetz  $C \cdot \sqrt{I} = \text{Konst.}$  Die Induktionsperiode ist gegenüber Fremdstoffen sehr empfindlich.

Bestimmte pulverförmige Zusätze üben eine Keimwirkung auf die übersättigte  $\text{CaCO}_3$ -Lösung aus und beschleunigen die  $\text{CaCO}_3$ -Abscheidung. Besonders wirksam sind  $\text{CaCO}_3$ , Koks, Graphit, A-Kohle; wobei die Aktivität des  $\text{CaCO}_3$  von seiner Ausbildungsform (Modifikation, Teilchengröße) stark abhängt. Neben diesen Aktivatoren der  $\text{CaCO}_3$ -Abscheidung gibt es auch Inhibitoren, deren Wirkung sich in einer Verlängerung der Induktionsperiode äußert. Der Zusatz von Zinkpulver, das Einhängen einer Zinkplatte oder die Zugabe von 10 mg/l Zn (als  $\text{ZnSO}_4$ ) verzögerten die  $\text{CaCO}_3$ -Abscheidung sehr beträchtlich. Die Übertragung dieser Ergebnisse auf die natürlichen Wässer führt dazu, jedem Wasser eine eigene Individualität zuzuschreiben. —

Dr. G. A m m e r, Essen: „Chemische Kessel- und Wassersteinbeseitigung.“

Vortr. unterscheidet folgende vier Gruppen von Reinigungsarten: 1. Chemische Reinigung durch Säure ohne Zusatz von Schutzstoffen; 2. Chemische Reinigung durch Säure unter Zusatz von Schutzstoffen, und zwar von rein organischen Mitteln, rein anorganischen Mitteln und verschiedenartigen Schutzstoffgemischen; 3. Chemische Reinigung unter Einschaltung eines elektrischen Stromkreises; 4. Chemische Reinigung durch verschiedene Mittel und Verfahren. Hierher gehören vor allem die Naturprodukte, ferner u. a. die alleinige oder kombinierte Steinauflösung mit Verbindungen wie Ätznatron, Soda, Trinatriumphosphat sowie mit anderen Stoffen, die auch während des Betriebes unter bestimmten Voraussetzungen zur Steinbeseitigung verwendet werden können. Auf letztere kann aber z. T. nur kurz hingewiesen werden, da sie vornehmlich zur Steinverhütung, die möglichst anzustreben ist, bestimmt sind. Wenn auch die Meinungen über die beiden Wege zur Steinbeseitigung — mechanische Reinigung und chemische Reinigung — stark geteilt sein mögen, so sind doch Bauart der zu reinigenden Teile und die Betriebsverhältnisse mit an erster Stelle entscheidend für die Wahl der einen oder anderen Reinigungsart. Zweckentsprechende Untersuchungen der chemischen Verfahren vor Anwendung im Betrieb, zu deren Durchführung ein Prüfplan nach eingehenden Versuchen aufgestellt wurde, sind im Interesse der Sicherheit und Sachwerterhaltung angebracht sowie geeignet, Vorurteilen u. U. zu begegnen. —

Dr. Splittgerber, Berlin: „Anforderungen an das Speisewasser für Hochdruck-Kesselanlagen und Überwachung der Wasseraufbereitung.“

Bei Dampferzeugern jeden Systems sind unter der Voraussetzung einwandfreier Speisewasserpflge und Speisewassertechnik und bei Einhaltung der für den Betrieb erforderlichen Regeln alle Betriebsschwierigkeiten vermeidbar: Speisung einer Hochdruckkesselanlage mit Kondensat und Zusatzdestillat ist empfehlenswert, wenn durch entsprechende Betriebsmaßnahmen die Vorteile einer Verdampferanlage ausgenutzt und ihre Nachteile ausgeschaltet werden. Die gleichen Voraussetzungen wie für Verdampferdestillat gelten auch für das Wasser von Dampfumformern und Verdampferkesseln. Aber auch 100%ige Speisung mit chemisch aufbereitetem Zusatzwasser ist in der Praxis durchführbar, ohne daß dabei

irgendwelche Betriebsschwierigkeiten durch Schäumen und Spucken, Ölgehalt, Kieselsäureausscheidungen oder durch Kohlensäure- und Sauerstoffkorrosionen aufzutreten brauchen. Insbesondere die Vorentwärtung eines Rohwassers mit Hilfe von Basenaustauschern eröffnet bei Auswahl eines geeigneten Materials die besten Aussichten. —

