

Akkra und Bahia. In einem anderen Fall zeigte ein ausschließlich aus Bahiabohnen hergestelltes Schokoladenerzeugnis die Fettjodzahl 39,5. Es wurde dann festgestellt, daß das kalt mit Äther extrahierte und mit Petroläther umgelöste Fett aus Elfenbeinküste- und Akkrabohnen normale Jodzahlen zwischen 35 und 36, das Fett aus Bahiabohnen dagegen die Jodzahl 39,5 aufwies. Es war etwas schmierig, die Reibprobe versagte, der Schmelzpunkt lag normal bei 32,0°. Die abweichenden Eigenschaften des Fettes aus Bahiabohnen wurden auch von anderer Seite bestätigt; Fincke gab letzthin sogar die Jodzahl 44 hierfür an.

Aussprache:

Strohecker, Gelsenkirchen: Wie steht es mit der Unterscheidbarkeit von Illipétfett und Kakaobutter? Sie zeigen meines Wissens eine verschiedene Reaktion gegenüber UV-Licht. **Vortr.:** Illipétfett hat eine höhere Jodzahl als Kakaobutter (50–60) und unterscheidet sich von dieser auch durch andere Kennzahlen. Im Gegensatz hierzu ist eine Verfälschung mit Tengkawangfett analytisch schwer nachweisbar. **Popp**, Frankfurt a.M.: Wenn Kakaobutter mit höheren Jodzahlen vorkommt, so sind auch übermäßige Zusätze von geriebene Nüssen und dergleichen zur Schokoladenmasse schwerer nachweisbar. **Vortr.:** Ja, in extremen Fällen (Verwendung von Bahiakakao und geriebene Mandeln usw. in ohne Deklaration zulässigen Mengen) sind Jodzahlen bis zu 43 denkbar. **Lange**, Hattersheim: Der Zusatz von Fremdfetten dürfte im allgemeinen schwer nachweisbar sein, weil diese immer nur in geringen Mengen mitverwendet werden. Im übrigen werden Bahiabohnen nur in geringen Mengen für Milkschokoladen verwendet, so daß die dadurch bewirkten Jodzahlserhöhungen nicht sehr groß sein können. **Vortr.:** Nach meinen Feststellungen sind Bahiabohnen auch schon allein zur Herstellung von Speiseschokolade verwendet worden.

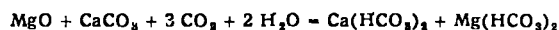
Ld. [VB 442]

GDCh-Fachgruppe „Wasserchemie“

am 15. und 16. September 1952 in Bad Homburg

HOLLUTA, Karlsruhe: Zur Entsäuerung durch Magno-Filtration.

Zur Klärung der umstrittenen Frage, in welchem Umfange und auf welche Weise sich die beiden Hauptbestandteile halbgebrannter Dolomite, das sind CaCO_3 und MgO an der CO_2 -Bindung bei der Wasserentsäuerung beteiligen, wurden zahlreiche systematische Versuche an Versuchsfilteranlagen ausgeführt. Untersucht wurden Wasser von 3–17° d KH mit Gehalten von 10–160 mg/l freier Kohlensäure. Das verwendete Filtermaterial war Magno-Masse verschiedener Körnung. Soll ein Reinwasser erzielt werden, das sich im Carbonat-Kohlensäure-Gleichgewicht befindet, so trägt bei niedrigen Härten das CaCO_3 , bei höheren das MgO die Hauptlast der Entsäuerung. Die theoretische Entsäuerungsgleichung



gilt nur für ein Übergangsgebiet bei einer bestimmten mittleren Ausgangscarbonathärte und dann unabhängig von der im Rohwasser vorhandenen freien Kohlensäure-Menge, sowie in wenigen Sonderfällen. Bei der gleichen Härte geht die zur Erreichung eines Gleichgewichts im Reinwasser notwendige Filtrationsgeschwindigkeit durch ein Minimum. Erst unterhalb dieser Härte hält das Filter nicht unbeträchtliche Mengen an freier Kohlensäure teils durch Adsorption, teils durch Einbau auf normaler Weise unbesetzte Zwischengitterplätze zurück. Diesen Befunden entsprechend ändert sich auch der relative Härtezuwachs des Wassers bei Entsäuerung. Er ist bei hohen Ausgangshärten ganz wesentlich geringer als bei niedrigen, und ist abhängig von der freien Kohlensäure im Rohwasser. Die zur Erreichung des Gleichgewichts im Reinwasser unter verschiedenen Bedingungen erforderlichen Filtergeschwindigkeiten wurden festgelegt und ihre Beziehungen zum Rohwassercharakter ermittelt. Der Einfluß der Korngröße des Filtermaterials wurde bestimmt.

