

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1902. Heft 9.

## Kritische Studien über Untersuchung und Reinigung des Kesselspeisewassers.

Von Privatdocent J. Pfeifer, Budapest.

### I. Die Beurtheilung des Speisewassers.

Ein Speisewasser ist zur Verwendung im Dampfkessel geeignet, wenn es keine erheblichen Absätze liefert und weder in natürlichem, noch in eingeengtem Zustande das Kesselmaterial angreift.

Wie bekannt, bestehen sowohl die krustenförmigen wie auch die schlammartigen Ablagerungen wesentlich aus Kalk- und Magnesia-verbindungen, die entweder nach dem theilweisen Entweichen der Kohlensäure als schwerlösliche normale, oder basische Carbonate ausfallen oder aber mit zunehmender Concentration die Grenze ihrer Löslichkeit überschreiten, wobei zu bemerken ist, dass sich die bezüglichen Löslichkeitsverhältnisse unter höherem Druck wesentlich ändern.

Nach neueren Angaben<sup>1)</sup>) kann in sonst ganz weichen Wässern auch Kieselsäure eine Kesselsteinbildung veranlassen, so soll ein Wasser von 2,4 Härtegraden mit 26 mg Kieselsäure im Liter, vermöge Abscheidung kieselsaurer Salze, zur Ausbauchung der Kesselwand geführt haben. Da jedoch die natürlichen Wässer im Allgemeinen 15 bis 30 mg Kieselsäure im Liter enthalten, scheint eine derartige, jedenfalls seltene und noch zu bestätigende Erscheinung nur bei sehr weichen, kieselsaurereichen Speisewässern aufzutreten, bei denen eine gallertartige Ausscheidung der kieselsauren Salze zu voluminösen Ablagerungen führen kann; im angezogenen Falle enthielt der Kesselstein 44,98 Proc. SiO<sub>2</sub>.

Aus härtern Wässern hervorgegangene

diesen Fällen mit den Erdsalzen zugleich in compacter Form ausfällt und dadurch keine Unzuträglichkeiten zur Folge hat. Unbedingt können aber derartige Abscheidungen verhindert werden, wenn man Sorge dafür trägt, dass auch ganz weiche Wässer mit einem geringen Sodazusatz zur Verwendung kommen.

Als anfressende Bestandtheile werden, ausser den im Wasser gelösten Gasen, vorzugsweise die Chlorverbindungen betrachtet und unter ihnen hauptsächlich die Chlormagnesia. Es ist erwiesen, dass concentrirte Lösungen der Chlormagnesia bei höherer Temperatur theilweise in freie Salzsäure und Magnesia zerfallen.

Dieser Zerfall tritt zwar erst bei einem Concentrationsgrade ein, der im rationellen Dampfkesselbetriebe nie erreicht werden darf; aber ausgeschlossen sind derartige, der Chlormagnesia zugeschriebene Abrostungen dennoch nicht, da die durch Dampfblasen mitgerissenen Wasserpartikeln, wie das durch den Kesselstein sickernde Speisewasser an der Kesselwand sogar zur Trockne verdampft werden können. Doch trifft man nur in den seltensten Fällen Wässer, in denen man bei üblichem Kesseldrucke die Gegenwart der Clormagnesia annehmen könnte.

Wird nämlich ein Wasser im offenen Gefäss anhaltend gekocht und die verdampfte Menge zeitweise durch destillirtes Wasser ersetzt, so fällt zunächst nur kohlensaurer Kalk, kohlensaure Magnesia nur dann, wenn die Kalkmenge nicht zur Bindung sämmtlicher Kohlensäure hinreicht, wie dies auch aus den folgenden Versuchen hervorgeht, bei welchen die Wasserproben vor und nach dem Kochen untersucht worden sind.

	Ungekocht	I. Gekocht	Ungekocht	II. Gekocht	Ungekocht	III. Gekocht
Alkalinität . . .	11,35°	1,1°	6,7°	0,6°	10,75°	0,8°
Gesamthärte . . .	63,84°	32,44°	41,16°	22,12°	40,32°	11,48°
Temporäre Härte .	31,78°	3,08°	18,76°	1,67°	30,10°	2,24°
Permanente Härte	32,06°	29,36°	22,40°	20,44°	10,22°	9,24°
CaO . . . . .	0,324 g	0,017 g	0,247 g	0,053 g	0,266 g	0,008 g
MgO . . . . .	0,224 g	0,220 g	0,128 g	0,120 g	0,098 g	0,081 g

Kesselsteinablagerungen enthalten wohl auch fast ausnahmslos Kieselsäure, die jedoch in

Nach diesem Ergebnisse sollte man erwarten, dass auch die eingeengten Kesselspeisewasser immer grosse Mengen gelöster Magnesiasalze enthalten, unter welchen natur-

<sup>1)</sup> Reichardt, Chemiker-Ztg. 1896, 65.

gemäss auch die Chlormagnesia häufig auftreten müsste. Nun aber lehrt die Erfahrung, dass in den abgelassenen Kesselwässern, selbst bei Verwendung magnesia-reicher Speisewässer, nur geringe Mengen gelöster Magnesiasalze vorhanden sind. Aus einer Locomotive, die an 3 Wasserstationen hält, wurde das Kesselwasser nach je einer Tour entleert; es wurden sowohl die einzelnen Speisewässer, wie auch das abgelassene Kesselwasser untersucht, wobei man zu folgenden Resultaten gelangte.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Alkalinität . . . . .	6,6°	5,2°	4,5°	1,0°	1,8°
Gesamthärte . . . . .	25,0°	27,0°	9,5°	12,9°	8,9°
Fixe Bestandtheile im Liter . . . . .	0,760 g	0,740 g	0,330 g	1,380 g	1,695 g
CaO im Liter . . . . .	0,152	0,161	0,066	0,121	0,078
MgO . . . . .	0,070	0,078	0,021	0,006	0,008
Cl . . . . .	0,049	0,050	0,018	1,160	0,249
SO <sub>3</sub> . . . . .	0,049	0,022	0,021	0,388	0,424
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	0,055	0,035	—	0,221	0,272
SiO <sub>2</sub> . . . . .	0,017	0,019	0,022	0,005	0,004

I., II., III. sind die verwendeten Speisewässer; IV. und V. das Kesselwasser, nach je einer Tour in beiden Richtungen. Nach einer Mittheilung von H. Bunte<sup>2)</sup>) hatte ein Brunnenwasser und das aus demselben eingedampfte Kesselwasser folgende Zusammensetzung:

	Brunnenwasser	Kesselwasser
Fixe Bestandtheile im Liter	1,174 g	7,281 g
CaO . . . . .	0,200 g	0,154 g
MgO . . . . .	0,097 g	0,005 g
SO <sub>3</sub> . . . . .	0,455 g	3,621 g
Cl . . . . .	0,021 g	0,357 g
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	—	0,187 g
Gesamthärte . . . . .	32,7	13,40
Temporäre Härte . . . . .	16,7	—
Permanente Härte . . . . .	16,0	—

Diese Ergebnisse zeugen dafür, dass sich die leicht löslichen Magnesiasalze unter Druck mit den schwer löslichen Kalsalzen in schwer lösliche Magnesiaverbindungen und leicht lösliche Kalsalze umsetzen. Sie bestätigen die Angaben Chevalet's<sup>3)</sup>, der unter Anderm einen Versuch anführt, bei welchem er in einen mit Kesselstein belegten Kessel 60 kg MgCl<sub>2</sub> einführt, wobei nach 18 Stunden im abgelassenen Kesselwasser nur Spuren von Magnesia nachzuweisen waren. Diese Angaben sollen den Beweis erbringen, dass die der Chlormagnesia zugeschriebenen Corrosionen viel seltener sind, als man es im Allgemeinen annimmt, kann doch von solchen Corrosionen nur bei Wässern gesprochen

<sup>2)</sup> Journ. f. Gasbeleuchtung 1899, 672.

<sup>3)</sup> Bericht über den III. intern. Congr. f. angew. Chemie. Wien 1898.

werden, in denen die Magnesia die äquivalente Kalkmenge überwiegt: nun gehören aber derartige Wässer zu den Seltenheiten, da doch bekanntermaassen in den natürlichen Wässern immer Kalk und zwar zumeist kohlensaurer Kalk vorwaltet.

Über die corrodirende Wirkung der Alkalisalze ist wenig bekannt; wir wissen, dass die Chloride derselben, in geringerem Maasse auch die Sulfate und Nitrate die Abrostung begünstigen, doch kann ihnen diese Wirkung durch geringen Sodazusatz benommen werden,

wie uns darüber die ausführlichen Versuche von Dr. A. Wagner<sup>4)</sup> belehren. Vorwiegend sind immerhin die durch Einwirkung der im Wasser gelösten Gase herbeigeführten punkt- und linsenförmigen Anfressungen, die am häufigsten in den Vorwärmern, an der Wasserlinie des Kessels, an den Nietlinien und überhaupt an denjenigen Stellen auftreten, wo sich die Gasblasen ansammeln und auf die Dauer haften bleiben können. Diese linsenförmigen Anfressungen, die man häufig auf den von Kesselstein belegten Blechen und Röhren antrifft, entstehen auch bei magnesiahaltigen Wässern, die überhaupt keine Chlorverbindungen enthalten, bei denen also die durch den Zerfall der Chlormagnesia hervorgebrachten Anfressungen unbedingt ausgeschlossen sind.

Ja man begegnet derartigen Anfressungen sogar bei Wässern, die entweder im Kessel selbst mit Soda behandelt werden, oder einer vorhergehenden Reinigung mit Kalk und Soda unterliegen. Diese Beobachtungen führen zu der sehr verbreiteten, aber durchaus irrgäben Annahme, dass die Soda selbst die Bleche anzugreifen vermag.

