

sowie der Ges. f. chem. Industrie in Basel statte ich hiermit meinen ganzen Dank ab, dafür, daß ersterer die Anregung zu dieser Arbeit gab und letztere mir gestattete, ihre ausgezeichnete Bibliothek sowie ihre technischen Hilfsmittel für die vorliegende Untersuchung zu benutzen.

#### Literatur.

1. Knecht u. Milnes, J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 11, 131 [1892]. Knecht u. Milnes, J. Soc. Dyers Colourists 1897, 21. Grandmougin, Moniteur scient. 1894, 66. Pearson, J. Soc. Dyers Colourists 1909, 81. Herbig, diese Ztschr. 32, 120 [1919]. R. Haller, Helv. chim. Acta 13, 625 [1930]. — 2. Bulard, Moniteur scient. 1894, 333. C. H. L. Schmidt, Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem. 36, 343. — 3. Cross, Bevan u. Briggs, J. Soc. chem. Ind. 27, 260 [1908]. — 4. R. Haller u. H. vom Hove, Helv. chim. Acta 15, 357 [1932]. — 5. K. v. Allwörden, diese Ztschr. 29, 77 [1916]. — 6. J. Loeb, Die Eiweißkörper, Berlin 1924,

S. 202. — 7. F. G. Donnan, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 17, 572 [1911]. J. Loeb, l. c., S. 145. — 8. Kraus u. Waentig, Text. Forsch. 1, 95 [1909]. — 9. A. Engeler, Über Verfahren zum Nachweis von Alkali- und Lichteinflüssen auf Wolle, Diss. Techn. Hochschule Zürich 1925, S. 32. — 10. J. Loeb, l. c., S. 158, 169 und 206. — 11. E. Elöd und E. Silva, Z. physik. Chem., Abt. A, 137, 124 [1928]; Melliands Textilber. 10, 471 [1929]; 12, 757 [1931]. E. Elöd und F. Böhme, ebenda 13, 365 [1932]. — 12. E. Elöd u. E. Silva, ebenda 10, 471 [1929]. — 13. S. R. u. E. R. Trotman, J. Soc. chem. Ind. 45, 111 [1926]. — 14. Cross, Bevan u. Briggs, ebenda 27, 260 [1908] (Cross reaction); Analyst 33, 198 [1908]. — 15. H. vom Hove, Autoreferat, Melliands Textilber. 14, 601 [1933]. — 16. H. Pauly, diese Ztschr. 23, 77 [1910]; 30, 125 [1917]. W. Sieber, Melliands Textilber. 9, 326 [1928]. — 17. C. H. L. Schmidt, l. c.; vgl. auch Knoll & Co.: D.R.P. 95 580 (1897), bzw. Chem. Ztbl. 1898, I, 812. — 18. J. Loeb, l. c., S. 39.

[A. 92.]

## ZUSCHRIFTEN

Prof. Dr. W. Heisenberg, Leipzig:

### Wandlungen der Grundlagen der exakten Naturwissenschaft in jüngster Zeit.

Die Erlaubnis zum Abdruck des obenerwähnten Vortrages auf S. 697 unserer Zeitschrift verdanken wir dem Entgegenkommen des Autors, der Geschäftsstelle der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte und des Verlags Springer. Der Vortrag wurde zuerst im Organ der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte, den „Naturwissenschaften“, auf S. 669 herausgebracht.

### Zur Phenolbestimmung in Wasser und Abwasser<sup>1)</sup>.

Von Dr. A. Engelhardt, Frankfurt a. M.

Die bemerkenswerten Darlegungen dieses Aufsatzes lassen leider die Veröffentlichungen auf diesem Arbeitsgebiet in der Zeitschrift Brennstoff-Chemie unberücksichtigt, so die Darlegungen von E. Kres, Recklinghausen, „Über die Bestimmung von Phenolen (sauren Ölen) in Gas- und Schmelzwässern“<sup>2)</sup>. Die hier angegebene Untersuchungsmethode wird für die Kontrolle der Entphenolung von Gaswasser in großem Umfange angewandt und trägt den Erfordernissen der Praxis — Berücksichtigung der im Gaswasser enthaltenen Nichtphenolstoffe — weitestgehend Rechnung; insbesondere enthält sie bereits den von Meinck und Horn gegebenen, seit langem in die Mentalität aller mit der Betriebskontrolle von Entphenolungsanlagen betrauten Kokereichemiker übergegangenen Hinweis, daß diese „Phenolbestimmung“ in Gaswasser keine absoluten, sondern nur relative Werte angibt, und Kres spricht daher bereits von „Phenolwertfaktor“ und „Gaswasser-Phenolwert“. Dieser Begriff reicht für die Technik der Gaswasserentphenolung aus, da er jene Phenolmenge kennzeichnet, die mit dem in der Technik üblichen Verfahren bestenfalls aus dem Gaswasser gewonnen werden kann. Hierhin gehören natürlich nicht die Polyoxykohlenwasserstoffe, welche in den bei der Phenolgewinnung angewandten Waschölen bekanntlich praktisch unlöslich sind. Der Begriff „höhere Phenole“ im Aufsatz von M. und H. — Tab. 1 —, welcher sich auf Gasanfalls- bzw. Kokereigaswasserphenole bezieht<sup>3)</sup>, umschließt daher nur Spuren Dioxibenzole, im wesentlichen aber höhere Homologe des Phenols.