LIST, Essen: Entkieselung durch Flockung.

Bei der Entkieselung durch hochbasische Austausch, bei deren Anwendung eine Vollentsäuerung notwendig ist, steigen die Kosten mit dem Salzgehalt des aufzubereitenden Wassers, so daß von Fall zu Fall zu prüfen sein wird, ob nicht bei weniger hohen Ansprüchen an die Wasserqualität die älteren Verfahren der Adsorption-entkieselung anwendbar sind. Diese Verfahren, bei denen mit Kalk und Magnesiumoxyd in der Kälte und mit Magnohydrat bei höherer Temperatur gearbeitet wird, verbinden Vorflockung mit Entkieselung, sind billig und dort vor allem anzuwenden, wo das Rohwasser durch Schwebestoffe, Eisen, Humate usw. verunreinigt ist. Kieselsäure stört im Turbinenbetrieb bei höheren Drucken. Für 80 atü wurde ein Höchstwert von 20 mg SiO_2 /l festgelegt, für Drucke über 100 atü sollte der Kieselsäuregehalt 5 mg/l nicht übersteigen.

Ziel der Speisewasseraufbereitung ist, mit einer möglichst kleinen Apparatur, niedrigen Kosten und ohne Erhöhung des

Neutralsalzgehaltes zu entkieseln. Die beste Wirkung wird mit kolloidal feinem Magnesiumoxyd, auf dessen „innere Oberfläche“ es dabei ankommt, erzielt. Die Wirkung steigt mit Temperatur (das sog. Hoechst-Verfahren arbeitet bei 97° C) und pH-Wert (optimale Werte 8–9, in USA ca. 10,0). Die Größe der Apparatur hängt von der unbedingt notwendigen Reaktionszeit ab, die sich mit steigender Temperatur verkürzt. Da es sich um Adsorptionsvorgänge handelt, ist eine Schlammumwälzung, die eine intensive Berührung des Wassers mit dem gebildeten Schlamm gewährleistet, erforderlich. Bei Anwendung von Magno oder Magnesiumoxyd wird der Neutralsalzgehalt nicht erhöht; kommt es hierauf nicht an, so kann auch das mit Magnesiumchlorid und Tonerdenatron arbeitende sog. Bitterfelder Verfahren gewählt werden. Im Ausland sind weitere Verfahren ausgearbeitet worden; — sie alle beweisen, daß sich neben der modernen Austausch-entkieselung die Flockungs-entkieselung im Rahmen der Kessel-speisewasseraufbereitung weiterhin behaupten wird.

SCHILLING, Wiesbaden: Über die Enthärtung mit Barium-Verbindungen.

Die Beseitigung der Sulfat-Ionen im Wasser zusammen mit der Enthärtung wurde seit 100 Jahren mittels Bariumcarbonat versucht. Der allgemeinen Einführung dieses Entsalzungsverfahrens auf dem Fällungswege stand die Schwerlöslichkeit des Bariumcarbonats und die feindisperse Form des gebildeten Bariumsulfats im Wege, die große unwirtschaftliche Bariumcarbonat-Verbräuche bei Reaktionszeiten von 3–4 h bedingten.

Bei dem neuen Verfahren wird das Bariumcarbonat durch Umsetzung mit Kalkhydrat oder hydratisiertem, kaustisch gebranntem Dolomit in der Hitze in leicht lösliches Bariumhydrat verwandelt, welches augenblicklich und vollständig mit den Sulfat-Ionen reagiert. Das Magnesiumhydrat des Dolomits bindet gleichzeitig die Kieselsäure, während Kohlensäure und Bicarbonate durch Kalkhydrat gefällt werden. Chlorid-Härte wird durch Soda ohne Überschuß gefällt und die Resthärte durch Trinatriumphosphat ausgeschieden.

In einem speziell konstruierten Reaktor benötigt das kombinierte Fällungsverfahren zur Fällung und Klärung nur 1 1/4 h Reaktionszeit.