Die erwähnten, auch nach gereinigten, jedenfalls mangelhaft gereinigten, Wässern häufig auftretenden Abrostungen finden ihre vermutliche Erklärung in dem Verhalten der kohlensauren Magnesia. Wird nämlich das Wasser vor seiner Verwendung gereinigt, so werden zuerst immer die Kalsalze gefällt und bei ungenügender Reinigung ist es immer die kohlensaure Magnesia, die vermöge ihrer Löslichkeit im Wasser zurückbleibt. Nun

<sup>4)</sup> Dingler, Polyt. Journ. 1875, 218, 75.

aber wird die kohlensaure Magnesia beim Kochen unter Abscheidung von basisch kohlensaurer Magnesia zersetzt, wobei fortwährend Kohlensäure frei wird, die die Anfressung des Kesselmaterials bewirken kann. Ja diese Zersetzung der kohlensauren Magnesia dauert auch fort, wenn dieselbe als Kesselstein an den Wänden abgelagert ist, was aus dem sehr verschiedentlichen Verhältnisse hervorgeht, in welchem man die Magnesia zur kohlensauren Magnesia in demselben Kesselstein findet, je nachdem derselbe von verschiedenen Stellen des Kessels entnommen wird. Die aus dem Kesselsteine entwickelte Kohlensäure bleibt zum Theil unter der schützenden Kruste auf dem blanken Bleche haften und vermag dort die Corrosionen, zu der alle Bedingungen vorhanden sind, einzuleiten; diese Anfressungen sind um so eingreifender, als doch die Kohlensäure bei der einmal in Gang gesetzten Rostbildung immer wieder frei und weiterer Einwirkung fähig wird.

Wässer, in denen Chlor und Magnesia derart vorwalten, dass die Gegenwart der Chlormagnesia unbedingt angenommen werden muss, zerstören die Bleche jedenfalls sehr rasch, wie dies aus den eingehenden Studien F. Fischer's<sup>5)</sup> hervorgeht, doch sind derartige, immerhin seltene Corrosionen so bezeichnend, dass sie mit anderwärtigen Anfressungen gar nicht verwechselt werden können. Das Blechmaterial ist an der ganzen Oberfläche gleichmässig angegriffen, der Kesselstein in den meisten Fällen durch und durch gefärbt, es ist augenscheinlich, dass ein gelöstes Eisensalz durch den Kesselstein gedrungen ist und dort secundär als Oxydhydrat resp. Oxydulhydrat gefällt in den Poren zurückblieb; bei solchen Abrostungen lässt sich sogar die Grenze zwischen Kesselstein und Blech kaum unterscheiden.

Die natürlichen Wässer reagiren, vermöge der in denselben fast nie fehlenden Bicarbonate der Erdalkalien, in den meisten Fällen alkalisch. Saure Wässer trifft man nur vereinzelt an, sie beschränken sich ausschliesslich auf Grubenwässer, die Verwitterungsproducte der Kiese mitführen und auf manche Moorwässer, in denen die saure Reaction von humusartigen Substanzen bedingt wird. Solche Wässer sind natürlich in diesem Zustande von der Verwendung als Speisewasser auszuschliessen, doch können dieselben, in der üblichen Weise gereinigt, für Kessel-speisezwecke geeignet gemacht werden. Um also ein Wasser zur Dampferzeugung vortheilhaft verwenden zu können, müssen demselben

alle jene Bestandtheile benommen werden, welche Corrosionen oder Ablagerungen veranlassen. Die Aufgabe der Wasserreinigung lässt sich also in Folgendem zusammenfassen: möglichst sämmtliche Kohlensäure fix zu binden, Kalk- und Magnesiasalze thunlichst vollkommen zu fällen. Entspricht ein Reinigungsverfahren diesen Anforderungen, resultirt nach demselben ein schwach alkalisches Speisewasser, das keinen nennenswerthen Überschuss an Zusätzen enthält, dessen Kalk- und Magnesiagehalt 3 bis 4 deutsche Härtegrade niemals überschreitet, so sind alle im Wasser verbliebenen oder demselben zugeführten löslichen Bestandtheile völlig belanglos, seien dies Chlorverbindungen, schwefelsaure, salpetersaure Salze oder organische Substanzen; vorausgesetzt, dass sich dieselben im Kessel nicht derart anhäufen, dass Salz-Ausscheidungen erfolgen und dass das zwischen Nieten und Fugen dringende Sickerwasser dieselben vermöge Krystallbildung lockert. Einer derartigen Anhäufung muss man aber durch öfteres Abblasen des Kessels vom höchsten bis zum niedersten Wasserstande begegnen. Wird dieses Abblasen häufig bewerkstelligt, so erreicht man bald eine gleichbleibende Concentration, bei welcher man mit der abgeblasen Wassermenge die tagsüber anhäufte Salzmengen aus dem Kessel schafft.

## II. Abgekürzte Untersuchungsmethoden.

Um die Eignung eines Wassers zur Dampferzeugung zu beurtheilen, ist die genaue Kenntniß sämmtlicher wichtiger Bestandtheile erwünscht. Zur Ermittelung der Zusätze behufs Reinigung des Speisewassers genügen aber in allen Fällen die sogenannten abgekürzten Bestimmungsmethoden. Von den abgekürzten Bestimmungsmethoden, die gewiss eine ernstere Beachtung verdienen, als man ihnen allgemein beimisst, seien hier einige ausführlicher erörtert.

Zur Bestimmung der nöthigen Kalkmenge versetzt Otto Binder<sup>6)</sup> das Wasser einerseits mit überschüssigem Kalkwasser von bekanntem Gehalte und bestimmt nach entsprechender Einwirkungsdauer das verbrauchte Kalkwasser, indem er in einem aliquoten Theile den Überschuss desselben mit gemessener Säure titriert.

Zur Bestimmung der erforderlichen Soda-menge wird das Wasser mit titrirter Soda-lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand

<sup>5)</sup> Dingl. 222 S. 244.  
<sup>6)</sup> Fresenius, Zeitschrift f. analyt. Chemie 1888, 176.

mit kohlensäurefreiem destillirtem Wasser aufgenommen, filtrirt und im Filtrate die überschüssige Soda zurückgemessen.

Die Kalkmenge lässt sich nach diesem Verfahren bei einiger Vorsicht mit genügender Sicherheit bestimmen. In erster Linie muss das Kalkwasser in ziemlichem Überschusse angewendet werden, da man bei ungenügendem Überschusse leicht dadurch irregeführt werden kann, dass auch die in der Lösung verbleibende kohlensaure Magnesia den Indicator (Phenolphthalein) röthet, worauf ich in Weiterem noch ausführlich zurückkomme.

Zu bemerken ist hierbei, dass kohlensaurer Kalk auch immer etwas Ätzkalk niederrisst und zwar umso mehr, je grösser der angewandte Kalküberschuss ist. Die Resultate, die man mit verschiedenem Kalküberschuss erhält, zeigen demzufolge keine genaue Übereinstimmung. 100 ccm einer Lösung von doppelt kohlensaurem Kalk werden einmal mit 50, dann mit 70 ccm desselben Kalkwassers versetzt. Im ersten Falle wurden 12,5 ccm  $\frac{1}{10}$  N. Ca(OH)<sub>2</sub>, im letzteren aber 13,26 ccm verbraucht.

Um den Einfluss des Kohlensäuregehaltes der Luft bei Abmessung, Filtration etc. mitzurechnen zu können, muss der Titer der Kalklösung durch einen blinden Versuch genau der eigentlichen Bestimmung entsprechend festgesetzt werden.

Weniger zuverlässig ist die Bestimmung des Sodazusatzes.

Wird nämlich ein Wasser mit Sodalösung eingedampft, so bleibt ein Theil der kohlensauren Magnesia in Lösung und man erhält demzufolge immer zu niedrige Zahlen für die verbrauchte Soda; bessere Resultate erzielt man, wenn man den eingedampften Rückstand bei 150—180° anhaltend trocknet, wie dies die nachfolgenden Versuche beweisen. 15 ccm einer Mg H<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lösung wurden mit 20 ccm  $\frac{1}{10}$  Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> am Wasserbade eingedampft, in kohlensäurefreiem heissem Wasser zu 200 ccm gelöst und davon ein aliquoter Theil filtrirt, dabei wurden statt 20,0 ccm  $\frac{1}{10}$  HCl 21,2 ccm verbraucht; wurde jedoch der Rückstand bei 150—180° C. getrocknet, so verbrauchte die Lösung statt 20,0 ccm  $\frac{1}{10}$  HCl 20,2 ccm.

Vignon<sup>7)</sup> versetzt das Wasser mit Phenolphthalein und lässt so lange Kalkwasser von bekanntem Gehalte zufliessen, bis das Wasser dauernd roth gefärbt bleibt. Die Umsetzung geht jedoch langsam vor sich und bei magnesiahaltigem Wasser wird, wie schon angegeben,

die Rothfärbung erreicht, wenn noch beträchtliche Mengen Magnesia in der Lösung enthalten sind, außerdem sind die Resultate nie genau, da es sich um Einstellung der Farbe auf eine Type handelt, die man schwer ganz scharf treffen kann. Mit demselben Fehler ist die Bestimmung des Sodazusatzes behaftet, nach welcher man dem mit der ermittelten Kalkmenge versetzten Wasser gemessene Sodalösung bis zur bleibenden Rothfärbung zufügt.

Nach neueren Mittheilungen haben Vignon und Meunier<sup>8)</sup> die Methode derart abgeändert, dass sie die Bestimmung der Kalkmenge unter Zusatz von 50 Proc. Alkohol ausführen, wobei die Reaction viel rascher von Statten gehen soll. Ferner ermitteln sie den Sodazusatz durch Titration der ausgekochten Wasserprobe mit Soda ebenfalls unter Zusatz von Alkohol. Nach einer Schlussbemerkung der Autoren sollen die nach ihrem Verfahren ermittelten Zusätze der theoretischen Reinigung entsprechen, die in der Praxis aber nie erreicht wird, weshalb auch die Zusätze auf Grund weiterer Proben der Temperatur und Einwirkungsdauer gemäss verringert werden müssen. Nun ist aber diese Bemerkung völlig unhaltbar; nur mit den richtig bemessenen Zusätzen erreicht man ein Optimum der Reinigung; die Verminderung derselben führt unbedingt zu ungünstigeren Resultaten, ganz unabhängig von der Temperatur und Einwirkungsdauer.

Max Gröger<sup>9)</sup> versetzt eine Probe des Wassers mit einer Lösung, bestehend aus einer Mischung von 3 g Soda und 3 g Ätznatron im Liter, eine zweite Probe mit derselben Lösung unter Zusatz mässig concentrirter neutraler Chlorcalciumlösung. Im ersten Falle fällt die Soda und das Ätznatron sämmtliche Kesselsteinbildner, die Lösung büsst dabei einen der permanenten Härte entsprechenden Theil ihrer Alkalinität ein; aus der Abnahme des Titers kann demnach der Sodazusatz berechnet werden.