Darüber hinaus scheint mir die lediglich durch wenige, methodisch unzureichend gekennzeichnete Modellversuche belegte Kritik von M. und H. an der Benutzung einer Wasserdampfdestillation im Arbeitsgang der Phenolbestimmungsmethode wenig berechtigt. Es ist zu berücksichtigen, daß eine solche Wasserdampfdestillation im Rahmen der Analysenmethode nur auf vorbehandeltes — bei Kres mit Kupfersulfat — Gaswasser anzuwenden ist.

<sup>1)</sup> Vgl. F. Meinck u. M. Horn, diese Ztschr. 47, 625 [1934].

<sup>2)</sup> Brennstoff-Chem. 11, 369 [1930].

<sup>3)</sup> Diese Phenole sind nicht aus Abwasser gewonnen, sondern direkt aus dem Gaswasser vor der Ammoniakgewinnung, also bevor das Gaswasser Abwasser wird.

Die Phenole sind in das Gaswasser im wesentlichen durch Wasserdampfdestillation hineingelangt, was daraus hervorgeht, daß auch die Hydroxylverbindungen von geringerer Wasserdampflichkeit, wie sie in Tabelle 4 (M. und H.) bei einer Flüchtigkeitsprüfung erwähnt sind, bei der üblichen fraktionierten Gaskühlung in viel stärkerem Maße im Teer als im Gaswasser vorkommen. Für die spezielle Gaswasser-Aufbereitungstechnik — vielleicht nicht für die Abwasseruntersuchung — ist dieser Flüchtigkeitsversuch auch deshalb wenig beweiskräftig, weil er mit Konzentrationen von 25 g/l m<sup>3</sup> (5 mg/200 cm<sup>3</sup>) Wasser ausgeführt worden ist, d. h. einer Konzentration, die nur 0,5 bis 2,5% des üblichen Gaswasser-Phenolwertes (1 bis 5 kg/l m<sup>3</sup>) darstellt und als Entphenolungseffekt bei dem heutigen Stand der Technik praktisch nie erreicht wird. Bei höheren Konzentrationen wird die Flüchtigkeit der Naphthole und Dioxibenzole — vielleicht außer Hydrochinon — mit Wasserdampf eine viel bessere sein, was sich bereits aus überschlägigen Tensionsüberlegungen ohne weiteres ergibt. Hierbei muß auch noch betont werden, daß bei der Phenolbestimmungsmethode die Wasserdampfdestillation aus saurem Medium ausgeführt wird, in dem die Tension der Hydroxylverbindungen höher ist als in neutralen oder sogar alkalischen Lösungen.

Die weitgehende Wasserdampflichkeit der bei der Entphenolung von Gaswasser in Waschölen absorbierten Phenole ergibt sich aus der Tatsache, daß z. B.<sup>4)</sup> das mit Phenolen beladene Triärylphosphat durch Wasserdampfdestillation regeneriert wird, d. h. seine Phenoltension wird praktisch auf Null gebracht.

Selbstverständlich behalten die Ausführungen von M. und H. in ihrer Beschränkung auf die Untersuchung von Wasser und Abwasser mit geringem Phenolgehalt ihren Wert. Ob allerdings die nicht oder weniger mit Wasserdampf flüchtigen Phenole für die Beurteilung der Reinheit von Brauchwasser und Abwasser die gleiche Rolle spielen wie die flüchtigen Phenole, muß nach eigenen Erfahrungen bezweifelt werden. M. E. werden im Wasser evtl. vorhandene Polyoxyverbindungen viel leichter biologisch abgebaut als die eigentlichen Phenole, da sie ein bedeutend höheres Reduktionspotential besitzen.

Für das Vorkommen von Polyoxyverbindungen in Wasser und Abwasser enthält der Aufsatz von M. und H. leider keine zahlenmäßigen Belege, da die ausgeführten Versuche sich ausschließlich auf künstlich hergestellte Lösungen von aromatischen Hydroxylverbindungen, nicht aber auf Wasserproben der Praxis beziehen.

### Entgegnung.

Von Dr. F. Meinck und M. Horn.

Die Zuschrift geht offenbar an dem eigentlichen Sinn unserer Ausführungen vorbei: die Brauchbarkeit der einzelnen Bestimmungsverfahren für die Zwecke der Praxis ist nur in einem Falle: bei der Erörterung des Gibbsschen Verfahrens angezweifelt worden, und auch hier nur mit den nötigen Einschränkungen. (Daß das Verfahren von Kres mit gutem Erfolge bei der Betriebsüberwachung von Entphenolungsanlagen benutzt wird, war uns bekannt; nach diesem Verfahren wird auch in der Landesanstalt

<sup>4)</sup> Schönburg, Brennstoff-Chem. 12, 69 [1931].