Dr. A. Händeler, Chemnitz (Sa.): „Über die Umsetzung von Trinatriumphosphat mit Härtebildnern in wässriger Lösung.“

Vortr. behandelt die Frage des Verbrauchs von Trinatriumphosphat bei der Enthärtung der für die Dampfkessel-speisung dienenden Wässer. Bekanntlich besteht zwischen theoretischen Überlegungen über den mengenmäßigen Phosphatbedarf/Härtegrad/ $\text{m}^3$  und den in der Praxis von mehreren Seiten gemachten Beobachtungen eine Lücke.

An Hand von Literatur und eigenen Untersuchungen kann Vortr. unter Berücksichtigung der Beschaffenheit der entstehenden Niederschläge sagen, daß bei der Umsetzung von Trinatriumphosphat in wässriger Lösung Calciumphosphate mit einem Molquotienten von  $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$  wie 3:1 bei Fällungen mit Überschußphosphat zu erhalten sind. In der Praxis der Wasserreinigung besteht aber auch die Möglichkeit der Bildung von Hydroxylapatiten, nämlich bei Verwendung von weniger Phosphat, als den vorhandenen Härteäquivalenten entspricht. Die ausschließliche Bildung von Hydroxylapatit würde einen Phosphatbedarf/Härtegrad/ $\text{m}^3$  von 10% weniger als bei der Bildung von Tricalciumphosphat zulassen. Weil aber der eigentliche Phosphatniederschlag als Gemisch beider Arten vorliegen wird, ist an Stelle des dem Tricalciumphosphat entsprechenden Phosphatbedarfs von 41 g/Härtegrad/ $\text{m}^3$  38 g einzusetzen. Laboratoriumsversuche mit technischem Phosphat ergeben einen Verbrauch von 40 g/Härtegrad/ $\text{m}^3$ , wobei aber zu berücksichtigen ist, daß die Versuche mit überschüssigem Phosphat, die zur ausschließlichen Bildung von Tricalciumphosphat führen, angestellt wurden.

In einer anderen Versuchsreihe wurde festgestellt, daß die Bildung von Hydroxylapatit aus einmal gefälltem Tricalciumphosphat längere Zeiten braucht, als sich ein Wasser oder die Hauptmenge des Schlammes im Reiner befindet.

Für die in der Praxis beobachtete Tatsache des Minderbedarfs an Trinatriumphosphat je Härtegrad kommt also die Art der Niederschläge als geringfügig in Betracht. Vielmehr ist dafür die thermische Zersetzung der Bicarbonate des Wassers und die Art der Umsetzung von Trinatriumphosphat mit Bicarbonaten verantwortlich. Ein Äquivalent Trinatriumphosphat fällt zwei Äquivalente Härte, nämlich das eine als Erdalkaliphosphat, das zweite als Erdalkalicarbonat bzw. -hydrat.

Zur Berechnung des Phosphatbedarfs für die Enthärtung eines Wassers wird auf Grund obiger Schlüsse eine Formel, (Mineralsäurehärte · 38) + (Carbonathärte —  $\frac{1}{2}$ ) · 19, angegeben, die sich mit den Beobachtungen der Praxis bezügl. des Phosphatbedarfs je Härtegrad, bezogen auf die Gesamthärte, ungefähr deckt. —

Dr. H. Jung, Viersen: „Neue Wege und Möglichkeiten der chemischen Abwasserreinigung.“