Wird dieselbe Probe mit Zusatz von Chlorcalcium wiederholt, so wird vorerst die beigelegte Soda gefällt und es kommt ausschliesslich nur Ätznatron zur Wirkung. Dasselbe wird theilweise zur Fällung der Magnesiaverbindungen verbraucht, theilweise von den doppelkohlensäuren Salzen in Soda umgesetzt, die gebildete Soda wird naturgemäß von dem vorhandenen Chlorcalcium gefällt. Demzufolge gibt das verbrauchte Ätznatron nur die zur Reinigung nöthige äquivalente Kalkmenge an.

<sup>7)</sup> Bull. de la Soc. chim. 1888, Band 49, S. 903 und Band 50, S. 598.

<sup>8)</sup> Comptes rendus 128, 683, 1899.

<sup>9)</sup> Zeitschr. f. angew. Chemie 1891, 220.

Nach diesem Verfahren werden sowohl die Angaben für Kalk, wie auch für Soda zumeist etwas zu niedrig gefunden. Die nach den Angaben Gröger's bereitete Soda-Ätznatronlösung enthält nämlich für die meisten Fälle eine ungenügende Menge Ätznatron, so dass durch diese Lösung ein Theil der Magnesiasalze nur zu Carbonaten umgesetzt werden, die als solche theilweise gelöst bleiben; da nun Gröger nur die Alkalinität der filtrirten Lösung bestimmt, findet er auch in dem Falle einen geringen Alkaliüberschuss, wenn überhaupt kein Überschuss an fixem Alkali vorhanden ist.

Um sicher zu gehen, müssen Lösungen von solcher Concentration benutzt werden, dass man in der mit  $\text{Ca Cl}_2$  und der Alkalilösung versetzten Wasserprobe noch genügende Mengen Ätznatron zurücktritt, ein Überschuss von 0,1 und 0,5 ccm  $\frac{1}{10}$  N., wie solchen Gröger in seinen Belegen angiebt, ist jedenfalls unzureichend. Die Angaben für Ätzkalk werden etwas beeinträchtigt durch den Umstand, dass  $\text{Ca CO}_3$  in  $\text{Ca Cl}_2$  nicht ganz unlöslich ist; werden nämlich die Versuche mit  $\text{Ca Cl}_2$ -Lösungen verschiedener Concentration angestellt, bekommt man abweichende, immer aber etwas zu niedrige Resultate, doch sind die Abweichungen nicht bedeutend, so dass das Verfahren in den meisten Fällen brauchbare Resultate liefert.

E. Wehrenpfennig<sup>10)</sup> empfiehlt zur Untersuchung des Speisewassers ein von O. Knöfler<sup>11)</sup> für andere Zwecke angegebenes Verfahren zur Bestimmung des Kalkes und der Magnesia. Er bestimmt die gebundene und halbgebundene Kohlensäure durch Titration mit  $\frac{2}{10}$  N.-Säure, verjagt durch Kochen die Kohlensäure und setzt dem Wasser so lange  $\frac{2}{10}$  norm. alkoholische Natronlauge zu, bis dasselbe durch Phenolphthalein bleibend roth gefärbt wird, wobei er, um keinen Kalk mit zu fällen, einen grösseren Überschuss an Lauge vermeidet; sodann filtrirt er, titriert den Überschuss des Ätznatrons und erhält aus dem Verbrauche die Magnesia; nun kocht er die Flüssigkeit nochmals auf und fällt mit einer überschüssigen Menge  $\frac{2}{10}$  N.-Soda den Kalk, filtrirt, bestimmt den Sodaüberschuss und berechnet daraus den Kalk.

Aus diesen Daten ermittelt er nach der Kalman'schen Formel die nöthigen Zusätze. Nach dem Erscheinen der Arbeit Wehrenpfennig's prüfte ich das Verfahren und fand dabei, dass die Farbenumschläge unsicher sind und dass Natronlauge, die zwar in alkoholischer Lösung keine Soda enthält,

dem Wasser beigegeben, doch Kohlensäure aus der Luft anzieht, demzufolge der Magnesia-niederschlag immer auch kohlensauren Kalk enthält. Auch die zur Berechnung verwendeten Formeln schienen mir einer Vereinfachung fähig, die auch die Vereinfachung der Bestimmungsmethode mit sich führte.

Bevor ich auf dieselbe übergehe, möchte ich einige allgemeine Bemerkungen über die Berechnung der Zusätze vorausschicken.

Es wurde früher angenommen, dass man zur Reinigung eine der halbgebundenen Kohlensäure äquivalente Menge Kalk und der permanenten Härte entsprechende Menge Soda anzuwenden habe. Dadurch werden jedoch Kalk und Magnesiasalze nur als einfache Carbonate gefällt. Nun ist aber die kohlensaure Magnesia in Wasser ziemlich löslich und kann nur in Form  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  vollständiger gefällt werden. Nach Wehrenpfennig bildete die Notwendigkeit der Fällung der Magnesiumsalze als  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  lange das Geheimniss der Patentinhaber Berenger und Stingl, bis im Jahre 1885 von Kochenhausen selbständig dahinter kam. Meines Wissens aber ist die That-sache, dass die Magnesiaverbindungen bei der Reinigung durch Kalk und Soda als Hydrate fallen, schon längst bekannt; so finden wir schon im Jahre 1868 in der Abhandlung von Schulze<sup>12)</sup>, über Wasseruntersuchung, unter Anderm folgende Äusserung:

„Aus allen Magnesiaverbindungen wird durch Kalk Magnesia abgeschieden.“ . . .

„Von den nach dem Kochen gelöst bleibenden Erdsalzen werden durch Kalk nur die Magnesiumverbindungen so zersetzt, dass der auf sie kommende Theil der Härte besiegt wird. Dieselbe Thatsache wird von F. Fischer in seinen Referaten über Wasserreinigung in den verschiedenen Jahrgängen von Dingler's Polyt. Journal auch häufig erwähnt. Ähnliche Angaben finden wir in der angezogenen Abhandlung von O. Binder; er aussert sich nämlich: „In den meisten Fällen wird auf diese Weise (nach der von ihm angegebenen abgekürzten Methode) ein oft beträchtlich höherer Kalkverbrauch gefunden, als der temporären Härte entspricht, denn aus der kohlensauren Magnesia wird nicht nur neutrale Kohlensäure-Magnesia, sondern auch Magnesia gefällt.“ Und schliesslich wird auch noch die schwefelsaure Magnesia und Chlor-Magnesia zersetzt.

Insofern hat Wehrenpfennig jedenfalls Recht, dass wir auch jetzt noch häufig auf Reinigungsvorschriften stossen, in denen dieser Umstand nicht in Rechnung gezogen wird,

<sup>10)</sup> Organ für Eisenbahnwesen 1893.

<sup>11)</sup> Liebig's Annalen 1885, B. 229.

<sup>12)</sup> Dingl. Polyt. Journal, Bd. 188, 217.

wie dies z. B. schon bei den Verfahren von Vignon der Fall ist und wie man diese Angaben unter Andern in der jährlichen „Technischen Relation des öster. Dampfkesselversicherungs-Vereines“ findet, oder wie die Berechnungsweise, z. B. von Eugen Heidepriem in einer neuerdings über die Reinigung des Kesselspeisewassers erschienenen Broschüre angegeben wird.

Wenn wir die Vorgänge bei der Wasserreinigung zusammenfassen, können wir dieselben durch folgende Umsetzungsformeln veranschaulichen:

- 1)  $\text{Ca H}_2(\text{CO}_3)_2 + \text{Ca O} = 2 \text{Ca CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ,
- 2a)  $\text{Mg H}_2(\text{CO}_3)_2 + \text{Ca O} = \text{Mg CO}_3 + \text{Ca CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ,
- 2b)  $\text{Mg CO}_3 + \text{Ca O} = \text{Mg O} + \text{Ca CO}_3$ ,
- 3)  $\text{Ca SO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Ca CO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ ,
- 4a)  $\text{Mg Cl}_2 + \text{Ca O} = \text{Mg O} + \text{Ca Cl}_2$ ,
- 4b)  $\text{Ca Cl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Ca CO}_3 + 2 \text{Na Cl}$ .

Die Formeln ergeben, dass man auf je ein Molecül jeder doppeltkohlensauren Verbindung, ob Kalk oder Magnesia, ein Molecül Ca O, ferner auf jedes Molecül Magnesia, unbeachtet in welcher Verbindungsform dieselbe vorhanden ist, ein weiteres Molecül Ca O zu berechnen hat. Ausserdem auf jedes Molecül der die permanente Härte verursachenden Verbindungen je ein Molecül Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: Da nun aber die doppeltkohlensauren Salze die temporäre Härte bedingen, und zwar einem deutschen Härtegrade das Äquivalent von 10 mg Ca O in Liter entspricht, so müssen wir auf jeden Grad temporärer Härte 10 mg Ca O zusetzen; ausserdem, wie oben angeführt, auf jedes Molecül Mg O noch ein Mol. Ca O berechnen; auf 40 mg Mg O also 56 mg Ca O, demnach auf jedes Milligramm Mg O im Liter 1,4 mg Ca O. Fassen wir diese Ausführungen in einer Formel zusammen, so finden wir, dass sich der Kalkzusatz aus folgender Gleichung berechnet:

$$\text{Ca O} = 10 \text{ H}_t + 1,4 \text{ Mg O} \quad \dots \quad 1)$$

wo man Ca O in Milligrammen pro Liter oder Grammen für das Cubikmeter erhält, wenn H<sub>t</sub> die temporäre Härte in deutschen Graden, Mg O die Magnesia in Milligrammen pro Liter ausdrückt. Den Sodazusatz ergibt die Formel:

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 = 18,9 \text{ H}_p \quad \dots \quad 2)$$

wo Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Soda in Milligrammen auf das Liter und H<sub>p</sub> die permanente Härte in deutschen Graden anzeigen. Zur Erklärung der letzteren Formel sei angeführt, dass auf die die permanente Härte verursachenden Verbindungen für jedes Gramm-Molecül Kalk also auf 56 g Ca O 106 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in Rechnung zu stellen sind. Auf je einen permanenten Härtegrad (10 mg Ca O) also 18,9 mg Soda.