W. SCHMITZ, Freudenthal b. Witzenhausen: Beitrag zur Untersuchungsmethodik der Hydrochemie fließender Gewässer.

Ausgehend von den Schwarzenbachschen Verfahren der titrimetrischen Calcium- und Härtebestimmung im Wasser mit Dinatrium-äthylendiamin-tetraacetat wurde eine Methode zur Bestimmung von Säurebindungsvermögen, Calcium und Magnesium in einem Titrationsgang in 50 cm³ Wasserprobe ausgearbeitet. Die Säurebindungsvermögen-Titration wird mit n/10 HCl und einem Bromkresolgrün-Methylrot-Mischindikator vorgenommen. Anschließend wird mit n/50 Dinatrium-äthylendiamin-tetraacetat-Lösung und Murexid als Indikator bei pH 13 das Calcium titriert. Durch Ansäuern auf pH 1 wird der Murexid-Indikator zerstört und anschließend mit derselben Dinatrium-äthylendiamin-tetraacetat-Lösung und Eriochromschwarz T als Indikator bei pH 10 auf Magnesium titriert.

Bei dieser Methode wird das Gesamtcalcium und -magnesium der Wasserprobe bestimmt. Enthält die Probe dispersoides CaCO_3 und wird die Bestimmung des Säurebindungsvermögens vor der Titration des Calciums und Magnesiums unterlassen, so resultiert eine Fehlbestimmung, da das CaCO_3 beim starken Ansäuern vor der Magnesium-Bestimmung in Lösung geht und einen zu hohen Magnesium-Wert vortäuscht.

Durch Verfolgen der Elektrolytfähigkeit bei Veränderung der Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtssysteme ultrafiltrierter Wasserproben konnte der Nachweis für die von Ohle schon angegebene Existenz von undissoziiertem CaCO_3 erbracht werden. CaCO_3 wird bei dem angegebenen Titrationsverfahren vollständig mit erfaßt.

OHLE, Plön: Prüfung und Anwendung der elektrochemischen Sauerstoff-Bestimmung für Gewässeruntersuchungen.

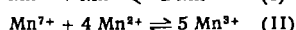
Die elektrochemische Bestimmung des molekular in natürlichen Gewässern gelösten Sauerstoffes stützt sich bei Anwendung des Tödtchen Sauerstoff-Lotes auf die Messung der in einem Gold-Zink-Elektrodenpaar auftretenden Depolarisationsströme, der sog. Restströme. Für ihre Entstehung wurde eine theoretische Ableitung gegeben. Die Stärke der Restströme ist von der Beschaffenheit der Elektroden abhängig, vom Gesamtgehalt des Wassers an Elektrolyten, der Temperatur, der Fließgeschwindigkeit des Wassers und bis zu einem gewissen Grade von seinem Bicarbonat-Gehalt. Diese Einflüsse sind empirisch erfaßbar. Schwierigkeiten ergeben sich allein in Bezug auf den Gesamtgehalt an Elektrolyten, der von Gewässern zu Gewässern erhebliche

Unterschiede aufweist und auch in ein und demselben Gewässer, z.B. in einem mit Abwasser beladenen Fluß, stark schwanken kann. Empirisch auszuschließen ist die Elektrolytwirkung auf die Reststrommessung in allen Gewässern, die annähernd gleiche Gesamtkonzentrationen aufweisen. In solchen Fällen ist die relativ geringe Abweichung von $\pm 5\%$ der elektrochemischen Sauerstoff-Werte von den chemischen, nach Winkler ermittelten festgestellt worden. Selbst unter ungünstigsten Bedingungen, wenn der Elektrolytgehalt in weitesten Grenzen schwankt, ist es jedoch möglich, Sauerstoff-Minima schnell und eindeutig zu erkennen. Für diesen Zweck ist nicht einmal die für genauere Untersuchungen aufzustellende Sauerstoff-Eichkurve erforderlich. Das Sauerstoff-Lot stellt daher trotz gewisser Mängel, die noch zu überwinden sind, ein wichtiges Arbeitsgerät sowohl für theoretisch-wissenschaftliche Forschungen als auch für die Abwasser- und Hygiene-praxis dar.

FREIER, Berlin: *Neue Methoden zur Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs in Gegenwart reduzierender Stoffe.*

Rationelle Analysenmethoden zur Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes, insbes. in Gegenwart reduzierender Stoffe, sind erforderlich. Besonders geeignet ist die elektrische Methode, die den Vorzug der ungestörten kontinuierlichen Aufzeichnung des O_2 -Gehaltes gestattet. Sie dürfte Aussicht haben, als absolutes Maß für die Sauerstoff-Einheit von einem γ zu dienen. Die chemische Analyse ist gleichfalls sehr wichtig.

