

fläche mitunter eine gelbliche Färbung erteilen. Seit einigen Jahren sind nun patentirte verzinkte Zuckerformen mit einem bloß inneren graulichweissen Anstrich in den Zuckerfabriken in Anwendung, hier speciell von der Maschinenfabrik Brand & Lhullier erzeugt, welche nach mehrfachen Mittheilungen von Praktikern sich ganz vorzüglich bewähren sollen. Die denselben beigegebene Gebrauchsanweisung enthält manche von vornherein nicht gleich erklärlichen Vorschriften. Es dürfen die unmittelbar von der betreffenden Maschinenfabrik kommenden Formen weder mit kaltem, noch mit heissem Wasser gewaschen werden, und es sollen dieselben bei dem ersten Gebrauche nicht mit Raffinadefüllmasse, sondern mit Rohzuckerfüllmasse ausgefüllt werden. Für die späteren Füllungen ist diese Vorsichtsmaassregel nicht nothwendig. Sollte eine Wiederholung dieses inneren Anstriches erforderlich sein, so werden die Formen mit einer sogenannten „Teigfarbe“ überstrichen und dann bei ungefähr 50° getrocknet. Die besagte Gebrauchsanweisung erregte mein Interesse und ich hatte dann Gelegenheit, eine solche frische ungebrauchte Zuckerform, sowie auch die zum Anstrich dienenden Ingredienzien zu untersuchen. Wenn man die unten zugestopfte Form mit destillirtem Wasser anfüllt, so reagirt dasselbe bald stark alkalisch, die Flüssigkeit wird trübe und der Anstrich löst sich mehr oder minder von der Form wieder ab. Dies ist die Ursache der in der Gebrauchsanweisung enthaltenen Angabe, die frischen Formen nicht mit Wasser zu behandeln. Die qualitative und theilweise quantitative Untersuchung dieses Überzuges und der zum Anstrich verwendeten Ingredienzien ergab nun, dass letztere aus einem in concentrirter Wasserglaslösung suspendirten Gemisch von Thon und entweder feingemahlenem Dolomit oder einem Gemenge von Kreide und feingemahlenem Magnesit besteht. Wenn man nun diese Anstrichmasse auf die Formen aufträgt und diese dann in Trockenkammern höheren Temperaturen, gegen 60°, aussetzt, so ist es nach dem bekannten Verhalten von Wasserglas gegen Erdcarbonate zweifellos, dass sich Silicate von Kalk und Magnesia, vielleicht Doppelsilicate bilden, welche in Folge ihrer auf dem Zinkblech gewissermaassen im Status nascens erfolgten Bildung ziemlich fest an demselben adhären. Dieser mineralische Überzug ist jedoch auf der Zinkoberfläche insofern noch nicht vollständig fixirt, als das unzersetzt gebliebene kiesel-saure Alkali des Wasserglases, sowie das durch die Umsetzung mit dem Doppelcarbonat von Kalk und Ma-

gnesia entstandene kohlensaure Alkali bei der Behandlung mit destillirtem Wasser, wie directe Versuche dargethan haben, in Lösung geht, wodurch auch ein Theil der festen unlöslichen Bestandtheile des Überzuges mechanisch mitgerissen wird, weshalb das in diese Zuckerformen eingegossene Wasser stark alkalisch wird und trübe durchläuft. Wenn man jedoch Rohzuckerfüllmassen (nicht Raffinadefüllmassen) in die Formen einbringt, so wird nach meiner obiger Betrachtung entspringenden Anschauung durch den, wenn auch geringen, in den Rohzuckerfüllmassen gelöst enthaltenen Kalk eine weitere Fällung und Fixation der Kieselsäure und der Kohlensäure des Alkalis bewirkt und dadurch der mineralische Überzug auf der Form noch weiter befestigt, so dass bei den späteren Verwendungen und Füllungen der Formen die anfänglich nothwendigen Vorsichtsmaassregeln nicht mehr eingehalten zu werden brauchen. Auf diese Weise dürften die Vorschriften der Gebrauchsanweisung erklärlich sein.