Diese Formeln, wohl die einfachsten der bisher zur Berechnung der Zusätze aufgestellten Gleichungen, veröffentlichte ich im April des Jahres 1895<sup>13)</sup>, später berechnete Nösselt<sup>14)</sup> ebenfalls auf Grundlage der Arbeit Wehrenpfennigs eine ähnliche Formel. Da man zu dieser Berechnung nur die temporäre und permanente Härte des Wassers, sowie die Magnesia zu kennen braucht, arbeitete ich zur selben Zeit zur Bestimmung dieser Daten folgendes Verfahren aus:

### 1. Härtebestimmung nach Prof. Wartha.

100 ccm Wasser werden mit Alizarin als Indicator versetzt, kochend mit  $1/10$  normaler Salzsäure titriert, bis die zwiebelrote Farbe auf gelb umschlägt und auch nach anhaltendem Kochen nicht mehr wiederkehrt.

Die Zahl der verbrauchten ccm  $1/10$  normaler Säure giebt die „Alkalinität“ des Wassers an. Da jedem ccm  $1/10$  HCl 2,8 mg Ca O entsprechen, ergibt die „Alkalinität“, mit 2,8 multipliziert, die temporäre Härte in deutschen Graden. Das neutralisierte Wasser wird nun mit einem Überschusse einer Lösung, bestehend aus gleichen Theilen  $1/10$  n. NaOH und  $1/10$  n. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, versetzt, einige Minuten gekocht, sodann abgekühlt, auf 200 cm aufgefüllt, filtrirt und in 100 ccm des Filtrates das überschüssige Alkali durch Titration mit  $1/10$  n. Salzsäure bestimmt, wobei man Methylorange als Indicator verwendet.

Die verbrauchten ccm der Alkalimenge, auf 200 ccm des Filtrates bezogen, multipliziert mit 2,8, ergeben die Gesamthärte in deutschen Härtegraden. Gesamthärte minus temporärer Härte giebt die permanente Härte. Ist die Gesamthärte geringer, als der Alkalinität entsprechen würde, so deutet dies auf einen Soda- oder richtiger NaHCO<sub>3</sub>-Gehalt des Wassers. Sodahaltige Wässer findet man sehr häufig auf der ungarischen Tiefebene. Zur Reinigung derartiger Wässer wird natürlich nur Kalk verwendet, die Formel 2 fällt also weg. Da aber der Kalk die gesamte halbgebundene Kohlensäure der NaHCO<sub>3</sub> fallen soll, wird in Formel 1 an Stelle von H<sub>t</sub> die gefundene Alkalinität, multipliziert mit 2,8 in Rechnung gesetzt.

Die Härtebestimmung mittelst Seifenlösung giebt bekanntlich keine verlässlichen Resultate und sollte thunlichst vermieden werden; zu unbedingt falschen Schlüssen gelangt man jedoch, wenn man die permanente Härte mit der Härte des andauernd ausgekochten Wassers gleich nimmt. Wenn wir unter temporärer Härte denjenigen Härtegrad verstehen, der

<sup>13)</sup> Magyar chemiai folyóirat 1895, április.

<sup>14)</sup> Zeitschrift deutscher Ingenieure 1895, Aug.

durch die doppeltkohlensauren Salze hervorgebracht wird, so können wir unter den Begriff permanenter Härte nur diejenige fassen, welche von anderen als kohlensauren Erdalkalien verursacht wird.

Handelt es sich um die Ermittelung der Zusätze aus der vollständigen oder abgekürzten Analyse, so muss man bedingungslos mit dieser wirklichen permanenten Härte rechnen, während der Begriff der nach dem Kochen hinterbleibenden Härte, die auch Carbonate umfasst, und die ich scheinbare permanente Härte nennen möchte, um so unberechtigter ist, als die Löslichkeit des Magnesiumcarbonates mit der Temperatur bedeutend wechselt, demzufolge man in demselben Wasser, in derselben Weise behandelt, je nachdem man heiss oder kalt filtrirt, ziemliche Unterschiede in dieser bleibenden Härte findet.

Die Unhaltbarkeit dieser Bestimmungsweise ergiebt sich am auffälligsten an Wasserproben, die Kalk und Magnesiasalze nur als Carbonate enthalten, bei denen also von permanenter Härte überhaupt keine Rede sein kann; als Beispiel mögen folgende Daten dienen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Alkalinität . . . .	7,6	7,5	6,7	10,6	9,0	9,0
Gesamthärte . . . .	23,5	19,0	20,9	28,1	45,9	49,8
Temporäre Härte . .	21,3	19,0	18,7	28,1	25,2	25,2
Permanente Härte . .	2,2	—	2,2	—	20,7	24,6

#### Ausgekochtes Wasser

Alkalinität . . . .	1,95	2,7	2,7	5,2	0,7	0,8
Gesamthärte (scheinbare perm. Härte) .	8,40	7,3	8,1	12,3	20,25	23,8
Davon tempor. Härte	6,2	7,3	5,9	12,3	—	—

Die Proben I—IV beziehen sich auf Wasser, in denen Kalk und Magnesia nur an Kohlensäure gebunden sind, während V, VI auch eine erhebliche permanente Härte aufweisen. In diesen Proben stimmt die permanente Härte mit der Härte des gekochten Wassers ziemlich überein, was seine naturgemäße Erklärung darin findet, dass bei solchem Wasser während des Kochens, wie schon vorhergehend erwähnt, zunächst der Kalk ausfällt und die Magnesia als Chlorid, Sulfat, Nitrat etc. in Lösung bleibt; reicht nun der Kalkgehalt hin, um sämmtliche Kohlensäure zu binden, so fällt nur kohlensaurer Kalk, welcher, fast unlöslich, die derart ermittelte permanente Härte nicht beeinflusst.

Zur Bestimmung der Magnesia werden 100 ccm Wasser wie bei der Härtebestimmung unter Zusatz von Alizarin mit  $\frac{1}{10}$ -normaler Säure kochend titriert, sodann wird das nunmehr kohlensäurefreie Wasser mit ausge-

kochtem destillirtem Wasser in einen Messkolben von 200 ccm gespült, der ermittelten Gesamthärte gemäss mit überschüssigem (25—50 ccm) gemessenem Kalkwasser versetzt; der Kolben wird 5 ccm über die Marke gefüllt, mit einem Kautschukstöpsel verschlossen, gut durchgeschüttelt, nach einigen Minuten abgekühlt und dann die Flüssigkeit auf ein grosses Faltenfilter gebracht. In 100 ccm des Filtrats wird der überschüssige Kalk zurückgemessen, aus dem verbrauchten Kalk berechnet sich die Magnesia, da jedem ccm  $\frac{1}{10}$  n. Kalklösung 2,0 mg Magnesia entsprechen.

Diese Bestimmungen geben, mit einiger Sorgfalt ausgeführt, durchaus befriedigende Resultate. Zu beachten ist hierbei, dass man sowohl bei der Härte- wie auch bei der Magnesiestimmung das Fällungsmittel in genügendem Überschuss verwende. Unter solchen Umständen bleiben bei der Härtebestimmung nur Spuren von Kalk und Magnesia ungefähr. In je 1 Liter der gesammelten Filtrate, von verschiedenen Härtebestimmungen herrührend, wurden nach Eindampfen der Lösung 1,8 mg CaO und 1,6 mg MgO gefunden, einer Härte von 0,4 deutschen Härtegraden entsprechend.

Die Kalklösung muss, um die Versuchsfehler auszugleichen, wie schon bei der Binder'schen Probe bemerkt, durch einen der Bestimmung selbst genau entsprechenden blinden Versuch auf ihren Gehalt geprüft werden. Es wurden auch Versuche angestellt, um sämmtliche Daten in einer einzigen Operation bestimmen zu können. Verwendet man nämlich zur Härtebestimmung eine Soda-Ätnatronlösung, in welcher man nach Zusatz von Phenolphthalein und Methylorange den Gehalt an fixem und kohlensaurem Alkali ermittelt, und bestimmt nach Fällung der Kalk- und Magnesiaverbindungen im Filtrat wieder auf dieselbe Weise den Überschuss an fixem und kohlensaurem Alkali, so lässt sich in dieser einzigen Operation Gesamthärte, temporäre und permanente Härte, wie auch Kalk und Magnesia bestimmen, da die Alkalinität die temporäre Härte, das verbrauchte Gesamtalkali die Gesamthärte, das verbrauchte Ätnatron die Magnesia, die verbrauchte Soda den Kalk angibt. Der Versuch selbst wird ausgeführt, indem man das Wasser in einer Schale mit der  $\frac{1}{10}$  n. Säure titriert, mit kochendem destillirtem Wasser in den Messkolben spült, dort mit der Soda-Ätnatronlösung versetzt und 5 ccm über die Marke füllt, dann abkühlt lässt, wobei das Volum der Flüssigkeit bei Zimmertemperatur genau 200 ccm einnimmt.

Nun wird filtrirt und 100 ccm des Filtrates werden mit  $\frac{1}{10}$  n. HCl zuerst bis zur Entfärbung des Phenolphthaleins, dann bis zur Röthung der Methylorange titriert.

Dieses Verfahren giebt jedoch nur an nähernde, für die meisten Fälle zwar brauchbare Resultate, da der Farbenumschlag des Phenolphthaleins bei Kalkwasser sehr scharf, bei der Soda-Ätnatronlösung aber ein allmählicher ist; der hierdurch bedingte Versuchsfehler macht die Resultate unsicher, es ist deshalb die gesonderte Bestimmung der Magnesia mit Kalklösung viel empfehlenswerther.

### III. Über den Einfluss der freien Kohlensäure auf die Ergebnisse der Wasserreinigung.

In der vorstehend beschriebenen Untersuchungsmethode ist die freie Kohlensäure ausser Acht gelassen; nun ist es aber von hervorragender Wichtigkeit, den Einfluss derselben auf die Ergebnisse der Reinigung kennen zu lernen, wodurch man auch darüber unterrichtet wird, wie weit es nothwendig ist, die freie Kohlensäure bei Wasseruntersuchungen zu bestimmen und dieselbe bei Berechnung der Zusätze in Betracht zu ziehen. Um das Verhalten der Kalk- und Magnesiasalze gegen Ätzkalk bei Gegenwart freier Kohlensäure klarzulegen, wurden sowohl die reinen doppeltkohlensauren Salze wie auch verschiedene Wasserproben einer diesbezüglichen Probe unterzogen.

