

lässt sich ziffernmässig wohl nicht feststellen. Jedenfalls muss aber der Gutachter Rücksicht auf diese Umstände nehmen und anerkennen, dass die Reinigung eine höhere ist, als es nach den durch die Analyse erhaltenen Zahlen scheint.

Zum Schluss möchte ich noch einen Punkt anführen. Es ist a. a. O. mit Recht gefordert, dass bei der Probenahme die Probe sogleich auf äussere Beschaffenheit geprüft werden soll. Dies ist sehr wichtig. Es kommt nämlich häufig vor, dass bei chemischen Verfahren das geschöpfte Wasser völlig blank ist, sich aber sehr schnell durch Abscheidung von kohlensaurem Kalk (entstanden durch Anziehung von Kohlensäure) trübt. Man hat dann die so entstandenen suspendirten Stoffe auf die mangelhafte mechanische Wirkung des Verfahrens geschoben; und das ist jedenfalls ganz unzulässig. Wenn also bei der Probenahme das Wasser sich als frei von suspendirten Stoffen erwiesen hat, so muss auch im Gutachten die mechanische Wirkung als genügend bezeichnet werden, einerlei ob sich später suspendirte Stoffe gebildet haben⁴⁾.

Über das Härterwerden erweichter Wässer, wenn dieselben mit dem Niederschlage lange Zeit in Berührung bleiben.

Von

Edmund L. Neugebauer.

Angeregt durch die Beobachtung, dass bei Wassererweichungseinrichtungen die Härte des in den Klärapparaten verweilenden erweichten Wassers allmählich zunimmt, wenn der Betrieb gelegentlich auf längere Zeit ausgesetzt wird, unternahm ich die folgenden Laboratoriumsversuche.

4 l eines Brunnenwassers von 93° Härte wurden in einem weiten mit Tubus und beweglichem, innerhalb etwas nach oben gekrümmtem Heber versehenen Cylinder mit den erforderlichen Mengen Kalkwasser und Sodalösung gefüllt, von Zeit zu Zeit Proben genommen und die Härte vermittelst Seifenlösung bestimmt. Dieselbe betrug

| | |
|-------------|-------|
| nach 1 Tage | 2,5° |
| " 2 Tagen | 1,7° |
| " 5 " " | 5,0° |
| " 8 " " | 9,0° |
| " 76 " " | 12,0° |
| " 100 " " | 15,6° |

⁴⁾ Weitere Prüfung der S. 64 gemachten Vorschläge erbeten (vgl. S. 89). F.

| Die Gewichtsanalyse ergab (mg im Liter): | | |
|--|------|------|
| | Ca O | Mg O |
| des ursprünglichen Wassers | 771 | 114 |
| des erweichten Wassers nach 1 Tage | 8 | 11 |
| " " " " 100 Tagen | 20 | 96 |

Die Härte des Wassers hat somit im Laufe von 100 Tagen um 13° zugenommen und zwar, wie die Gewichtsanalyse zeigt, ganz vorwiegend auf Kosten der im Niederschlage befindlichen basisch kohlensauren Magnesia, während der Kalkgehalt eine viel unbedeutendere Zunahme erfahren hat. Das Wasser wurde kalt durch Phenolphthaleinlösung nicht gefärbt, beim Eindampfen auf $\frac{1}{3}$ erfolgte schwache Rothfärbung, auf eine geringe Menge unzersetzter Soda hindeutend, die in Bicarbonat übergegangen war. Die Bestimmung der vorübergehenden Härte durch Titriren von 100 cc Wasser und $\frac{1}{10}$ Normal-schwefelsäure von Methylorange als Indicator ergab 16,8°. Die Magnesia ist demnach als Carbonat bez. Bicarbonat in Lösung befindlich. Zur Bestätigung wurden 250 cc des Wassers mit einer 16,8 Härtegraden entsprechenden, nach der Gleichung:

$Mg (CO_3) H_2 + 2 CaO = Mg O_2 H_2 + 2 CaCO_3$

berechneten Menge klaren Kalkwassers vermischt, mit genässtem Pergamentpapier überbunden und 12 Stunden lang an einem warmen Orte stehen gelassen. Die klare stark alkalisch reagirende Flüssigkeit wurde sodann mit einem Heber abgezogen, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, mit heissem Wasser ausgewaschen und darin mit Hülfe eines Geissler'schen Apparates durch Ausstreichen mit Salzsäure die Kohlensäure aus der Gewichtsdifferenz ermittelt. Die Bestimmung ergab in Liter Wasser 230 mg CO₂. Die Magnesia ist demnach als Bicarbonat in Lösung befindlich.

Zur weiteren Bestätigung der obigen Befunde fällte ich 8 l eines Teichwassers von 31,8° Härte mit den erforderlichen Mengen Kalkwasser und Sodalösung, brachte 4 l davon in einen Cylinder und 4 l in eine mit Glasstopfen versehene Flasche. Die Härte betrug:

| | im offenen Cylinder | in der verschlossenen Flasche |
|-------------|---------------------|-------------------------------|
| nach 1 Tage | 3,4° | 3,5° |
| " 2 Tagen | 2,25° | 3,4° |
| " 3 " " | 2,0° | 3,5° |
| " 13 " " | 5,75° | 3,3° |
| " 26 " " | 8,3° | 3,0° |
| " 38 " " | 10,0° | 2,8° |

Die gewichtsanalytischen Bestimmungen hatten ergeben:

| | Ca O | Mg O |
|--|-------|------|
| im ursprünglichen Wasser | 24,73 | 5,04 |
| in dem erweichten Wasser nach 38 Tagen | 3,64 | 4,41 |

Die Titrirung mit Schwefelsäure und Methylorange, sowie die gewichtsanalytische Kohlensäurebestimmung ergab auch hier, dass die Magnesia in Form von Bicarbonat in Lösung sei. Beim Eindampfen mit Phenolphthaleinlösung erfolgte schwache Rothfärbung. Bei längerem Stehen gefällter Wässer findet daher eine Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft statt; die lösende Wirkung derselben äussert sich vorwiegend in der Bildung von Magnesiumbicarbonat.