Die zeitweilige Wiederholung dieses Anstriches ist jedenfalls viel einfacher als die Firnissung und Lackirung der Formen aus Eisenblech. Ich kann nicht umhin, bei dieser Gelegenheit zu bemerken, dass wir es bei diesen unbestritten mit Recht patentirten Zuckerformen nicht mit den schon lang geübten Wasserglasanstrichen verschiedenster Art auf Objecten aus Stein, Holz, Leinwand u. dgl. zu thun haben; denn diese bezwecken zumeist die Conservirung der genannten Objecte, bez. bei Stein das Härterwerden der Oberfläche desselben, während wir es hier mit einem Anstrich zu thun haben, der gegen Wasser nicht widerstandsfähig ist, sondern erst bei der Anwendung selbst durch die chemische Beschaffenheit der Rohzuckerfüllmasse und ihre Einwirkung seine Befestigung und grössere Widerstandsfähigkeit erhält.

Brünn, im Februar 1893.

Abwasserreinigung.

Von

H. Schreib.

In einer Veröffentlichung in d. Z. 1890, Heft 6 habe ich die Wirkung des Kalkes bei der Reinigung von Abwässern besprochen. Ich habe daselbst, wie auch schon früher an anderer Stelle, die vielfach verbreitete Meinung bestritten, dass der Kalk durch seine

Einwirkung die schwebenden organischen Stoffe im Abwasser in solchem Grade löslich mache, dass dadurch die gelösten organischen Stoffe im gereinigten Abwasser vermehrt werden. Ich habe behauptet, dass in der Regel durch die Reinigung mit Kalk bez. mit Kalk und anderen Chemikalien die organischen gelösten Stoffe vermindert werden, auch bei grösserem Überschusse an Kalk. Nur habe ich die Frage offen gelassen, wie die Wirkung des Kalkes im Einzelnen ist. Es ist ja möglich, dass der Kalk einerseits gewisse organische suspendirte Stoffe löslich macht, dahingegen aber andere gelöste Stoffe ausfällt. Übersteigt die Menge der ausgefallten Stoffe die Menge der löslich gemachten Stoffe, so ist das Resultat der Reinigung immer noch ein gutes.

Um über diesen Punkt Klarheit zu erhalten, habe ich einige Versuche angestellt, deren Ergebniss ich unten mittheile. Gegen Versuche im Kleinen lässt sich einwenden, dass sie nicht dem Vorgange in der Praxis entsprechen, da hier andere Bedingungen herrschen. Indessen ist der ganze Vorgang bei der chemisch-mechanischen Reinigung der Abwasser so ungemein einfach, dass man nach kleinen Versuchen sehr wohl die Wirkung im Grossen beurtheilen kann. Zum wenigsten muss sich aber im Kleinen feststellen lassen, ob der Kalk wirklich schwebende Theile stark löst, und auch die fällende Wirkung muss man im Kleinen erkennen können. Die lösende Wirkung des Kalkes muss am stärksten eintreten, wenn derselbe in starkem Überschuss vorhanden ist und längere Zeit mit den suspendirten Stoffen bei verhältnissmässig hoher Temperatur in Berührung bleibt. Ich habe daher die Versuche derart vorgenommen, dass das mit Kalk in grösserem Überschusse versetzte Abwasser etwa 3 Stunden hindurch unter häufigem Umrühren (nach je 5 Minuten) stehen blieb und zwar bei einer Temperatur von etwa 25°. In der Praxis wird, wenn nicht eine schlechte Anlage vorliegt, meistens nach 1 Stunde der Niederschlag sich gut abgesetzt haben, und die Temperatur ist durchschnittlich niedriger. Bei den Versuchen waren somit die Bedingungen einer lösenden Wirkung des Kalkes günstig.

Unter den Ursachen, durch welche eine falsche Beurtheilung der chemisch-mechanischen Reinigung herbeigeführt ist, spielen ausser der häufig verkehrt ausgeführten Probenahme auch die Analysenfehler eine nicht unbedeutende Rolle¹⁾. Vor Allem darf nie

unterlassen werden, den Glührückstand nach dem Einäschern mit Ammoncarbonat zu behandeln, namentlich wenn viel Kalk im gereinigten Abwasser vorhanden ist. Man erhält sonst in diesem einen relativ viel höheren Gehalt an organischen Stoffen als im ungereinigten Abwasser, da die beim Glühen entweichende Kohlensäure als organische Substanz gefunden wird.