Es wurde hierbei gefunden, dass aus einer Lösung von doppeltkohlensaurem Kalk, die immer beträchtliche Mengen freier Kohlensäure enthält, bei Zusatz unzureichender Mengen Ätzkalk wohl freie Kohlensäure gebunden, aber auch immer doppeltkohlensaurer Kalk in grösserer Menge mitgefällt wird.

Reines kohlensäurefreies Wasser löst 0,1176 g Magnesium-Carbonat pro Liter, während ein Wasser, welches doppeltkohlensaure Magnesia enthält, ein viel bedeutenderes Lösungsvermögen für einfachkohlensaure Magnesia besitzt.

Eine Lösung von doppeltkohlensaurer Magnesia wurde mit überschüssiger Magnesia behandelt; aus dieser Lösung, die Phenolphthalein stark röhrt, scheiden sich nach einiger Zeit Krystalle aus, und zwar durchscheinende Krystalle von carfiolartig zusammengewachsenen Säulen, die aus  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$  bestehen, und wasserklares, glänzende würzelförmige Krystalle von der Zusammensetzung  $MgCO_3 \cdot 5H_2O$ . Beide sind an der Luft beständig.

Wird nun die filtrirte Lösung, die ein-

fach- und doppeltkohlensaure Magnesia enthält, mit Kalk versetzt, so vermindert sich zunächst die doppeltkohlensaure Magnesia in der Lösung; da aber einfache kohlensaure Magnesia nur in Anwesenheit von doppeltkohlensaurer Magnesia in grösserer Menge löslich ist, fällt bei der Umsetzung des Bicarbonats durch Kalk gleichzeitig auch gelöstes Monocarbonat. Der Niederschlag sowohl, wie auch die Lösung enthält dann einfachkohlensaure Magnesia; wird nun der Kalkzusatz vermehrt, so wird sowohl der Niederschlag, wie auch die Lösung theilweise in Hydrat resp. in basisches Carbonat überführt, der Magnesia-Gehalt der Lösung vermindert sich demzufolge nicht in dem Verhältniss der zugesetzten Kalkmenge. Daher übt die Vermehrung oder Verminderung des Kalkzusatzes zwischen gewissen Grenzen wenig Einfluss auf die weitere Fällung der gelösten Magnesia. 50 ccm einer Lösung, enthaltend  $15,2 \frac{1}{10} MgO$  in Form von  $MgCO_3$  und  $MgH_2(CO_3)_2$  (also keine freie Kohlensäure), wurden mit wechselnder Menge Kalkwasser ( $36,0 \frac{1}{10} n. CaO$  in 100 ccm) versetzt. Die erste Probe wurde mit 35 ccm Kalkwasser angesetzt, in den weiteren Proben wurde das Kalkwasser um je 5 ccm vermehrt, entsprechend  $1,8 \text{ ccm } \frac{1}{10} CaO$ . Ging die Umsetzung in dem Sinne von Statten, dass die gelöste  $MgH_2(CO_3)_2$  und  $MgCO_3$  als  $MgCO_3$  und  $Mg(OH)_2$  gefällt würde, so müsste bei jeder Probe sich die Alkalinität bis zum Optimum um 1,8 vermindern und dann in Folge des Kalküberschusses um 1,8 ccm anwachsen; nun sind aber nach den Versuchsergebnissen die Abstände viel geringer:

Magnesia-Lösung	Kalkwasser	Titer	Abnahme des Titers	
			Gefunden	Berechnet
50	35	2,72	—	—
50	40	1,98	— 1,74	1,8
50	45	1,40	— 0,58	1,8
50	50	1,20	— 0,20	1,8
50	55	2,15	+ 0,95	1,8
50	60	3,63	+ 1,48	1,8

Werden also natürliche Wässer mit Ätzkalk versetzt, so scheidet sich der doppeltkohlensaure Kalk als einfaches Carbonat aus, die doppeltkohlensaure Magnesia bei richtig bemessenen Zusätzen als Magnesiahydrat; ist dabei die freie Kohlensäure nicht in Betracht gezogen worden, so wird jedenfalls nicht die ganze Menge der Magnesia als Hydrat, sondern ein Theil derselben als basisch kohlensaure Magnesia gefällt, welche, auch schwer löslich, das Resultat der Reinigung wenig beeinflusst. Nur bei Gegenwart ganz bedeutender Mengen freier Kohlensäure werden die Ergebnisse der Reinigung unzu-

reichend, wenn nämlich ein Theil der Magnesia als einfach- und doppeltkohlensäure Verbindung in der Lösung bleibt.

Dieser Fall tritt natürlich auch bei geringen Mengen freier Kohlensäure ein, wenn der Kalkzusatz nur auf die doppeltkohlensauren Salze ohne Berücksichtigung der Magnesia berechnet ist; deshalb bleiben in derart gereinigten Wässern immer grössere Mengen Magnesia zurück.

Aus folgenden Versuchen (Tabelle I) ersieht man, welchen Einfluss die Abweichung von dem bemessenen Kalkzusatz auf die Ergebnisse der Reinigung ausübt.

gleich die Gesamthärte und die Magnesia auch gewichtsanalytisch und die Zusätze auch nach Binder und Gröger ermittelt. Die Reinigungsproben sind auf Grund der weiter oben angegebenen Formel des Autors ausgeführt, die freie Kohlensäure ist also nicht mitberechnet. —

Es wurde schon früher betont, dass gelöste kohlensaure Magnesia Phenolphthalein röthet, besonders auffallend erscheint dies bei der Probe IX, wo zuerst nur eine den kohlensauren Salzen entsprechende Kalkmenge zugegeben wurde, wobei das Wasser eine Härte von 25,2 Graden beibehielt und

Tabelle I.

	Wasserprobe No.																
	IV				VII				VIII								
Kalkzusatz . . .	0,239	0,278	0,342 <sup>15)</sup>	0,378	0,392	0,406	0,658	0,713	0,768	0,823	0,878	0,286	0,324	0,358	0,367	0,392	0,426
Soda . . .	0,259	0,259	0,259	0,259	0,259	0,259	0	0	0	0	0	0,363	0,363	0,363	0,363	0,363	0,583 <sup>16)</sup>
Alkalinität: Ph. .			1,2	0,9	1,15	1,35	2,3	2,25	2,15	2,2	2,4	2,0	1,65	1,5	1,45	2,5	
Alkalinität: Meth. .	2,6	2,1	2,0	1,15	1,40	1,65	4,70	4,25	3,75	3,35	3,0	3,25	2,55	2,0	1,8	1,4	3,2
Gesamthärte . . .	7,0	5,82	4,76	3,40	3,92	4,62	4,76	3,76	2,58	1,69	0,93	7,84	6,44	5,60	4,2	3,64	0

	Wasserprobe No.											
	IX						X					
Kalkzusatz . . .	0,420 <sup>17)</sup>	0,719	0,779	0,839	0,851	0,898	0,959	0,949	0,407	0,438	0,466	0,524
Soda . . .	1,015	1,015	1,015	1,015	1,015	1,015	1,166 <sup>18)</sup>	0,193	0,193	0,193	0,193	0,371 <sup>16)</sup>
Alkalinität: Ph. .	6,2	2,5	2,0	1,7	1,7	1,7	2,6	1,05	1,3	1,2	0,9	2,1
Alkalinität: Meth. .	9,5	4,1	3,1	2,35	2,1	2,35	2,95	3,2	2,6	2,0	1,8	3,5
Gesamthärte . . .	25,2	10,64	6,44	4,70	4,20	2,8	1,12	9,24	7,28	5,60	5,04	0,28

Es wurden dazu Wasserproben No. IV, VII, VIII, IX und X der Tabelle II verwendet, dieselben wurden mit der ermittelten Menge Soda und mit wechselnden Mengen Kalk versetzt. Nach entsprechender Einwirkung wurde die Alkalinität, wie auch die Gesamthärte bestimmt. Für die Alkalinität sind zwei Zahlen angegeben, der Phenolphthalein-Titer und der Methyloorange-Titer, da sich nur aus beiden beurtheilen lässt, ob die gefundene Härte den ungefallten Magnesiaverbindungen oder einem etwaigen Kalküberschuss zuzuschreiben ist; in letzterem Falle weicht nämlich der Methyloorange-Titer vom Phenolphthalein-Titer nur um 0,1—0,2 ccm ab, während grössere Abweichungen immer darauf hinweisen, dass im gereinigten Wasser ungefallte Magnesiaverbindungen vorhanden sind.

In der umstehenden Tabelle II sind die Untersuchungsdaten und Ergebnisse der Reinigung an 10 verschiedenen Wasserproben zusammengefasst, an einigen wurde zum Ver-

zum Entfärben des Phenolphthaleins 6,2 ccm  $\frac{1}{10}$  normaler Säure verbraucht wurden.

Es sei dies besonders hervorgehoben, um darauf hinzudeuten, dass die Röthung des mit Phenolphthalein versetzten gereinigten Wassers bei Weitem keinen Anhaltspunkt für genügende Reinigung oder überschüssige Zusätze bietet.

Wie man aus den angeführten Beispielen ersieht, kann die Menge des zugesetzten Kalks zwischen gewissen Grenzen schwanken, ohne die Ergebnisse der Reinigung auffälliger zu beeinträchtigen. Es ist dies eine für die Wasserreinigung hoch wichtige Thatsache. Vorerst kann man aus den im Laboratorium vorliegenden Wasserproben auf den wirklichen Gehalt an freier Kohlensäure nur dann Schlüsse ziehen, wenn es sich um an Kohlensäure arme Wässer handelt, bei kohlensäurerreichen Wässern muss die Kohlensäurebestimmung an Ort und Stelle ausgeführt oder wenigstens angesetzt werden. Viel bedeutender fällt jedoch jener Umstand ins Gewicht, dass bei Reinigern, die nicht mit gesättigtem Kalkwasser arbeiten, der Kalk je nach der Art und Dauer der Aufbewahrung derartigen Veränderungen unterworfen ist,

<sup>15)</sup> Die schräggedruckten Zahlen geben die ermittelte Kalkmenge an.

<sup>16)</sup> Überschüssige Soda.

<sup>17)</sup> CaO nur den kohlensäuren Salzen entsprechende Menge.