Es wird eine Modifizierung der Winkler-Methode vorgeschlagen, wobei eine Mangan-(III)-Lösung dazu benutzt werden kann, definierte Sauerstoff-äquivalente Anfärbungen mittels o-Toluidin herzustellen und zur Erfassung der die Analyse störenden Stoffe analysengleiche Zusätze zu machen. Im sauren Medium ($pH = 0-1$) sind nämlich die Gleichgewichte



fast restlos nach der rechten Seite im Sinne der Bildung von Mn^{3+} -Ionen verschoben, die im weiteren Verlauf der Analyse mit dem Redox-Indikator o-Toluidin bzw. mit KJ-Lösung und Stärke unter Bildung von blauer Jodstärke gemäß der Gleichung



reagieren. Man kann sich nun gemäß der Gleichung II aus einer eingestellten Permanganat-Lösung, die mit konz. Phosphorsäure versetzt ist, durch Zugabe von Mn^{2+} -Ionen eine Mangan-(III)-Lösung von definiertem und der Mangan-(VII)-Lösung äquivalentem Oxydationsvermögen leicht herstellen. Entscheidend ist die Tatsache, daß die gleichen Mangan-(III)-Ionen bei der Analyse entstehen und mit dem o-Toluidin unter den gleichen Bedingungen reagieren. Hierauf wird die Exaktheit der kolorimetrischen Sauerstoffanalyse auf der Basis von Mn^{3+} -Ionen von Freier begründet.

MÜLLER-MANGOLD, Ibbenbüren: *Beobachtungen bei der Reinigung von Weizenstärkefabrik-Abwasser mit einer Versuchstropfkörperanlage.*

Eingehend behandelt wurde die Entstehung und Zusammensetzung der der vollbiologisch arbeitenden Versuchsanlage zugeführten Abwässer unter Berücksichtigung des Einwohnergleiches und des biochemischen Sauerstoffbedarfs in 5 Tagen (BSB₅).

Die mit mannigfachen Schwierigkeiten verknüpften Versuche führten zwar bei einer Belastung von etwa 1000–1200 g BSB₅/m³ Körper/Tag, einer Raumbelastung von ca. 3 m³ Abwasser/m³ Körper, einer Flächenbelastung von ca. 0,45 m/h und einem prozentualen Abbau im Tropfkörper von 65–84% zu einem fäulnisunfähigen Ablauf. Der nur als Notbehelf beschrittene Weg der 30–50-fachen Verdünnung mit frischem Leitungswasser vor Eintritt in den Tropfkörper scheidet aus wirtschaftlichen, technisch-biologischen und in allererster Linie wasserrechtlichen Gründen von vornherein ganz aus. Für Großanlagen kommen nur entweder eine Stufenreinigung durch Hintereinanderschaltung „mehrerer“ Tropfkörper oder eine Verdünnung durch vielfache Rückführung in Frage, um einen fäulnisunfähigen Ablauf zu garantieren. Durch dosierten Zusatz von Ammonphosphat und bzw. oder Mitverarbeitung von häuslichen Abwässern dürfte sich der biologische Abbau im Tropfkörper noch beschleunigen lassen. Mit Rücksicht auf die evtl. Einschaltung von Nach- und Vorbecken in den Kreislauf und die damit im Winter verbundene Möglichkeit der Abkühlung und Leistungsminderung des Tropfkörpers werden besondere Maßnahmen erforderlich sein. H. [VB 426]

Rundschau

Qualitative und quantitative Mikrogasanalysen werden von H. Wirth nach der Desorptions-Wärmeleitfähigkeitsmethode ausgeführt. Die Identifizierung bzw. die Analyse binärer Gasfraktionen gelingt durch Messung der Wärmeleitfähigkeit bei bekanntem Druck. Die in einer Gasbürette abgemessene Probe wird in ein U-Rohr übergeführt und dort an Aktivkohle adsorbiert, zur Verdünnung ist letztere mit dem Mehrfachen an inaktivem Material vermischt. Das U-Rohr taucht zu $\frac{1}{2}$ in flüssige Luft, oben ist es beheizt. Eine Vortrennung der Bestandteile tritt schon bei der Adsorption ein, die feinere Trennung beim langsamen Senken der flüssigen Luft. Das desorbierte Gas gelangt in einen Apparatenteil, der mit Hg-Ventilen beiderseits verschlossen werden kann. Hier wird in einem McLeod-Manometer der Druck und in einer Meßzelle die Wärmeleitfähigkeit gemessen. Die Drucke sollen $< 10^{-1}$ Torr sein, dann ist die Wärmeleitfähigkeit der Gase eine lineare Funktion des Druckes, die für jedes Gas charakteristisch ist. Mittels einer Diffusionspumpe und einer Töplerpumpe wird jede Fraktion wieder in die Gasbürette zurückgepumpt und dort gemessen. Für eine Analyse werden einige $\frac{1}{10}$ bis 1 ml Gas benötigt. (Mikrochemie 40, 15–19 [1952]). —Bd. (789)