Es wurde ein elektrolytisches Verfahren ausgearbeitet, das darin besteht, daß in die Klärbecken Eisen Elektroden in Plattenform eingebaut und mit einer Stromquelle verbunden werden. Unter der Einwirkung des elektrischen Stroms geht Eisen in Lösung, das sich im alkalischen Abwasser zu flockigem Hydroxyd umsetzt und in bekannter und der Salzfällung gleichwertiger Weise die Schmutzstoffe des Abwassers mit niederschlägt. Bei Parallelschaltung und geringstem Abstand der Elektroden wurden die besten Ergebnisse erzielt. Außerdem konnte die Wirkung dadurch noch wesentlich verbessert werden, daß während der Elektrolyse Luft in feiner Verteilung in das Abwasser eingeblasen wurde. So konnte mitteldickes Abwasser in 15 min vollständig ausgefällt werden, wobei der Stromverbrauch 0,15 kWh/ $\text{m}^3$  Abwasser und die zur Ausfällung notwendige Eisenmenge 50 g/ $\text{m}^3$  betrug. Da das Eisen in Plattenform nur ungefähr den achten Teil wie im

Eisenchlorid kostet, konnte durch die elektrolytische Behandlung eine wesentliche Verbilligung erreicht werden. Verteuernd wirkte jedoch noch der erforderliche Stromverbrauch und namentlich bei großen Anlagen erschwerend die technische Durchbildung der Elektrodenbecken.

Diese Nachteile werden behoben durch eine neue „Anwendungsart der Eisenfällung, durch das „Eisen-Kohlensäure“-Verfahren. Hierbei wird dem Abwasser in Gegenwart von metallischem Eisen Kohlensäure zugeführt, die das Eisen als Eisenbicarbonat in Lösung bringt. Danach wird durch starke Belüftung des Abwassers die überschüssig im Abwasser gelöste Kohlensäure ausgetrieben, das Eisenbicarbonat oxydiert und als Ferrihydroxyd gleichzeitig mit den Schmutzstoffen des Abwassers zur Ausflockung gebracht. Als Kohlensäurequelle können Abgase mit einem Kohlensäuregehalt von 10–15%, z. B. Rauchgase oder die Auspuffgase einer Gasmaschine, als Eisenmaterial Abfallspäne, die in den Maschinenfabriken in großen Mengen anfallen und den billigsten Eisenschrott darstellen, Verwendung finden. Die Betriebskosten dieses Verfahrens können auf diese Weise auf ein Mindestmaß herabgesetzt werden. Die Gesamtbehandlungszeit des Abwassers beträgt etwa 30–45 min. Die erzielte Reinigungswirkung ist völlig gleichwertig der Ausfällung mit Ferrisalzen. Die von der chemischen Reinigung nicht erfaßten rein gelösten Schmutzstoffe werden leicht und rasch durch eine nachfolgende kurze biologische Reinigung z. B. mit belebtem Schlamm unschädlich gemacht. —

Dr. F. Sierp und F. Fränsemeier, Essen (vorgetragen von Dr. F. Sierp): „Der biologische Abbau von Phenol.“

Die Frage: Ist der Abbau des Phenols bei biologischen Anlagen und bei der Selbstreinigung im Fluß ein biologischer oder rein chemischer?, muß dahin beantwortet werden, daß dies in erster Linie ein biologischer Vorgang ist. Der Abbau erfolgt in erster Linie durch Bakterien, die eine sehr starke Anreicherung in den Lösungen zeigen. Abwässer und auch Flüsse führen genügend phenolabbauende Bakterien, die sich bei erhöhten Phenolmengen sehr stark entwickeln. Versuche, die bei dem biologischen Abbau auftretenden Zwischenprodukte zu erfassen, führten zu keinem klaren Ergebnis. Als Endprodukt tritt Kohlensäure auf. Es wird versucht, die Zusammenhänge der Sauerstoffaufnahme mit der Kohlensäurebildung zu klären. Die Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfes ergab, daß 1 mg Phenol einen biochemischen Sauerstoffverbrauch von rund 1,8 mg nach 5 Tagen und 2,2 mg nach 20 Tagen hat. Der Kaliumpermanganatverbrauch beträgt für 1 mg Phenol an Stelle der berechneten 9,4 mg nur 7,7 mg. Der biochemische Sauerstoffbedarf verhält sich demnach zum Kaliumpermanganat wie 1:4,25 bzw. auf den Sauerstoff im Kaliumpermanganat bezogen wie 1:1.