Tabelle II.

No.	Bezeichnung der Wasserprobe	I Györzyda	II Vámos Györk	III Szebad- szaliká	IV Nagy Kamara	V Keletföld	VI Budapest I	VII Budapest II	VIII Dorog	IX Szentok	X Budapest III
Alkalinität	.	6,20	10,0	15,55	8,4	5,1	11,35	17,25	7,2	12,4	10,75
Gesamthärte (durch Titration)	.	26,60 <sup>o</sup>	35,0 <sup>o</sup>	50,40	37,74	26,0	63,84	34,44	39,2	88,48	40,32
Gesamthärte (aus der Gewichtsanalyse)	.	27,0 <sup>o</sup>	—	—	31,71	27,8	35,20	34,44	—	—	—
Temporäre Härte	.	17,36 <sup>v</sup>	28,0 <sup>o</sup>	43,40	23,52	14,28	31,78	—	20,16	34,72	30,1
Permanente Härte	.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Magnesia (durch Titration)	.	9,24 <sup>o</sup>	7,0 <sup>o</sup>	7,0	13,72	11,72	32,06	0,224	19,2	59,76	10,22
Magnesia (Gewichtsbestimmung)	.	0,106 <sup>g</sup>	0,128 <sup>g</sup>	0,260	0,076	0,088	0,265 <sup>g</sup>	0,091	0,118	0,360	0,098
Zusätze berechnet nach Binder:	CaO	0,110 <sup>g</sup>	0,127 <sup>g</sup>	—	0,073	—	0,204	—	—	—	—
Gröger:	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	347 <sup>g</sup>	497 <sup>g</sup>	861 <sup>g</sup>	360	233	—	—	382 <sup>?</sup>	—	—
	CaO	108 <sup>g</sup>	92,7 <sup>g</sup>	60 <sup>g</sup>	61	302	—	—	—	—	—
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	327 <sup>g</sup>	478 <sup>g</sup>	122 <sup>g</sup>	59	258	—	—	—	—	—
Autor:	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	118 <sup>g</sup>	459 <sup>g</sup>	798 <sup>g</sup>	942 <sup>g</sup>	266	640	—	367	851	438
	CaO	322 <sup>g</sup>	147 <sup>g</sup>	132 <sup>g</sup>	132	259	221	615	—	363	193
Reinigungsprobe mit Zusätzen nach dem Autor	.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Alkalinität	.	1,65 <sup>o</sup>	1,5 <sup>o</sup>	1,3 <sup>o</sup>	2,0	—	—	2,3	—	—	—
Gesamthärte	.	4,48 <sup>o</sup>	5,32	5,60	4,76	—	—	5,4	—	—	—

dass man selten in der Lage ist, mit dem wirklichen Gehalt desselben zu rechnen, und nur dem Umstände, dass sich Schwankungen des Kalkzusatzes zwischen gewissen Grenzen kaum bemerkbar machen, kann man es zuschreiben, dass sich auch bei solchen Apparaten für die Dauer vorzügliche Reinigungsresultate erzielen lassen.

Jedenfalls ist es empfehlenswerth, bei Reinigungsvorschriften den Kalk mit einem Gehalt von 90 Proc. zu berechnen; um aber einen Kalküberschuss bei Verwendung frisch gebrannten Kalkes sicher zu vermeiden, lässt man die Soda etwas vorwalten. Bei einem geringen Kalküberschusse wird die Soda theilweise zwar kaustificirt, doch sind die derart entstehenden Spuren von Ätznatron für Kessel und Armaturen völlig belanglos. Natürlich muss man durch unablässige Controle der Reinigungsanlagen Sorge tragen, dass die Alkalinität und besonders der Gehalt an Ätznatron im Kesselwasser nicht erheblich ansteigt.

Reinigungsversuche, bei welchen im beschränkten Überschuss Soda verwendet wurde, zeigen die letzten Colonnen (Tabelle I) der Proben VII, IX und X. Bei Probe VII waltet die Soda auch vor, doch ist dieses Wasser schon ursprünglich sodahaltig.

#### IV. Der Betrieb der Wasserreiniger.

Man begegnet häufig der Behauptung, dass sich ein Wasser auf kaltem Wege nicht so vollkommen reinigen lässt als bei höherer Temperatur. Wir finden sogar Angaben<sup>18)</sup>, nach welchen sich aus dem Wasser auf kaltem Wege in 2 Stunden im besten Fall nur 11 Proc. der vorhandenen Magnesiaverbindungen fallen lassen. Diese Angaben entziehen sich der Kritik, da die Menge der Zusätze nicht mitgetheilt ist. Für viele Betriebe und vorzüglich für den Eisenbahnbetrieb kann nur eine auf kaltem Wege ausgeführte Wasserreinigung in Betracht kommen. Aus den vor einigen Jahren in Deutschland erhobenen statistischen Daten geht hervor, dass von den verschiedenen Wasserreinigern noch immer die einfachen Klärreservoir am meisten verbreitet sind, bei denen die Reinigung auf kaltem Wege fast geboten ist; es dürften daher die Versuche über die Leistungsfähigkeit der kalten Reinigung im Vergleiche zur warmen Reinigung auch für weitere Kreise nicht ohne Interesse sein.

Die Versuche erstreckten sich nach zwei Richtungen; es handelte sich einerseits darum, festzustellen, bis zu welchem Grade die Härte-

<sup>18)</sup> Hössle, Zeitschr. deutscher Ing. 1889, 868.

bildner mit den richtig bemessenen, nicht überschüssigen Zusätzen bei gewöhnlicher Temperatur aus dem Wasser überhaupt entfernt werden können und wie viel Zeit die möglichst vollständige Fällung derselben in Anspruch nimmt.

Um klare Anhaltspunkte zu gewinnen, wurden die Versuche an den doppelkohlensauren Verbindungen der Erdalkalien, an schwefelsaurem Kalk und an Chlormagnesialösungen als typische Härtebildner vorgenommen.

#### Versuche mit Kalkverbindungen.

a) Doppelkohlensaurer Kalk wurde mit

der ermittelten und davon in beiden Richtungen gering abweichenden Menge Ätzkalk versetzt, nach 14-stündiger Einwirkungsdauer filtrirt, im Filtrate das ungefälltete  $\text{CaH}_2(\text{CO}_3)_2$  oder der überschüssige Kalk bestimmt. Es wurde hierbei gefunden, dass sich der doppelkohlensaurer Kalk auf kaltem Wege bis zu einer Härte von 1,7 Härtegraden aus dem Wasser fällen lässt.

b) Mit der ermittelten Kalkmenge ange setzt, wurden mehrere Proben in verschiedenen Zeitabschnitten untersucht und dabei gefunden, dass die Fällung nach Verlauf einer Stunde schon vollständig ist.

#### I.

$$100 \text{ ccm } \text{CaH}_2(\text{CO}_3)_2 = 16,18 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. HCl. Härtegrad } 47,04.$$

$$100 \text{ ccm } \text{Ca}(\text{OH})_2 = 35,6 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. HCl. } 100 \text{ ccm } \text{CaH}_2(\text{CO}_3)_2 \text{ verbrauchen } 64 \text{ ccm Kalkwasser.}$$

	Titer		Härte
	Phenolphthalein	Methylorange	
a) 100 ccm $\text{CaH}_2(\text{CO}_3)_2 + 58 \text{ ccm } \text{Ca}(\text{OH})_2$ nach 14 Std. 100 ccm	0,0	1,4	4,72
62	0,10	0,6	1,68
64	0,20	0,6	1,68
66	0,25	0,6	1,68
68	0,65	1,0	2,80
b)	2,0	3,6	10,08
62	0,75	1,25	3,50
62	0,90	1,40	3,92
62	0,90	1,20	3,36

Zu diesen Versuchen muss noch Folgendes bemerket werden:

Nachdem die zur vollständigsten Fällung nötige Kalkmenge für eine  $\text{CaH}_2(\text{CO}_3)_2$ -Lösung ermittelt war und man sodann mehrere Proben mit dieser Menge angesetzt hatte, erhielt man nicht mehr die vorher gewonnenen günstigen Resultate. Es liegt dies im Verhalten der  $\text{CaH}_2(\text{CO}_3)_2$ -Lösung, dieselbe verliert einen Theil der freien Kohlensäure, wenn sich der partielle Druck der Kohlensäure im Luft- und Kohlensäuregemisch über der Flüssigkeit vermindert; nach den Versuchen von F. P. Treadwell und M. Reutter<sup>19)</sup> kann man

durch Verminderung dieses Druckes sämmtliche Kohlensäure aus der Lösung entfernen und damit den grössten Theil des Bicarbonates fällen. Wird also aus einer Flasche ein beträchtliches Quantum der Flüssigkeit entnommen, so ändert sich der partielle Druck der Kohlensäure und damit auch die Menge der freien Kohlensäure in der Lösung; aus diesem Grunde sind die für eine Probe ermittelten Angaben für die folgenden schon etwas zu hoch.

II. Die obigen Versuche wurden wiederholt, jedoch mit grösseren Abweichungen von der ermittelten Menge:

#### II.

$$100 \text{ ccm } \text{CaH}_2(\text{CO}_3)_2 = 18,3 \frac{1}{10} \text{ n. HCl. Härtegrad } 51,24.$$

$$100 \text{ ccm } \text{Ca}(\text{OH})_2 = 24,43 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. HCl. } 100 \text{ ccm } \text{CaH}_2(\text{CO}_3)_2 \text{ verbrauchen } 104 \text{ ccm Kalkwasser.}$$

	Titer		Härte
	Phenolphthalein	Methylorange	
100 ccm $\text{CaH}_2(\text{CO}_3)_2$ 104 ccm $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nach 14 Std. 100 ccm	0,50	0,8	2,24
108	1,1	1,2	3,36
112	1,7	1,8	5,04
116	2,3	2,4	6,72
Ungenügende Kalkmenge			
95	1,8	9,4	26,32
95	1,6	8,8	24,84
95	—	6,6	18,48
95	—	6,8	18,48

<sup>19)</sup> Zeitschrift für anorganische Chemie 1898, XVII. Band, 170.