Die Bestimmung des Strontiums als Oxalat gibt nach T. Matsumoto brauchbare Werte, wenn Strontium mit überschüssiger Ammonoxalat-Lösung bei pH -Werten über 3 aus nicht zu großem Volumen gefällt und zum Auswaschen des Niederschlages 50-proz. Alkohol verwendet wird. Die Bestimmung ist gravimetrisch nach Trocknen bei 100–105 °C (Auswage als Monohydrat) oder titrimetrisch mit Permanganat möglich. (Bull. Chem. Soc. Japan 25, 242–244 [1952]). —Bd. (790)

Die kolorimetrische Bestimmung des Silbers mit p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin ist nach G. C. B. Cave und D. N. Hume sehr empfindlich gegen Änderungen der Reagenz-, Neutralsalz- und Säurekonzentration, Temperatur, Art der Reagenzzugabe und des Durchmischens und Pelichtung. Sie wird schon durch kleine Mengen Cl^- und SCN^- gestört. Wenn alle Arbeitsbedingungen genau reproduziert werden, läßt sich von 1,5 bis

20 μg Ag eine Genauigkeit von $\pm 2\%$ erreichen. Nach Einstellen des Neutralsalzgehaltes auf einen bestimmten Wert wird die Probeflösung im Quarzgefäß (Borosilicat-Gläser adsorbieren Silber) mit Salpetersäure bei nicht zu hoher Temperatur zur völligen Trockne gedampft und mit 24 ml H_2O aufgenommen. Von nun an wird die Lösung bis zur Messung bei 25 °C gehalten. Mit Kaliumhydroxyd wird gegen Phenolphthalein neutralisiert und dann nacheinander 10,00 ml einer Pufferlösung (90 g $NaHSO_4$ + 200 g Na_2SO_4 in 1000 ml), 3,0 g Rohrzucker, 3,00 ml Aceton und 2,000 ml der Reagenslösung (45,0 mg p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin in 500 ml abs. Alkohol gelöst, filtriert und dunkel aufbewahrt) zugegeben. Nach Auffüllen auf 50 ml und 1 h Stehen im Dunkeln wird bei 470 m μ gegen eine in gleicher Weise behandelte Blindprobe gemessen. (Analyt. Chemistry 24, 1503–1505 [1952]). —Bd. (790)

Fluor-Verbindungen des Rutheniums, RuF_3 und K_2RuF_6 , stellen E. E. Aynsley, E. D. Peacock und P. L. Robinson dar. RuF_3 wurde aus den Elementen bei 300° erhalten, mit einem Jod-Überschuß bei ca. 150° behandelt, wobei JF_5 entsteht und das Rutheniumtrichlorid als nichtflüchtiger Rückstand hinterbleibt: $5 RuF_3 + J_2 = 5 RuF_5 + 2 JF_5$. RuF_3 : dunkelbraunes mikrokristallines Pulver, unlöslich in Wasser, verd. Säuren und Alkalien, wird von siedender H_2SO_4 oder HNO_3 zersetzt. Es entsteht auch bei der Reduktion des Pentafluorids mit Schwefel bei > 200 °C. — Fluor reagiert bei 150–200 °C mit K_2RuCl_6 unter Cl_2 -Entwicklung und Bildung eines weißen, kristallinen Pulvers, dem $K-Ru^{VI}$ -Fluorid. Wasser hydrolysiert zu Ruthenat, das eine orangefarbene Lösung mit dem charakteristischen Geruch von RuO_4 bildet. (Chem. a. Ind. 1952, 1002). —Ma. (794)

Halogene in organischen Verbindungen können papierchromatographisch nachgewiesen werden, wie T. Ando und S. Ishii angeben. Die Substanz wird, wie bei der Lassaigne-Probe mit Natrium erhitzt und die Natrium-halogenide durch aufsteigende Papierchromatographie in einer Mischung Butanol-Piccolin-Wasser bei 5–10° getrennt. Natriumsulfid und -Rhodanid, die bei der