Es wird die Frage geprüft, wodurch die Geschwindigkeit des Phenolabbaues beeinflusst wird. Der Phenolabbau ist abhängig von der Konzentration und der Anwesenheit geeigneter Nährsalze. Ferner wird die Abhängigkeit des Phenolabbaues von der Anwesenheit einer bestimmten Abwassermenge, der Einfluß des Schlammes, insbesondere des Flußschlammes, und der Einfluß der Temperatur auf den Phenolabbau gezeigt. —

Sitzung am 25. Mai 1934 (53 Teilnehmer).

#### Wissenschaftliche Sitzung:

Prof. Dr. R. Czernsny, Berlin: „Neues zur Frage der Phenolbestimmung.“

Angeregt durch die kürzlich erschienene Arbeit von Hilpert und Gille<sup>1)</sup>, über die Bestimmung sehr kleiner Phenolmengen in wässriger Lösung, hat Verf. es unternommen, auf Grund der Diazoreaktion und unter Benutzung der in obiger Arbeit aufgestellten Prinzipien der Diazotierung und Kuppelung ein einfaches, für fischereiliche Zwecke geeignetes Verfahren der Phenolbestimmung auszuarbeiten. Gegenüber dem bisher vom Verf. angewendeten (eine Abänderung der Reaktion von Folin

und Denis) bietet das neue Verfahren den Vorteil einer erheblich größeren Spezifität (es spricht nicht an auf Eiweiß- und Harzstoffe) und den der größeren Einfachheit, weil nur wenige und leicht zu bereitende Reagenslösungen benötigt werden. Als Nachteile stehen dem gegenüber das Nichtansprechen auf Chlorphenole und verschiedene Empfindlichkeit und Farbqualität bei den verschiedenen Phenolarten. Außerdem ist vorteilhaft, daß Eiskühlung entbehrlich ist, weil das Amin in sehr geringer Konzentration gelöst in  $\frac{1}{10}$  HCl diazotiert wird. Als Amin wird m-Nitranilin verwendet, auf 50 cm<sup>3</sup> Lösung setzt man etwa 10 mg festes Natriumnitrit. Beim Phenol liefert die Reaktion ein Gelb mit schwachem Orangestich, beim m-Kresol ein Orange gelb, beim p-Kresol ein schwach violett getöntes Rot, das an schwach saures Methylorange erinnert. Die Farblösungen sind bemerkenswert lange haltbar. Bei Abwesenheit von Phenol bleibt die Flüssigkeit absolut farblos. Die unteren Nachweisgrenzen betragen für Phenol und m-Kresol 0,01 mg/l, für p-Kresol 0,1 mg/l. Für reine Phenollösungen ist p-Nitranilin am empfindlichsten, für Kresol oder Mischungen beider ist m-Nitranilin geeigneter. Sulfanilsäure soll für die sogen. Fäkalreaktion vorbehalten bleiben, die in ähnlicher Art vorzunehmen ist, wie hier vorgeschlagen wird. Weitere Versuche mit Aminen von größerem Molekulargewicht dürften vielleicht noch gleichmäßigere Resultate in bezug auf Gleichmäßigkeit der Empfindlichkeit und Farbqualität erbringen (Derivate des  $\beta$ -Naphthylamins?), andererseits bietet das bisherige Verfahren den Vorteil der Unterscheidungsmöglichkeit von Phenol und Kresol. —

Dr. H u s m a n n, Zürich: „Reinigung von Abwässern aus Stärkefabriken.“

Bei der Fabrikation von Stärke, insbesondere derjenigen aus Kartoffeln fallen zwei Gruppen von Abwässern an, die beide nicht ohne entsprechende Klärung und Reinigung dem Vorfluter übergeben werden können; die erste Gruppe umfaßt die Abwässer, die in der Hauptsache durch suspendierte mineralische Bestandteile und nur durch wenig gelöste organische Stoffe verunreinigt sind. Zu dieser Gruppe gehören die Schwemm- und Waschwässer. Ihre Reinigung wird man in entsprechenden Kläreinrichtungen durch einfaches Entschlammern vornehmen müssen. Diese mechanische Reinigung muß unter gewissen Bedingungen noch durch eine Chlorung der Abwässer ergänzt werden. Um von dieser Art Abwässer möglichst wenig in die Vorflut einleiten zu müssen, empfiehlt es sich, sie möglichst lange im Kreislauf zu halten.