	Titer		Härte
	Phenolphthalein	Methylorange	
Kalküberschuss			
100 ccm $\text{Ca H}_2(\text{CO}_3)_2$	120 ccm $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nach $\frac{1}{4}$ Std.	100 ccm	
120	$\frac{1}{2}$		3,3
120	1		3,1
120	6		3,1
120	14		3,0
			3,1

Man ersieht aus den Versuchen, dass bei einem Mangel an Zusätzen die Reaction langsamer vor sich geht und nahe 4 Stunden zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes erforderlich sind, während derselbe bei einem Überschusse schon nach  $\frac{1}{2}$  Stunde erreicht ist.

Weitere Versuche wurden mit einer Gypslösung ausgeführt. Es wurde eine kohlen-

säurefreie Gypslösung aus Kalkwasser und titrater Schwefelsäure hergestellt, ausgekocht und mit kohlensäurefreiem destillirtem Wasser auf 28 Härtegrade verdünnt, ferner wurde eine ganz gleiche aber kohlensäurehaltige Lösung aus doppeltkohlensaurem Kalk hergestellt, die Lösung sodann wie I. und II. mit Soda behandelt.

### III.

100 ccm  $\text{CaSO}_4$  entsprechen 10,2 ccm  $\frac{1}{10}$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$  = 28,56 Härtegrade.

	Kohlensäurefreie Gypslösung		
	Titer		Härte
Phenolphthalein	Methylorange		
100 ccm $\text{CaSO}_4$	10,0 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ nach 14 Std. 100 ccm titriert . .		
10,2	14	1,30	3,64
10,5	14	0,80	2,24
10,2	$\frac{1}{2}$ am Wasserbad 90—95° C.	0,70	1,96
10,2	Die Lösung titriert nach $\frac{1}{4}$ Std. (kalt)	0,60	1,68
		2,0	12,92
		0,8	5,6
		1	5,1
		2	4,48
		4	3,36
		6	2,8
		14	—
		0,2	0,8
	schwach kohlensäurehaltig		
		1,32	3,75
		1	10,50
		1,10	8,68
		2	7,06
		0,77	6,35
		4	5,54
		0,44	4,48
		6	3,36
		0,33	2,8
			5,23

Nach diesen Versuchen lässt sich schwefelsaurer Kalk mit Soda in der Kälte bis auf 2,80 Härtegrade fällen, während bei 90 bis 95° C. 1,68 Härtegrade in der Lösung bleiben. Bei Gegenwart von Kohlensäure ist die Fällung unvollständig, da sich bei der Umsetzung  $\text{Ca H}_2(\text{CO}_3)_2$  bildet. Enthält eine Gypslösung viel Kohlensäure, so bleiben noch viel grössere Mengen Kalk in der Lösung; so wurde aus der obigen Gypslösung nach Durchleiten von  $\text{CO}_2$  durch die entsprechende Sodamenge in 14 Stunden überhaupt nichts, eine Stunde lang auf 80° erwärmt, wurden von den 28,52 Härtegraden nur 5,6 Grade gefällt, da  $\text{NaHCO}_3$  auch bei Erhitzen sehr langsam in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  übergeht, wie dies nachfolgende Versuche beweisen.

In eine Lösung von käuflichem  $\text{NaHCO}_3$ , welches Phenolphthalein röthete, wurde Kohlensäure geleitet, bis die Rothfärbung des Indicators eben verschwand; nun wurde die Lö-

sung auf 80° erhitzt und 7 Stunden lang bei dieser Temperatur gehalten, wobei der Gehalt an Mono- und Bicarbonat zu verschiedenen Zeiten bestimmt wurde; dann wurde eine weitere Probe derselben Lösung zum Kochen erhitzt und in der gleichen Weise untersucht.

	nach Stunden	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{NaHCO}_3$
$\text{NaHCO}_3$ bei 80° C. . .	1	2,2	8,2
	2	2,8	7,65
	4	5,4	5,2
	7	6,4	4,5
$\text{NaHCO}_3$ lebhaft gekocht	$\frac{1}{4}$	2,5	10,85
	$\frac{1}{2}$	7,2	9,1
	1	10,0	6,35
	2	12,8	3,0

### Versuche mit Magnesiaverbindungen.

Eine Lösung von doppeltkohlensaurem Magnesia zeigte mit der ermittelten Kalkmenge versetzt im Optimum eine Härte von 3,58 Graden, 1 Stunde auf 80° gehalten ebenfalls 3,58.

IV.  
100 ccm  $Mg H_2(CO_3)_2$  entsprechen 92,33 ccm  $\frac{1}{10}$  n. HCl.

			Titer		Härte
			Phenolphthalein	Methylorange	
10 ccm $Mg H_2(CO_3)_2$	55	$Ca(OH)_2$ nach 14 Stunden titriert . . .	0,6	1,2	3,36
	61	14	2,2	3,2	8,96
15	83	14	0,8	1,8	4,54
	86	14	0,8	1,28	3,58
	83	80°	0,9	1,60	4,48
	86	80°	0,8	1,28	3,58

Da man aus diesen Lösungen ziemlich schwer ganz klare Filtrate erhalten kann, wurden die Versuche zur Ermittlung der

nötigen Einwirkungsdauer an  $Mg Cl_2$ -Lösung vorgenommen, die mit  $Ca(OH)_2$  und  $Na_2CO_3$  behandelt wurde und bessere Filtrate giebt.

## V.

100 ccm $Mg Cl_2$ -Lösung = $10,6 Ca(OH)_2 + 3,4 Na_2CO_3$	Titer		Härte
	Phenolphthalein	Methylorange	
nach $\frac{1}{2}$ Std. 80° C.	0,30	0,6	1,70
kalt $\frac{1}{4}$	2,4	3,4	—
$\frac{1}{2}$	1,8	2,9	—
1	1,5	2,6	—
2	0,9	1,4	—
4	0,64	1,2	—
6	0,5	0,6	2,24

Als Optimum erhielt man auf kaltem Wege 2,24 Härtegrade, die nach 6 Stunden erreicht waren,  $\frac{1}{2}$  Stunde auf 80° erwärmt 1,7 Härtegrade.

Aus allen diesen Versuchen geht hervor, dass die kalte Reinigung der warmen hinsichtlich der Reinigungsergebnisse kaum nachsteht.

Dies bestätigen auch die praktischen Resultate, die an Kaltwasserapparaten erzielt werden.

Ich will auf die Reinigungsergebnisse der französischen Compagnie des chemins de fer du Nord hinweisen, bei welcher an 25 Wasserstationen mit Apparaten für 400—4800 cbm Tagesgebrauch seit nahezu 20 Jahren  $\frac{1}{5}$  des gesamten Speisewassers zur vollkommensten Zufriedenheit auf kaltem Wege gereinigt wird. Im Weiteren will ich die Ergebnisse einer Wasserreinigung anführen, bei welcher täglich 200 cbm in discontinuirlich arbeitenden einfachen Klärkästen mit gelöschttem Kalk und Soda gereinigt werden, wobei zu bemerken ist, dass die Anlage von einem Tagelöhner bedient wird.

Die Zusammensetzung des Rohwassers ist folgende:

Alkalinität . . . . .	8,30°
Gesammthärte . . . . .	36,40°
Temporäre Härte . . . . .	23,20°
Permanente Härte . . . . .	13,16°
$Mg O$ im Liter . . . . .	0,086 g
$Ca O$ - - - - -	0,246 -

Zur Reinigung sind pro Kubikmeter zu verwenden 454 g  $Ca O$  und 248 g  $Na_2CO_3$ .

Proben des gereinigten Wassers vom 19. bis 25. Mai 1899 zeigten:

	V. 19	V. 20	V. 21	V. 22	V. 23	V. 24	V. 25
Alkalinität	2,55	1,55	1,0	2,0	1,7	1,0	1,0
Gesammthärte	7,8	5,6	3,36	7,28	3,92	0,84	0,56

Jedenfalls erreicht man an automatischen Apparaten, die mit gesättigtem Kalkwasser arbeiten, viel gleichmässigere Resultate.

Die Misserfolge, denen man bei Wasserreinigern leider noch sehr oft begegnet, sind lediglich einer mangelhaften oder fehlerhaften Ausführung der Reinigung zuzuschreiben. Häufig sind es falsche Reinigungsvorschriften, noch häufiger aber die falschen Ausführungen richtiger Vorschriften, die zu Misserfolgen führen. Zur weiteren Erläuterung dieser Verhältnisse möchte ich einige Beispiele aus der Praxis anführen. Ich hatte Gelegenheit, abgestellte Derveaux'sche Wasserreiniger wieder in Betrieb zu setzen, bei denen ich sehr ausführliche und genaue Wasseranalysen fand, in welchen auch untergeordnete Bestandtheile sorgfältig bestimmt waren und von denen doch derart widersinnige Reinigungsvorschriften abgeleitet worden sind, dass diese oft bewährten Apparate eingestellt werden mussten. Ich möchte aus dem mir zu Gebote stehenden Material nur ein Beispiel herausgreifen, wo ich unter Anderm Gelegenheit hatte, nicht nur das Speisewasser zu prüfen, die Zusätze zu bestimmen, sondern auch die Reinigungsprobe sowohl nach der beigegebenen Vorschrift als auch nach meiner

Ermittlung auszuführen. Das Wasser hatte folgende Zusammensetzung:

	I. Beigegebene Analyse u. Vorschrift <sup>20)</sup>	II. Resultate des Verfassers
CaO mg im Liter . . . . .	344	324
MgO . . . . .	210	224
Alkalien . . . . .	90	—
NH <sub>3</sub> . . . . .	Sp	—
SiO <sub>2</sub> . . . . .	25	—
Cl . . . . .	173	—
SO <sub>3</sub> . . . . .	498	—
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	30	—
CO <sub>2</sub> . . . . .	227	—
Org. Subst. . . . .	94	—
Rückstand . . . . .	1610	1697
Gesamthärte . . . . .	63,28	63,84
Temporäre Härte . . . . .	20,72	30,06
Permanente Härte . . . . .	42,62	31,78
Alkalinität . . . . .	—	11,35
Nötige Zusätze pro ccm CaO . . . . .	1000	635
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . . . .	1808	702

Das Wasser wurde nach Vorschrift I und Vorschrift II gereinigt. Das gereinigte Wasser zeigte

	I.	II.
Alkalinität . . . . .	24,1	2,3
Gesamthärte . . . . .	—	—

Im ersten Falle wurden dem Wasser pro cbm mehr als 1 kg überschüssige Soda zugeführt; die Reinigung kostet 25 Pf. pro Kubikmeter statt 10 Pf. bei normaler Behandlung, ganz abgesehen davon, dass ein Wasser, welches 1 kg überschüssiges Alkali im Kubikmeter enthält, wovon 600 g caustificirt, also in Form von Ätnatron vorhanden sind, gar nicht zum Speisen verwendet werden dürfte.