Nach der anderen Seite entsteht ein Fehler zu Gunsten der Reinigung, wenn das gereinigte, stark ätzkalkhaltige Abwasser direct eingedampft wird. Der Trockenrückstand enthält dann Ätzkalk, der nachher durch die Behandlung mit Ammoncarbonat in Calciumcarbonat verwandelt wird. Es ist hier nöthig, wie König vorgeschlagen hat, das gereinigte, freien Kalk enthaltende Abwasser vor dem Eindampfen mit Kohlensäure zu behandeln.

Sehr wichtig ist es, die Bestimmungen rasch vorzunehmen, damit nicht durch Zersetzung der organischen Substanz Fehler entstehen.

Tabelle I zeigt zunächst die Wirkung der Gesamtreinigung (mg im Liter).

Wie man sieht, ist in allen Fällen eine Verminderung der gelösten organischen Stoffe durch die Reinigung erfolgt. Dieselbe betrug durchschnittlich (mg im Liter):

beim Stärkefabrik-Abwasser	97
- Pappfabrik-	129
- städtischen	35
- künstlich hergestellten Abwasser	103

Wie ich oben erwähnte, kann im Abwasser die Wirkung des Kalkes doppelt sein, nämlich einestheils lösend auf suspendirte und fällend auf gelöste organische Stoffe. Um diese Wirkung festzustellen, habe ich bei sämmtlichen Versuchen²⁾ auch das filtrirte Abwasser mit Kalk behandelt und dann vom Niederschlage getrennt. Die Resultate gebe ich in Tabelle II (mg im Liter).

Aus der Tabelle geht hervor, dass fast immer in dem direct gereinigten Abwasser die Menge der organischen Substanz grösser gefunden wurde als in dem nach der Filtration gereinigten Abwasser. Dadurch ist bewiesen, dass der Kalk einen Theil der suspendirten organischen Stoffe löslich gemacht hat. Es ist also durchschnittlich ein höherer Reinigungseffect erzielt, wenn die Abwässer zuerst filtrirt und dann mit Kalk gereinigt wurden; in der Praxis würde jedenfalls der Effect ganz ähnlich sein. Die Behauptung, dass Kalk organische unlösliche Stoffe löslich machen kann, ist also richtig, aber ganz falsch ist die Ansicht, dass der Kalk bei

¹⁾ F. Fischer: Das Wasser, seine Verwendung, Reinigung und Beurtheilung (Berlin, J. Springer) S. 100.

²⁾ Vgl. auch Rep. 1887, 271; d Z. 1890, Heft 6.

Tabelle I.

Art des Abwassers	Gehalt an organischen Stoffen mg im Liter			Die Reinigung hatte also entfernt organische Stoffe mg im Liter			Bemerkungen	
	Sus- pendirt	Gelöst	Ge- samt	Sus- pendirt	Gelöst	Ge- samt		
Stärkefabrikabwasser								
1. Ungereinigt	320	930	1250					
Gereinigt	0	835	835	320	95	415	224	
2. Ungereinigt	610	710	1320					
Gereinigt	0	540	540	610	170	780	504	
3. Ungereinigt	975	520	1495					
Gereinigt	0	425	425	975	95	1070	470	
4. Ungereinigt	245	555	800					
Gereinigt	0	525	525	245	30	275	644	
Pappfabrikabwasser								
5. Ungereinigt	145	615	760					
Gereinigt	0	510	510	145	105	250	214	
6. Ungereinigt	180	240	420					
Gereinigt	0	112	112	180	128	308	—	
7. Ungereinigt	155	435	590					
Gereinigt	0	280	280	155	155	310	225	
8. Ungereinigt	200	310	510					
Gereinigt	0	235	235	200	75	275	574	
Gemischte Abwasser einer Stärke- und Pappenfabrik nebst Arbeitercaserne								
9. Ungereinigt	235	595	830					
Gereinigt	0	535	535	235	60	295	658	
10. Ungereinigt	180	780	960					
Gereinigt	0	700	700	180	80	260	714	
11. Ungereinigt	145	775	920					
Gereinigt	0	605	605	145	170	315	1036	
Städtisches Abwasser								
12. Ungereinigt	1165	160	1325					
Gereinigt	0	130	130	1165	30	1195	280	
13. Ungereinigt	220	215	435					
Gereinigt	0	175	175	220	40	260	—	
Künstlich hergestellte Spül- jauche								
14. Ungereinigt	3020	575	3595					
Gereinigt	0	385	385	3020	190	3210	308	Hergestellt durch Vermischen von Küchen- und Spül- wasser, Fabrikwasser und Abortjauche.
15. Ungereinigt	550	1050	1600					
Gereinigt	0	745	745	550	305	855	—	
16. Ungereinigt	270	985	1255					
Gereinigt	0	825	825	270	160	430	358	