Zur zweiten Gruppe sind solche Abwässer zu rechnen, die in der Hauptsache durch suspendierte oder gelöste organische stark fäulnisfähige Stoffe verunreinigt sind, und nur verhältnismäßig wenig mineralische Fremdstoffe enthalten. In diese Gruppe fallen die Fruchtwässer, Stärkewaschwässer, die Abwässer aus der Pülpepresse und die sonstigen noch im Fabrikationsgang erzeugten Abwässer. Diese Abwässer, ungeklärt in die Vorflut abgeleitet, verursachen primär und sekundär großen Schaden. Ihre Reinigung muß daher, um vollkommen und ausreichend zu sein, nach biologischen Verfahren erfolgen. Nach dem heutigen Stande der Abwassertechnik steht die Verrieselung der Abwässer, besonders bei Kartoffelstärkefabriken, noch immer im Vordergrund, zumal fast immer ausreichend große Landflächen in nächster Nähe der Fabrik zur Verfügung stehen. Bei denjenigen Stärkefabriken, die Reis, Weizen oder Mais als rein technische Betriebe das ganze Jahr hindurch verarbeiten, sind die zur Verrieselung erforderlichen geeigneten Landflächen oft gar nicht, oder nur unter großem Kostenaufwand zu erwerben. Hier müssen dann künstliche biologische Reinigungsverfahren Platz greifen (Tropfkörper, belüftete Tropfkörper, Emscherfilter, Belebtschlammverfahren). Auch eine elektrolytische Reinigung ist möglich. Welches der einzelnen Reinigungsverfahren, allein oder in Kombination mit dem anderen, nach erfolgter mechanischer Reinigung der Abwässer im Bedarfsfalle anzuwenden ist, wird man zweckmäßig durch eine Versuchsanlage im halotechnischen Maßstabe und durch vergleichende Kostenberechnungen ermitteln können.

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 46, 326 [1933].

Dr. E. Nolte, Dipl.-Ing. H. Justus Meyer, Dr. E. Fromke, Magdeburg: „Versuche zur Durchführung des Belebtschlammverfahrens bei gewerblichen Abwässern.“ (Vorgetragen von Dipl.-Ing. H. J. Meyer.)

Um auf den Betrieben geeignete Versuche durchführen zu können, wurde im Flußwasseruntersuchungsamt Magdeburg eine Apparatur geschaffen, die das genaue Modell einer Großanlage darstellt. Die Anlage arbeitet nach dem *Haworth*-Verfahren und kann unter Einblasen von Zusatzluft betrieben werden. Die Trennung von Abwasser und Schlamm geschieht mittels einer besonders konstruierten Seitentaschenklärung. Die Größenverhältnisse der etwa 70 l fassenden Anlage gestatten genaueste Dosierung des Zuflusses sowie einwandfreie Kontrolle aller Reinigungsvorgänge. Die Apparatur arbeitete während der Kampagne 1933 auf der Zuckerfabrik Salzwedel. Es zeigte sich dort, daß Zuckerfabrikabwässer nach Vorbehandlung im *Nolteschen* Gärfaulverfahren durch Belebtschlamm bis zu fast 100% gereinigt wurden. Innerhalb einer Woche entwickelten sich ausreichende Mengen Schlamm. Die organischen Säuren wurden bei 24stündiger Belüftung von rund 1000 mg/l auf fast 0 mg/l abgebaut.

