

eintretenden Mißerfolges geschaffen worden ist, mit anderen Worten, alles das, was auf dem Gebiete der modernen Arzneimittel einen wertvollen geistigen oder materiellen Besitz darstellt, das fällt ohne Arbeit und Kosten der Schweizer Contrefaconindustrie in die Hände.

Ohne Rücksicht auf Besitz und Recht, auf Patent und Gesetz pflückt sie mühelos die Früchte vom Baume der pharmazeutischen Wissenschaft, den a n d e r e gepflanzt und gepflegt haben, und zwar nur die reifen und leicht zu erreichenden Früchte. Denn diejenigen Produkte, auf welche nicht genügend Geld und Arbeit seitens der deutschen Industrie verwendet worden ist, um einem Ersatzprodukte genügend Aussicht auf leichten Gewinn zu bieten und jene, deren technische Darstellung besondere Schwierigkeiten bietet, sucht man vergebens in den Listen der Contrefaconfabrikanten.

Aber nicht die Tatsache, daß diese die Erfindungen als solche ohne weiteres ausbeuten, ist das schwerwiegende Moment für die deutsche Industrie, sondern der Umstand, daß mit Hilfe des Lockmittels größerer Billigkeit die Schweizer Präparate als v o l l g ü l t i g e E r s a t z p r o d u k t e für deutsche Erzeugnisse lanciert werden, obschon sie tatsächlich minderwertige N a c h - a h m u n g e n sind, so daß es sich nicht etwa um eine freie Konkurrenz, sondern um einen Kampf mit ungleichen Mitteln und illoyalen Waffen handelt.

So ist es verständlich, daß die Absicht des Schweizer Bundesrates, nicht nur der chemischen Industrie im allgemeinen nur einen sehr problematischen Patentschutz zu gewähren, sondern der pharmazeutischen Industrie im speziellen einen solchen völlig zu versagen, mit anderen Worten, seine eigene, das Eigentum anderer brandschatzende Spezialindustrie zu unterstützen, das lebhafteste Befremden erregt hat. So zwar, daß eine ganze Anzahl von Vereinen und Körperschaften sich zu Kundgebungen und Eingaben veranlaßt gesehen hat, die den Zweck haben, die deutschen Behörden auf die Folgen eines derartigen Patentgesetzes aufmerksam zu machen und im Notfalle zu Gegenmaßregeln zu veranlassen. Ist es doch auch für den deutschen Untertanenverstand nicht einzusehen, daß der Schweizer für jede Erfindung, auch für die chemische und pharmazeutische, genau denselben Patentschutz genießt wie der Deutsche, daß der Deutsche das geistige Eigentum des Schweizers zu respektieren verpflichtet ist, daß er für die Schweizer Erfindungen, die er benutzen will, jährlich hohe Lizenzsummen an die Schweiz zu entrichten hat, — ich erinnere nur an die Zöllturbine — und daß trotzdem seine Erfindungen in der Schweiz vogelfrei sein, ihm das versagt bleiben soll, was er als sein gutes Recht betrachten muß, d e r S c h u t z e i n e s s e i n e r w i c h t i g s t e n m o d e r n e n I n d u s t r i e z w e i g e . Wird ihm dieser nicht gewährt, wird der Schweizer Entwurf Gesetz, und damit die oben geschilderten Verhältnisse sanktioniert, so wird die Schweizer Contrefaconfabrikation zu einer dauernden, sich stets weiter ausbreitenden Institution, die sich schmarotzend an die deutsche Industrie heftet und ihr mit unlauteren Mitteln die Wege zum Weltmarkt unterbindet. Tritt dies aber ein, dann möge sich das Schweizer Volk nicht wundern, wenn man sich

daran gewöhnt, die Schweiz auf diesem Gebiete als nicht auf der Höhe eines Kulturstaates stehend zu betrachten.

Die Beaufsichtigung der Wasserreinigungsanlagen.