Tabelle II.

Art des Abwassers	Abwasser durch Filtration gereinigt		Abwasser in unfiltrirtem Zustande durch Kalk gereinigt		Abwasser in filtrirtem Zustande durch Kalk gereinigt		Das zuerst filtrirte und dann durch Kalk ge- reinigte Abwasser ent- hielt gegenüber dem in unfiltrirtem Zustande gereinigten Abwasser	
	Glüh- verlust	Sauerstoff- verbrauch	Glüh- verlust	Sauerstoff- verbrauch	Glüh- verlust	Sauerstoff- verbrauch		
1. Stärkefabrik-Abwasser	930	289	835	284	785	267	— 50	— 17
2. - - - - -	710	243	540	217	495	211	— 45	— 6
3. - - - - -	520	185	425	160	415	—	— 10	—
4. - - - - -	555	249	525	224	545	224	+ 20	± 0
5. Pappfabrik-Abwasser	615	209	510	214	—	217	—	+ 3
6. - - - - -	240	58	112	36	87	35	— 25	— 1
7. - - - - -	435	179	280	137	275	118	— 5	— 19
8. - - - - -	310	118	235	96	240	97	+ 5	+ 1
9. Gemischtes Abwasser	595	270	535	262	525	249	— 10	— 13
10. - - - - -	340	269	295	169	233	117	— 62	— 52
12. Städt. Abwasser . .	160	—	130	—	115	—	— 15	—
13. - - - - -	215	70	175	45	170	38	— 5	— 7
14. Künstliche Spüljauche	575	221	385	118	430	119	+ 45	+ 1
15. - - - - -	1050	378	745	172	685	157	— 60	— 15
16. - - - - -	985	435	825	308	747	314	— 78	+ 6

der Reinigung die organischen löslichen Stoffe absolut vermehre. Die Analysen, auf welche sich diese Ansicht stützt, sind sehr angreifbar.

Der Forderung, der Reinigung mit Kalk eine Filtration vorangehen zu lassen, kann ich im Allgemeinen nicht beitreten. Nach obigen Versuchen ist die dadurch erzielte höhere Reinigungswirkung viel zu gering, um die damit verbundenen Kosten zu rechtfertigen. Man kann sich wohl mit dem Gesamteffect, der durch directe Reinigung erzielt wird, begnügen.

Ist es nöthig, für die Zuckertitrungen nach Fehling die mit Bleiessig ausgefällten Weine von Blei zu befreien?

Von

Prof. Dr. Arthur Borntraeger in Portici.

Die meisten Autoren, welche von der Vorbereitung der Weine für die Fehling'sche Zuckerbestimmung handeln, rathen, nach der Ausfällung mit Bleiessig das Blei zu entfernen. Zur Erreichung des letzteren Zweckes wurde einige Male die Anwendung des schwefelsauren, gewöhnlich aber diejenige des kohlen-sauren Natriums vorgeschrieben. Bei meiner Methode¹⁾ zur Vorbereitung der Weine für die polarimetrischen Beobachtungen und für die Fehling-Soxhlet'schen Titirungen habe ich von einer Entfernung des Bleis abgesehen.