Bei Versuchen im Laboratorium ergab sich, daß mit dem in Salzwedel erhaltenen Schlamm auch reine Buttersäure zerstört werden konnte. Die Wirkung des Schlammes ließ jedoch nach einigen Tagen nach. Erst nach Zusatz eines Aktivierungsmittels erhielt er wieder sofort seine volle Reinigungskraft zurück. Die Menge der zugesetzten aktivierenden Substanz betrug 1 g auf 100 l Abwasser. Gelöst in Magdeburger Leitungswasser, wurden nach dem aufgefundenen Verfahren folgende organische Verbindungen einzeln abgebaut: Buttersäure, Milchsäure, Essigsäure, Zucker, Milchzucker, Phenole und Kresole. Der jedesmal in der Anlage eintretende Sauerstoffabfall entsprach dem biochemischen Sauerstoffbedarf der einzelnen Verbindungen. Auf diese Weise konnte aus organischen Verbindungen und Produkten wie z. B. Essigsäure und Melasse künstlicher Belebtschlamm gewonnen werden. Das Belebtschlammverfahren ist damit überall vom Zusatz häuslichen Abwassers unabhängig geworden.

Besonders große Bedeutung kommt dem neuen Verfahren bei der Reinigung von Braunkohlenschwefel- und Generatorenwässern zu. Mehrere Monate hindurch konnten in der Apparatur diese Abwässer bis zu einem Phenolgehalt von 370 mg/l, einem Permanganatverbrauch von rund 5000 mg/l sowie einem Schwefelwasserstoffgehalt von etwa 100 mg/l ohne jede Störung gereinigt werden. Nach 24stündiger Belüftungsdauer enthielt das gereinigte Abwasser nur noch 0,2–0,7 mg/l Phenole bei einem Permanganatverbrauch von 200–300 mg/l Schwefelwasserstoff sowie andere schlecht riechende Stoffe waren darin nicht mehr vorhanden. —

Prof. Dr. R. Czensny, Berlin: „Kupferhaltige Abwässer, ihre Wirkung und ihr Nachweis im Vorfluter.“

In der Wasserwerkspraxis dient Kupfer hauptsächlich zur Algenbekämpfung. Da durch Abwässer unter Umständen Kupfersalze in den Vorfluter gelangen können, studierte Verf. die Einwirkungen dieser Salze auf Fischgewässer. Auf die Fische selbst wirkt Kupfer sehr ungünstig. Bereits 5 mg/l Kupfersulfat töten Weißfische innerhalb zweimal 24 h. Forellen sind noch bedeutend empfindlicher, erst bei 0,1 mg/l Sulfat ist die untere Grenze der Schädlichkeit gerade erreicht (*Ebeling*). Dabei läßt sich eine Tötung durch Kupfer an den Fischen weder anatomisch noch chemisch nachweisen. Dagegen beobachtete Verf. eine sehr eigentümliche Speicherwirkung für im Wasser gelöstes Kupfer durch die untergetauchten grünen Wasserpflanzen und gründete darauf ein Verfahren zum Nachweis kupferhaltiger Abwässer im Vorfluter. Die Pflanzen werden getrocknet, verascht und in der Asche das Kupfer nach dem unten beschriebenen Verfahren bestimmt. Man verwende dazu nicht mehr als ½ g Trockensubstanz, da sonst das in Spuren überall vorhandene Kupfer sich störend bemerkbar macht. Mit Sicherheit gelingt der Nachweis allerdings nur innerhalb einer Vegetationsperiode dieser Pflanzen. Unschädlich für Fische, außer Salmoniden, dürfte noch 1 mg/l sein, daher können zur Algenbekämpfung in fischereilich genutzten Gewässern noch maximal ½ mg/l

Kupfersulfat unbedenklich empfohlen werden. Mehrfach wiederholte Kupferungen mit kleinen Mengen sind wirksamer als einmalige mit größeren. Fälle von Fischsterben durch kupferhaltige Abwässer sind selten, vielfach wirken noch andere Fischgifte (z. B. die sehr giftigen Cyanide) mit. Bei einem durch derartige Abwässer einer Versilberungsfabrik verursachten Forellensterben gelang Verf. der Nachweis des in den Abwässern auch enthaltenen Kupfers noch 1½ Monate danach durch Analyse der in dem Fluß wachsenden Pflanzen.