Von v. COCHENHAUSEN-Chemnitz.

(Schluß von S. 1993.)

IV. Bestimmung der Härte.

Die Gründe für die ungenauen Resultate, welche das Clark sche Verfahren der Bestimmung der Härte mittels alkoholischer Seifenlösung gibt, sind von C a m p b e l l und S c h n e i d e r erkannt worden. Sie sind darin zu suchen, daß Kalk und Magnesia nur dann äquivalente Mengen von Seife verbrauchen, wenn man ihre Lösungen getrennt untersucht; sobald aber eine Mischung der Calcium- und Magnesiumsalzlösungen vorliegt, wird weniger Seifenlösung verbraucht, als der Summe der Bestandteile entspricht. Ferner gibt das Verfahren nur dann ein brauchbares Resultat, wenn neben dem Kalk die Menge der Magnesia sehr gering ist, und die Summe beider auch ein gewisses Maß (12° Härte) nicht übersteigt. Trotzdem hat sich das Verfahren mit der durch Einführung der Tabelle von F a i ß t und K n a u ß erfolgten Verbesserung als das geeignetste erwiesen. Da diese Tabelle unbequem sein soll¹⁶⁾, weil sie die Volumina Seifenlösung angibt, welche den in ganzen Zahlen gegebenen Härtegraden entsprechen, so ist sie von de K o n i c k so umgerechnet worden, daß die Volumina Seifenlösung in ganzen Kubikzentimetern den entsprechenden Härtegrad angeben. Das von B o u t r o n und B o n d e t herührende und von T r o m m s d o r f empfohlene Verfahren, welches lediglich durch Anwendung einer titrierten Seifenlösung die Bestimmung der Kohlensäure, des schwefelsauren und kohlensauren Calciums und der Magnesiumsalze ermöglichen soll, ist von den Chemikern längst als ganz unbrauchbar gestrichen worden. Nichtchemiker wenden es freilich noch an, da ihre anscheinend leichte Ausführbarkeit etwas bestechendes hat. L. W. W i n k l e r wollte das Verfahren von Clark so vervollständigen, daß er den Kalk und die Magnesia bestimmt, letztere ohne die vorherige Fällung des Kalks, wie es T r o m m s d o r f getan hatte; er versetzt das Wasser mit Seignettesalz und Kalhydrat, wobei sich nur der Kalk mit dem ölsauren Kalium umsetzt; versetzt man aber das Wasser mit ammoniakalischer Ammoniumchloridlösung, so bildet der Kalk wie auch die Magnesia ölsaurer Salze. A. G r i t t n e r¹⁷⁾ hat dieses Verfahren eingehend geprüft und als unbrauchbar erklärt. Das alte Clark sche Verfahren wird so lange angewendet werden, bis ein neues, besseres und schnell ausführbares Verfahren gefunden ist, und seine Anwendung wird auch berechtigt sein, solange man es nur als einen Notbehelf ansieht. Bei der Reinigung des

¹⁶⁾ Romens Journal 1888.

¹⁷⁾ Diese Z. 14, 847 (1902).

Wassers für die Zwecke der Wäscherei, Bleicherei, Färberei oder Kesselspeisung macht das C l a r k -sche Verfahren eine regelmäßige Überwachung des Betriebes überhaupt möglich und verleiht diesem, für die gesamte Industrie so wichtigen chemischen Prozeß allein einige Sicherheit.

Die Seifenlösung wird gewöhnlich in der erforderlichen Konzentration hergestellt mit Zuhilfenahme einer Lösung von Chlorcalcium oder Chlorbaryum, welche eine 0,120 g CaO äquivalente Menge Erdalkalizalze in 1 l enthält, also 12° Härte besitzt. Man verwendet demnach zu der Titerstellung der Seifenlösung Salze, welche nicht in gleicher Weise zersetzen auf Seife einwirken, und von denen das eine nur sehr selten, das andere jedoch niemals in einem natürlichen Wasser kommt. Es leuchtet ohne weiteres ein, daß eine Verbindung, welche in jedem Wasser entweder bereits vorhanden ist oder leicht erzeugt werden kann, am besten zur Titerstellung der Seifenlösung geeignet ist. Es ist dieses das schwefelsaure Calcium.