Ich möchte mir nun erlauben, nachstehend das Belegmaterial zu liefern für die Zulässigkeit der Unterlassung der Beseitigung des Bleis vor den Titirungen bei meinem Verfahren. Zu dieser Mittheilung sehe ich mich um so mehr veranlasst, als die Ausfällung des Bleis durch Soda bei der Analyse von Süssweinen nach Stern und Fränkel (d. Z. 1893, 579), sowie Stern und Hirsch (S. 116 d. Z.) Schwierigkeiten darbieten kann.

Bei früheren Versuchen (d. Z. 1892, 333) hatte ich zwar gefunden, dass 10 cc der Fehling'schen Lösung, bei einem Totalvolumen der 2 Minuten zu kochenden Flüssigkeit von 60 cc, innerhalb gewisser Grenzen um so grössere Volumina einer 0,5proc. Lösung von Invertzucker erforderten, um genau reducirt zu werden, je mehr Bleiessig²⁾ das Gemisch enthielt. Aber bei

näherer Betrachtung der Sachlage sieht man doch, dass die Bleiessigmengen, welche bei der Titirung von Mosten und Süssweinen, sowie selbst von gewöhnlichen Weinen mit in's Spiel kommen können, ohne einen praktischen Einfluss auf die Resultate bleiben würden. Halten wir nämlich daran fest, dass ich bei meiner Vorbereitungsmethode seither stets für alle Weine, sofern diese überhaupt durch Bleiessig entfärbbar waren (also ausgenommen die dunkelbraunen Malagaweine, nicht aber die tiefrothen Verschnittweine Süditaliens³⁾), mit $\frac{1}{10}$ Volum des letzteren ausgereicht habe, so ergibt sich, auf Grund jener Versuche über den Einfluss des Bleiessigs auf die Fehling-Soxhlet'sche Titirung, Folgendes rücksichtlich der Resultate, welche man für verschieden süsse, mit $\frac{1}{10}$ Vol. Bleiessig entfärbte Weine bei der vorschrittmässig ausgeführten Titirung von 10 cc der Fehling'schen Lösung (Totalvolumen der zu kochenden Flüssigkeit etwa 60 cc) erhalten würde, angenommen, dass das gesammte Bleisalz in Lösung verbliebe.

Dass die in der untersten Reihe dieser Tabelle enthaltenen Zahlen richtig sind, geht aus den nachstehenden Versuchen hervor, welche in folgender Weise angestellt worden sind. Ich bereitete eine Invertzuckerlösung nach der zweiten der i. J. 1889 von mir (d. Z. 1889, 477) mitgetheilten Methoden, indem ich Saccharose mit Schwefelsäure invertirte und letztere durch kohlen-saures Baryum und eine Spur Baryumhydrat in der Hitze abschied. Das Filtrat reagirte neutral, gab mit Bleiessig keine Trübung und war frei von Schwefelsäure und Baryum. Durch Verdünnung dieser Flüssigkeit mit Wasser und Zusatz von Bleiessig stellte ich nun Lösungen her, welche in 100 cc genau 10, 5, 2, 1, 0,5 und 0,2 g Invertzucker neben 10 cc Bleiessig enthielten. Zum Vergleiche bereitete ich auch eine 0,5 proc. Lösung von Invertzucker ohne Bleiessigzusatz. Die Flüssigkeiten mit 10, 5, 2 und 1 Proc. Zucker wurden nach der Verdünnung bis zu einem Gehalte von 0,5 Proc., diejenigen mit 0,5 und 0,2 Proc. aber direct nach Fehling-Soxhlet mit 10 cc der alkalischen Kupferlösung titirt. Den Wasserzusatz bemass ich stets so, dass bei den Endtitrungen das Volum der 2 Minuten zu kochenden Flüssigkeiten etwa 60 cc betrug. Behufs der scharfen Erkennung der Endreaction entfernte ich, bei den Versuchen mit den Bleiessig enthaltenden 0,5 und

¹⁾ L'Orosi 11 (1888) 325; d. Z. 1889, 477, 538; 1891, 340, 599.

²⁾ Meine Angaben über Bleiessig in dieser Abhandlung beziehen sich auf das kupferfreie Product

von Trommsdorff (Liquor plumbi acetici basici, Ph. G. II) vom spec. Gew. 1,25 bei 15°.

³⁾ L'Orosi 11 (1888) 325; d. Z. 1889, 477, 538; 1891, 340, 599.