Weitere Versuche ergaben übereinstimmend mit obigen Befunden, dass frisch gefälltes Calciumcarbonat nur sehr allmählich Kohlensäure aus der Stubenluft aufnimmt, während frisch gefälltes basisches Magnesiumcarbonat oder Magnesialhydrat dieselbe mit viel grösserer Begierde bindet.

Eine magnesiafreie Gypslösung von $42,34^{\circ}$ Härte, sowie andererseits eine Lösung von Magnesiumnitrat von $24,72^{\circ}$ Härte wurden mit 95 Proc. der theoretisch berechneten Mengen Soda- bez. Natriumhydratlösung gefällt und in halbgefüllten Glaskrausen im Laboratorium stehen gelassen. Die Härte betrug

| Kalklösung | Magnesialösung |
|--------------|----------------|
| nach 2 Tagen | 4° |
| " 4 " | $4,2^{\circ}$ |
| " 6 " | $4,5^{\circ}$ |
| " 8 " | $4,75^{\circ}$ |
| " 10 " | $5,3^{\circ}$ |
| " 12 " | $5,6^{\circ}$ |
| | $3,7^{\circ}$ |
| | $4,0^{\circ}$ |
| | $4,9^{\circ}$ |
| | $9,0^{\circ}$ |
| | $11,0^{\circ}$ |
| | $11,8^{\circ}$ |

Da Lösungen von Natriumcarbonat bekanntlich ziemlich begierig Kohlensäure aus der Luft absorbiren und Natriumbicarbonat ferner, wie der Versuch erwies, frisch gefälltes basisches Magnesiumcarbonat leicht auflöst, so liegt die Vermuthung nahe, dass die in den mit Soda und Kalk selbst in weniger als theoretischer Menge auf kaltem Wege erweichten Wässern jedenfalls stets anwesende geringe Menge unzersetzter Soda bei dem besprochenen Process die Rolle eines Kohlensäureüberträgers spielt.

Warschau, im Januar 1890.

Wallfischleim.

Von

Dr. Ch. Culmann.

Auf der Russischen Insel Jeretike unter $33^{\circ} 10' \text{ ö. Länge}$, $69^{\circ} 25' \text{ n. Breite}$, bei der Murmannküste, liegt die Wallfischfang-Station Port-Wladimir, welche i.J. 1883 durch die erste Murmann'sche Wallfischfang-Gesellschaft errichtet wurde.

Der technische Leiter dieser Station, Capt. Horn, hegte schon lange den Wunsch, aus der rückständigen Leimbrühe, welche bei der Thrangewinnung mit überhitztem Wasserdampf in den Kesseln zurückbleibt und bisher keine praktische Verwendung fand, den Leim zu gewinnen. Im Februar 1889 wurden daher in meiner Versuchstation Wallfischknochen nach geeignetem Verfahren auf Leim verarbeitet. Die erhaltene Gelatine stellte nach dem Trocknen auf Netzen ein Product dar, welches in Bezug auf Klebkraft, Farbe und sonstige Eigenschaften befriedigend war.

Auf Grund dieses Versuchs wurden in Port-Wladimir während des letzten Sommers grosse Mengen Wallfischleim aus der rückständigen Leimbrühe gewonnen und nun bringt Capt. Horn 60 hk der neuen Waare auf den Hamburger Markt.

Das Zerschneiden der erstarrten Gelatine in Tafeln und das völlige Austrocknen an der Luft nach dem gewöhnlichen Verfahren war in Port-Wladimir, wo die Witterung im Sommer rauh und feucht bleibt, nicht ausführbar. Deshalb erscheint der Wallfischleim vorläufig in Gestalt einer dichten Gallerte, welche mit Conservirungsmitteln versetzt und in Blechbüchsen verpackt worden ist. In dieser Form hält sich der Leim gut, sogar in den offenen Blechbüchsen und schmilzt im heissen Wasserbade, ohne dass es nöthig wäre, ihn zuvor in kaltem Wasser aufquellen zu lassen. Um hellbraune, durchsichtige und geruchlose Leimtafeln aus dieser Gallerte herzustellen, genügt, nach dem Zerschneiden, ein achttägiges Trocknen auf Netzen bei 15 bis 20° .

Die mir zur Untersuchung vorgelegte Probe stellte eine sehr dichte, hellbraune Gelatine dar, von ziemlich intensivem Fischgeruch und fing bei 80° an zu schmelzen. In der wässerigen Lösung derselben erzeugten Essigsäure, Alaun, Bleiacetat, Kupfersulfat nur Spuren eines Niederschlages; dagegen bewirkten Tannin, Quecksilberchlorid und Chlorwasser eine flockige Ausscheidung. Aus diesen für das Glutin charakteristischen Reactionen darf man schliessen, dass der Wallfischleim der Hauptmenge nach aus Glutinleim besteht.

Die Probe enthielt weder Zink- noch Bleisalze. Der Gehalt an Wasser betrug 41,65, an Asche 1,85 Proc.

Die mechanische Prüfung der Waare wurde nach der Methode der Artillerie-Werkstatt zu Spandau ausgeführt und ergab für Hirnflächen von 16 qc aus weichem und hartem Holz die Durchschnittsbelastung von 88,5 k, eine befriedigende Leistung, da unter obigen