Eine gesättigte Gipslösung ist zuerst von Fleck¹⁸⁾ zur Titerstellung der Seifenlösung verwendet worden. Abgesehen davon, daß Fleck durch die Benutzung einer so konz. Gipslösung zu der Einführung von Härtegraden veranlaßt worden ist, welche fünfmal so groß sind, als sie sonst von deutschen Chemikern angenommen werden und deshalb leicht zu Mißverständnissen führen, kann die Verwendung einer nach der Angabe von Fleck dargestellten Seifenlösung nicht empfohlen werden, weil die Annahme, daß 1 l gesättigte Gipslösung 2,45 g CaSO₄, entsprechend 1,01 g CaO, enthält, falsch ist¹⁹⁾. Deshalb ist vom Verf.²⁰⁾ folgendes sehr einfache Verfahren vorgeschlagen worden.

Ein Liter Kalkwasser enthält je nach der Temperatur (0—30°) 1,350 g bis 1,219 g CaO. Durch Zusetzen von titrierter 1/5-n. Schwefelsäure (Methylorange als Indikator) zu etwas mehr als 100 ccm dieser klaren Kalklösung (alkalifrei) kann man in wenigen Minuten die Menge CaO ermitteln, welche bei der gerade herrschenden Temperatur in der angewandten Menge Kalkwasser enthalten war, und erhält dabei gleichzeitig eine vollkommen neutrale Gipslösung von bekanntem Gehalt, welche mit Wasser so verdünnt werden kann, daß sie 12° Härte hat. Wenn die angewandte Menge Kalkwasser, welche nicht einmal genau abgemessen zu werden braucht, 0,1335 g CaO enthält, so muß die beim Titrieren erhaltene Flüssigkeit mit Wasser auf 1112,5 ccm verdünnt werden. Man erhält dann ohne Benutzung der Wage eine Gipslösung, welche in 1 l 0,120 g CaO enthält, also die gewünschte Härte von 12° besitzt. Diese Lösung ist zur Titerstellung der Seifenlösung naturgemäß geeigneter, als eine Lösung von Chlorcalcium oder Chlorbaryum, besonders wenn man zu der Ausführung der Härtebestimmung diejenige Flüssigkeit verwendet, welche man bei der Bestimmung der gebundenen Kohlensäure erhält, und diese Bestimmung mit 1/10-n. Schwefelsäure ausführt. Diese Flüssigkeit enthält den gesamten Kalk als Gips.

¹⁸⁾ Dingl. Journ. 185, 226.

¹⁹⁾ Raupenstrauh, Wiener Monatshefte 7, 563 (1885).

²⁰⁾ J. prakt. Chem. 55, 416 (1888).

Zu der Herstellung der Seifenlösung verwendet man noch vielfach das ursprüngliche von C l a r k herrührende Verfahren, welcher Bleipflaster mit K₂CO₃ erwärmt und die entstandene Kaliseife mit Alkohol extrahiert. Die beim Verdampfen zurückbleibende Kaliseife wird in Alkohol von 56° Tr. gelöst. Weit einfacher ist die Herstellung der Seifenlösung, wenn man ungefähr 3 g Ölsäure, welche in sehr reinem Zustand zu erhalten ist oder durch Verseifen von reinem Olivenöl hergestellt werden kann, in Alkohol löst und mit 1/2-n. Kalilauge (Phenolphthalein als Indikator) neutralisiert. Die Lösung der Kaliseife wird dann in bekannter Weise mit Alkohol verdünnt, so daß 45 ccm in 1000 ccm der 12° harten Gipslösung einen bleibenden Schaum erzeugen. Verwendet man zu der Verdünnung nicht verd. Alkohol von 56° Tr., sondern absoluten Alkohol, so wird die hydrolytische Zersetzung der Kaliummoleatlösung durch Wasser etwas verhindert, die Schaumbildung ist schärfer zu erkennen, und die Fehler werden verringert.