Zur analytischen Bestimmung des Kupfers wurde die Reaktion von *Spaku* herangezogen (Bildung des in Chloroform löslichen, intensiv grün gefärbten Kupfer-Pyridin-Rhodanid-Komplexes). Für wässrige Flüssigkeiten empfiehlt Verf., 15 Tropfen 20%iger Ammoniumrhodanidlösung + 0,5 cm<sup>3</sup> Chloroform auf 25 cm<sup>3</sup> Wasser anzuwenden und vorsichtig durchzuschütteln. Bei Anwesenheit von Kupfer ist nach dem Absitzen das Chloroform grün gefärbt. Man vergleicht mit ebenso behandelten Kupferlösungen bekannten Gehaltes. Es folgen Vorschriften zur Untersuchung von Pflanzen, Schlammproben und sonstigem organischem Material. Zum Schluß wird auf die wenigen störenden Stoffe (die Reaktion ist durchaus spezifisch für Kupfer) kurz eingegangen. Die Empfindlichkeit der Reaktion ist zwar etwas geringer als die mit Dithizon, dafür aber viel einfacher, und die Reagenslösungen sind durchaus haltbar und einfach zu bereiten. —

#### XIV. Fachgruppe für Landwirtschaftschemie.

Vorsitzender: Dr. F. Alten, Berlin.

Sitzung am 24. Mai 1934 (47 Teilnehmer).

##### Geschäftliche Sitzung:

Der neuernannte Vorstand setzt sich wie folgt zusammen: 1. Vorsitzender: Dr. Alten, Berlin; stellvertretender Vorsitzender: Prof. Trénel, Berlin; 2. Vorsitzender: Prof. Kappen, Bonn; Schriftführer: Dr. Pfützer, Ludwigshafen-Limburgerhof; Beisitzer: Reg.-Rat Seidler, Berlin, Dr. Schmitt, Darmstadt, Prof. Hager, Bonn, Dr. Thun, Kappeln.

##### Wissenschaftliche Sitzung:

Dr. R. Thun, Kappeln: „Praktische Mitarbeit des Agrikulturchemikers in landwirtschaftlichen Versuchsringen (9jährige Erfahrungen eines Versuchsring-Laboratoriums).“

Zur Steigerung der Leistung der deutschen Landwirtschaft ist ein Heranbringen der Ergebnisse wissenschaftlicher Forschung bis an den kleinsten bäuerlichen Betrieb in weit stärkerem Maße als bisher unbedingte Notwendigkeit. Insbesondere müssen die Ergebnisse chemischer Forschung auf dem Gebiet der Bodenkunde, Pflanzenernährung und Düngung für jeden landwirtschaftlichen Betrieb nutzbar gemacht werden. Der beste Weg dazu von der Theorie zur Praxis führt über die landwirtschaftlichen Versuchsringe, d. s. vom Staat gestützte Selbsthilfeeinrichtungen der Bauern, durch die eine technischerfüllte Förderung auf allen Gebieten des landwirtschaftlichen Betriebes erzielt werden soll. — Die Wichtigkeit der praktischen Mitarbeit des Agrikulturchemikers wurde in Deutschland in besonderem Maße in Angeln erkannt, wo im Jahre 1925 mit Gründung der Versuchsringe gleichzeitig ein eigenes Speziallaboratorium eingerichtet wurde, das unter Leitung eines Chemikers nunmehr bereits seit 9 Jahren gearbeitet hat. Auf Grund der im einzelnen näher dargelegten Ergebnisse, Erfahrungen und praktischen Erfolge wird die Anregung zu einem Ausbau der vorhandenen landwirtschaftlichen Versuchsstationen in Richtung einer verstärkten praktischen Mitarbeit des Agrikulturchemikers in der Landwirtschaft gegeben. —

##### Aussprache:

Wilhelmj, Berlin: Felddüngungsversuche sind zu umständlich und zu teuer. Genaue Auskunft über die getroffenen und noch zu treffenden Düngungsmaßnahmen gibt der leicht ausführbare und billige Mikrodüngungsversuch von *Sekera*, Wien. — Hager, Bonn: Es ist vor allem organisatorisch die Frage der Einrichtung der Institute und der Arbeitsweise zu prüfen. Die Untersuchung ist den Chemikern zu überlassen.