Wie aber bei richtiger Berechnung der Zusätze die Ausführung der Reinigung dennoch falsch angegeben werden kann, ist aus folgendem Beispiel ersichtlich: Zur Reinigung des Speisewassers einer Molkerei wurde ein Derveauxapparat mit einer Leistungsfähigkeit 0,700 cbm pro Stunde beschafft. Die beigegebene Wasseruntersuchung enthielt folgende Daten:

Alkalinität . . . . .	10,85
Gesamthärte . . . . .	66,64
Temporäre Härte . . . . .	28,38
Permanente Härte . . . . .	37,26
CaO mg im Liter . . . . .	414
MgO . . . . .	180

Ermittelte Zusätze nach der beigegebenen Vorschrift 851 g Soda 98 Proc. und 693 g CaO 90 Proc.

Es wird angenommen, dass das Kalkwasser aus dem Sättiger mit 1,1 g CaO pro Liter austritt. Da auf 700 Liter Wasser

437 g CaO oder rund 400 Liter Kalkwasser zugeführt werden müssen, sollen der Vorschrift gemäss ständig 300 Liter Wasser unmittelbar, 408 Liter aber durch den Kalksättiger zum Reiniger geführt werden. Nach dieser Vorschrift ausgeführt, ergab der Reiniger ein Wasser von 43,6 Härtegraden, wovon 31,08 Grade von überschüssigem Ätzkalk herrühren, 12,52 Grade beträgt die permanente Härte, bedingt von zu geringer Soda-menge. Aus den 408 Litern Wasser, die durch den Kalksättiger geleitet wurden, fällt nämlich der Kalk vorerst Alles, was er aus dem Rohwasser auszuscheiden vermag, und erst dann wird dasselbe mit Kalk gesättigt, so dass die gelöste Kalkmenge, die für 700 Liter Rohwasser bemessen ist, eigentlich nur aus jenen 300 Litern etwas zu fällen hat, die unmittelbar in den Reiniger geleitet worden sind; der auf weitere 408 Liter entfallende Kalk (255 g CaO) bleibt aber als Überschuss vorhanden, es resultiert demnach ein Wasser, welches etwa 363 g Ätzkalk im cbm enthält.

Um die richtigen Zusätze einzuführen, müssen in der Voraussetzung, dass pro cbm Wasser 624 g CaO in Form von Kalkwasser mit 1,1 g CaO im Liter zugeführt werden, zu 1000 Liter Rohwasser 567 Liter Kalkwasser geleitet werden. Die 700 Liter pro Stunde sind also derart zu verteilen, dass 447 Liter unmittelbar, 253 Liter aber durch der Kalksättiger in den Reiniger gelangen. Nachdem der Apparat gleichzeitig mit geregeltem Sodazulaufe in dieser Weise eingestellt war, ergab er ein Wasser, das eine Alkalinität von 3,0° und eine Gesamthärte von 2,07 deutschen Härtegraden hatte. Es kommt zuweilen vor, dass bei derartigen Apparaten die Kalksättiger nicht die nötige Menge Kalkwasser liefern können, die Ergiebigkeit der Kalksättiger wird nämlich dadurch begrenzt, dass das Kalkwasser über einer gewissen Durchgangsgeschwindigkeit nicht mehr klar läuft, sondern auch Kalkschlamm mit führt. Man kann in solchen Fällen die Leistungsfähigkeit des Apparates fördern, indem man statt Soda Ätnatron verwendet, oder, was besser und billiger ist, die Soda mit Kalk caustificirt; dadurch wird nämlich der Kalksättiger entlastet, indem derselbe um so viel weniger Kalk zuzuführen hat, als man zur Caustification der Soda verwendet hat.

In den besprochenen Falle konnte der Kalksättiger nicht über 168 Liter klares Kalkwasser pro Stunde erzeugen, was einer Leistungsfähigkeit von 465 statt 700 Liter Reinwasser pro Stunde entspricht. Es wären also ständig 85 Liter Kalkwasser oder 94 g CaO zu ersetzen. Zu diesem Behufe wurde

<sup>20)</sup> Dr. Carl Schierholz, Wien.

Soda gelöst und mit 1,25 kg Ätzkalk theilweise caustificirt, der Sodabehälter mit der geklärten Lösung beschickt, wodurch man die Leistungsfähigkeit des Reinigers auf 700 Liter Reinwasser pro Stunde erhöhen konnte. Die Caustification der Soda geht in einigen Minuten vollständig von Statten und die Lösung klärt sich sehr rasch. In allen Fällen ist es zweckmässiger, für Wasserreinigung eine selbstcaustificirte Soda als fertiges Ätznatron zu verwenden, nicht nur weil dieselbe etwa die Hälfte kostet als die aus Ätznatron bereitete Lösung, sondern auch weil man im Kleinverkauf viel leichter reine Soda als hochprozentiges Ätznatron antrifft. Mit dem minderhaltigen Ätznatron, dessen Gehalt von Fall zu Fall bestimmt werden muss und welches zumeist mit Kochsalz oder Sulfat verschnitten ist, führt man wieder überschüssige Salze in den Kessel.

Ein interessanter Fall dafür, dass man Reinigungsvorschriften nicht nach Schablonen angeben darf, ist der folgende. In einer Spiritus Fabrik bestand seit etwa 15 Jahren eine Reinigungsanlage nach Stingl-Beranger, die zwar die Kesselsteinbildung merklich verminderte, doch bei Weitem nicht Genügendes leistete. Eine Untersuchung ergab, dass das Rohwasser von etwa 40 Härtegraden nur auf 25 Grade gereinigt wird. Die permanente Härte war vollständig beseitigt, die temporäre jedoch nur unerheblich vermindert. Es war also klar, dass es an Kalk mangelte, nun ergab aber die seinerzeitig angegebene und seither befolgte Reinigungsvorschrift sogar einen erheblichen Überschuss an Kalk. Bei der erfolgten Prüfung der Anlage fand dieser Widerspruch seine Erklärung in Folgendem: Die Anlage bestand aus einem kleinen, etwa 2 cbm fassendem Soda-Reservoir, aus zwei grösseren Reservoiren, in welchen eine für

den ganzen Tag ausreichende Kalkmenge gelöst werden sollte, zu welcher auch die entsprechende Sodalösung zu gleicher Zeit zugeführt wurde. Aus diesen beiden Reservoiren floss nun die geklärte Kalk-Soda-Lösung zu gleicher Zeit mit dem Rohwasser auf die Klärcylinder. Der Zulauf wurde mit Hähnen geregelt.

Die Wassermenge in den erwähnten Doppelreservoiren war bei Weitem hinreichend, um den abgewogenen Kalk zu lösen, und dennoch zeigte die Lösung in den beiden Reservoiren eine Alkalinität, die nur unerheblich die der Soda zukommende Alkalinität überwog.

Die Soda war vollständig caustificirt, die entstandene Ätznatronlösung hat aber ein viel geringeres Lösungsvermögen für Kalk als reines Wasser. Es wurden nun einige Versuche angestellt, um die Löslichkeit des Kalkes in verdünnten Ätznatronlösungen zu ermitteln, und es wurde dabei gefunden, dass eine Lauge, bei welcher 8,411 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  im Liter mit überschüssigem Kalk caustificirt wurden, wobei man eine etwa 0,6-prozentige  $\text{NaOH}$ -Lösung erhielt, nur 0,1356 g  $\text{CaO}$  zu lösen vermochte, eine auf ähnliche Weise hergestellte Lösung mit 1,68 Proc.  $\text{NaOH}$  enthielt nur 0,0751 g, eine 5,24-prozentige Lösung sogar nur 0,0241 g  $\text{CaO}$  im Liter.

In der Folge wurde nun die Anlage derart betrieben, dass man den Doppelreservoiren nur soviel Kalk und Soda zuführte als deren einmaligem Wasserinhalt entsprach. Die Reservoir fassten einzeln einen je zweistündigen Wasserbedarf; das Wasser lief nach zwei Stunden theilweise geklärt durch die Klärcylinder, welche in 4—5 Stunden passirt werden, zum Reinwasser-Behälter. Es wurde bei dieser Arbeitsweise ein Wasser von 3,0 Härtegraden bei einer Alkalinität 1,1 erhalten.

## Sitzungsberichte.

### Sitzung der Akademie der Wissenschaften in Wien. Mathem.-naturw. Klasse. Vom 13. Februar 1902.

Prof. Skraup überreicht eine im chemischen Laboratorium der Grazer Universität ausgeführte Arbeit: Neue Beiträge für die Hofmann'sche Reaction, von Skraup und G. Piccoli. Skraup hat (M. 1900, 879) gefunden, dass das Jodmethylat der Methylcincholiponsäure bei mässiger Einwirkung von Kalilauge eine Säure  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$  gibt, die durch Schmelzen mit Ätzkali in Dimethylamin und eine dreibasische Säure  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_6$  gespalten wird. Auch wurde die Constitution dieser beiden Säuren festgestellt. Um die daraus für die Constitution des Cinchonins und Chinins gezogenen Schlüsse zu bestätigen, wurde in gleicher Richtung

das Jodmethylat der homologen Methylhexahydro-cinchomeronsäure untersucht. Wie erwartet, entsteht bei mässiger Einwirkung von Kalilauge oder besser von Ätzbarit eine Säure  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$ , die ihrem Verhalten nach als Dimethylaminocyclopentandicarbonsäure zu betrachten ist; beim energischen Schmelzen mit Ätzkali hingegen bildet sich eine Säure  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6$ , die als identisch mit der von Auwers erhaltenen dreibasischen 2-Methyl-Pentandisäure-3-Säure erkannt wurde.

Prof. R. Wegscheider überreicht drei selbstverfasste Abhandlungen aus dem ersten chemischen Laboratorium der Wiener Universität:

1. Über den Einfluss der Constitution auf die Affinitätsconstanten organischer Säuren. Der Verfasser gibt eine Zusammen-