Da nach S t i e p e l²¹⁾ die Alkalizalze der niederen Fettsäuren keine Zersetzung durch Wasser erleiden, ihre Hydrolyse vielmehr erst mit dem kapronsauren Natrium (1 g Fettsäure auf 500 g Wasser) beginnt und beim palmitinsauren und stearinsauren Natrium etwa 50% ausmacht, so wurden für die Herstellung der Seifenlösung Kokosölfettsäuren verwendet. Von einer damit hergestellten Seifenlösung, welche eine der erforderlichen Ölsäure äquivalente Menge Kokosölfettsäuren (Mol.-Gew. 206,8) enthielt, waren zur Erzeugung eines bleibenden Schaumes für 100 ccm reines Wasser 5,5 ccm erforderlich, während 1,4 ccm einer aus reiner Ölsäure (Mol.-Gew. 282) hergestellten Seifenlösung hierzu gerade genügte. Diese Fettsäuren sind daher unbrauchbar.

Das alte Verfahren der Härtebestimmung nach C l a r k liefert mit Benutzung der Tabelle von F a i b t und K r a u ß Resultate, welche für die Beaufsichtigung einer Wasserreinigungsanlage vollkommen genügend sind, und die Ausführung der Härtebestimmung kann auch von einem Arbeiter erlernt werden. Die Resultate werden bei Wässern, welche Carbonate enthalten, genauer, wenn man zuerst die Menge der gebundenen Kohlensäure mittels 1/10-n. Schwefelsäure bestimmt, die Kohlensäure durch Kochen austreibt und die erhaltene Lösung, welche fast allen Kalk als Gips enthält, zur Härtebestimmung verwendet. Die Resultate sind jedoch für die Bestimmung der Härte, deren Kenntnis für die Ermittlung der zur Reinigung erforderlichen Reagensmengen nach dem abgekürzten Verfahren der Wasseruntersuchung nötig ist, nicht genau genug. Hierzu ist das Verfahren von W a r t h a²²⁾ sehr geeignet, dessen Ausführung allerdings einem Laien nicht überlassen werden kann.

W a r t h a verwendet 100 ccm Wasser. Es ist jedoch besser eine größere Menge anzuwenden, weil wegen der Absorptionskraft des Filtrierpapiers etwa 150—200 ccm durchgelaufen sein müssen, bevor man das Filtrat zum Titrieren verwenden darf. Wendet man auch hier die gehärteten Falten-

²¹⁾ Diese Z. 14, 179 (1902).

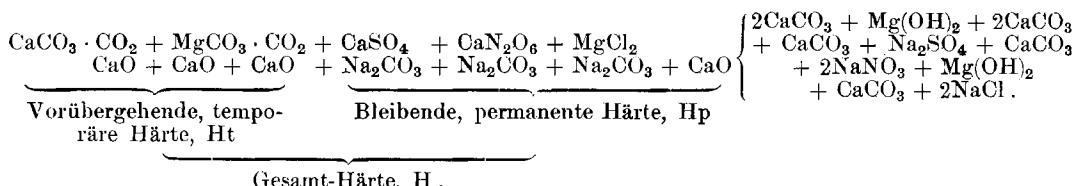
²²⁾ Diese Z. 14, 198 u. 850 (1902).

filter Nr. 605 von Schleicher und Schüll an, so erhält man immer vollkommen klare Flüssigkeiten, und die Fehler, welche nach Grönne²²⁾ infolge des sehr feinverteilten, durch das Filter hindurch gehenden CaCO_3 entstehen, werden vollständig vermieden. Man bestimmt in 250 ccm Wasser die gebundene CO_2 mit $\frac{1}{10}\text{-n}$. Salzsäure (Methylorange als Indikator), erwärmt zum Kochen, um den größten Teil der CO_2 zu vertreiben, bringt die neutralisierte Flüssigkeit in ein 500 ccm Maßgefäß, fügt die erforderliche Menge der Sodaätznatronlösung hinzu, erwärmt bis zum Kochen, läßt erkalten und füllt bis zur Marke mit Wasser auf. In 250 ccm wird alsdann der Überschuß an Sodaätznatron mit $\frac{1}{10}\text{-n}$. Säure zurückgemessen. Die Sodaätznatronlösung wird durch Mischen gleicher Mengen von $\frac{1}{10}\text{-n}$. Na_2CO_3 - und $\frac{1}{10}\text{-n}$. NaOH -Lösung hergestellt; für jeden Versuch muß die doppelte der erforderlichen Menge angewendet werden. Da CaCO_3 und $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in den hierbei vorhandenen Lösungen von Na_2SO_4 , NaCl , Na_2CO_3 und NaOH nicht unlöslich sind, so erhält man Resultate, welche je nach der Härte des Wassers um $0,6-0,3^\circ$ zu klein sind (vgl. S. 5). In einem Wasser, welches in der früher beschriebenen Weise her-

gestellt und $13,69^\circ$ Härte hatte, wurden $13,14^\circ-13,14^\circ-13,49^\circ-13,29^\circ-13,29^\circ-13,39^\circ$ Härte gefunden. Berücksichtigt man, daß bei einem Wasser mit $13-14^\circ$ Härte die Resultate um etwa $0,4^\circ$ zu klein ausfallen müssen, so ändern sich die vorstehenden Zahlen in $13,54^\circ-13,54^\circ-13,89^\circ-13,69^\circ-13,69^\circ-13,79^\circ$.

Hieraus ist ersichtlich, daß das abgekürzte Untersuchungsverfahren und die Berechnungsart der zur Reinigung erforderlichen Reagenzien nach Pfeiffer unstreitig den Vorzug verdient, da die Bestimmung der gebundenen CO_2 durch Titrieren mit $\frac{1}{10}\text{-n}$. Säure, die der MgO nach dem Verfahren von Pfeiffer und die der Härte nach dem Verfahren von Wartha in der beschriebenen Weise sehr genaue Resultate liefert. Man kann auch die Berechnungsart von Kalmann anwenden, wenn man die Menge des vorhandenen CaO berechnet, indem man die nach Pfeiffer gefundene Menge MgO in die äquivalente Menge CaO umrechnet und von der Härte abzieht.

Entsprechend den früher aufgestellten Reaktionsgleichungen verlangen die in einem Wasser gelösten Calcium- und Magnesiumsalze die darunter stehenden Verbindungen:



Diese Gleichung ergibt, daß für jedes Mol. eines Carbonates, einerlei ob Calcium- oder Magnesiumcarbonat, ein Mol. CaO und ferner für jedes Mol. MgO , unbedacht in welcher Verbindung es vorhanden ist, noch ein weiteres Mol. CaO verwendet werden muß; ferner muß für jedes Mol. der die permanente Härte verursachenden Verbindungen je ein Mol. Na_2CO_3 angewendet werden. Da nun aber die doppeltkohlensauren Salze die temporäre Härte verursachen, und da ein Grad Härte 10 mg CaO in 1 l Wasser entspricht, so muß für jeden Grad temporäre Härte 10 mg CaO angewendet werden; da außerdem für jedes Mol. MgO noch ein Mol. CaO oder auf 40 mg MgO noch 56 mg CaO nötig ist, so kann der erforderliche Kalkzusatz in mg pro 1 l oder g pro 1 cbm berechnet werden nach der Gleichung:

$$\text{CaO} = 10 \cdot \text{Ht} + 1,4 \cdot \text{MgO},$$

wenn Ht die temporäre Härte in deutschen Graden und MgO die Magnesia in mg pro 1 l ausdrückt. Die erforderliche Menge Na_2CO_3 in mg pro 1 l oder g pro 1 cbm wird durch die Formel berechnet:

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 = 18,9 \cdot \text{Hp}.$$

Es müssen für 56 T. CaO 106 T. Na_2CO_3 , also für 10 T. entsprechend 1° permanente Härte 18,9 T. Na_2CO_3 angewendet werden. Da die Lösungen der Reagenzien vor dem Zusatz zu dem zu reinigenden Wasser gemischt werden, so setzt sich der in Gestalt von gesättigtem Kalkwasser angewendete CaO mit dem Na_2CO_3 um zu 2NaOH und CaCO_3 , welcher die Niederschläge in den Klär-

apparaten unnötig vermehrt und die Leitungsrohre verstopfen kann. Man verwendet daher anstatt Na_2CO_3 die äquivalente Menge 2NaOH und verringert die Menge des Kalkes um die für diese Umsetzung erforderliche Menge.

Wenn man von der Benutzung der permanenten Härte absieht und dafür die Menge der gebundenen Kohlensäure, welche direkt bestimmt worden ist, bei der Berechnung verwenden will, so gelangt man ebenfalls zu sehr einfachen Berechnungsformeln:

a = Anzahl Milligramme gebundene CO_2 in 1 l,
b = Anzahl Milligramme MgO in 1 l,
H = Gesamthärte in deutschen Härtegraden.

Es beträgt dann die Menge des erforderlichen Kalks

$$\text{CaO} = \frac{a \cdot 56}{44} + \frac{b \cdot 56}{40} \quad \text{oder}$$

$$\text{CaO} = \frac{a + 1,1 \cdot b}{0,786}.$$

Für die erforderliche Menge Na_2CO_3 , welche äquivalent der bleibenden Härte $H - \frac{a \cdot 5,6}{44}$ ist, erhält man den Wert

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{10 \left(H - \frac{5,6 \cdot a}{44} \right) \cdot 106}{56} \quad \text{oder}$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 = 18,9 H - 2,41 a.$$

Bei der Ermittlung der für die Reinigung eines Wassers erforderlichen Stoffe ist bis jetzt die freie

Kohlensäure, welche ebenfalls Kalk in Anspruch nimmt, noch unberücksichtigt geblieben; es muß aber auch ferner noch beachtet werden, daß die in jedem Wasser enthaltenen organischen Stoffe ebenfalls Kalk beanspruchen können. Infolgedessen wird man fast immer die Beobachtung machen, daß das Wasser nicht klar wird, und daß mit oxalsaurem Ammonium eine größere oder geringere Trübung entsteht. Die Zusammensetzung des Wassers ist außerdem nicht immer konstant, so daß auch hierdurch Änderungen nötig sind. Deshalb ist bereits 1868 von Schulz²³⁾ empfohlen worden, die erforderliche Menge Kalk direkt durch Titrieren einer Probe des Wassers mit klarem Kalkwasser zu bestimmen und es sind auch von Binder, Vignon, Gröger u.a. Verfahren vorgeschlagen worden, welche von Pfeifer²⁴⁾ auf ihre Brauchbarkeit geprüft worden sind. Diese Methoden geben entweder ungenaue Resultate oder verlangen zuviel Zeit zu ihrer Ausführung. Man kann jedoch durch einen Reinigungsversuch im Kleinen, welcher von dem Verf.²⁵⁾ bereits 1886 beschrieben worden ist, jedoch bisher keine Beachtung gefunden hat, in sehr kurzer Zeit die erforderlichen Reagensmengen mit einer Genauigkeit ermitteln, welche für die Praxis vollkommen genügt. Der Versuch kann auch von dem die Reinigungsanlage bedienenden Arbeiter ausgeführt werden.

Die Schwankungen der Bestandteile eines Wassers, welches dem chemischen Reinigungsprozeß unterworfen wird, können niemals so groß sein, daß einmal Kalk oder Ätznatron oder Soda allein, bald einmal Kalk und Ätznatron oder Soda und Ätznatron verwendet werden müssen. Wäre dieses der Fall, so würde das Wasser für die Reinigung nicht verwendet werden dürfen. Der bei weitem häufigste Fall ist der, daß Ätznatron und Kalk verwendet werden müssen. Da selbst das abgekürzte Untersuchungsverfahren, durch welches überdies die für die freie Kohlensäure und die organischen Stoffe erforderlichen Kalkmengen nicht bestimmt werden können, zuviel Zeit in Anspruch nimmt, als daß es bei den schwankenden Wässern genügend oft ausgeführt werden kann, so wird man je nach der Verwendung, für welche das gereinigte Wasser bestimmt ist, entweder das Minimum oder das Maximum oder die mittlere Menge des erforderlichen Ätznatrons ein für allemal anwenden, und hat dann nur die jedesmal erforderliche Menge von Kalk zu bestimmen. Da ein mit einem Überschuß von NaOH oder Na₂CO₃ gereinigtes Wasser beim Verdampfen leicht schäumt, wodurch Wasserteilchen mit dem Dampf entweichen, und Störungen der Maschinen eintreten können, so wird man bei der Reinigung eines für Kesselspeisung bestimmten Wassers nicht das Maximum des erforderlichen Ätznatrons anwenden. Bei Wässern, welche für Färberei und Wäscherie bestimmt sind, wählt man den mittleren Wert oder das Maximum, da ein Überschuß in dem gereinigten Wasser leicht durch Zusatz von etwas Essigsäure korrigiert werden kann, wenn dieses notwendig ist.

²³⁾ Dingl. Journ. 55, 216 (1888).

²⁴⁾ Diese Z. 15, 196 (1902).

²⁵⁾ Programm der Techn. Staatslehranstalten in Chemnitz, Ostern 1886, 22.

Man verwendet zu dem Reinigungsversuch 200 ccm des zu prüfenden Wassers, fügt aus einer geteilten Bürette die erforderliche Menge der zur Reinigung des Wassers im Großen hergestellten Lösung von Ätznatron hinzu und läßt hierauf ebenfalls aus einer Bürette so lange Kalkwasser, welches bei der Reinigung im Großen wirklich verwendet wird, hinzufließen, bis der entstehende Niederschlag sich nicht mehr in Form eines feinen Pulvers, sondern in Flocken abscheidet. Da man hierbei nach und nach je einen Kubikzentimeter zufüllen läßt, so braucht man zu der Erzeugung des flockigen Niederschlages eine größere Menge, als wenn man das erforderliche Kalkwasser auf einmal zusetzt. Hat man z. B. bei diesem Versuch oder durch das abgekürzte Untersuchungsverfahren gefunden, daß 14 ccm Kalkwasser die Abscheidung in flockiger Form bewirken, so läßt man in fünf Flaschen, welche ebenfalls 200 ccm des Wassers und die dazu nötige Menge Natronlauge enthalten, je 12 ccm, 13 ccm, 14 ccm, 15 ccm und 16 ccm Kalkwasser auf einmal einfliessen, mischt den Inhalt durch Umschütteln und wird nach wenigen Augenblicken aus den fünf Proben an der Form der entstandenen Niederschläge diejenige erkennen können, welcher die richtige Menge Kalkwasser zugesetzt worden ist. Wenn in der mit 12 ccm, 13 ccm und 14 ccm Kalkwasser versetzten Wasserprobe der Niederschlag pulverförmig, in der mit 15 ccm und 16 ccm Kalkwasser versetzten Probe jedoch flockig erscheint, so sind zur Reinigung von 200 ccm Wasser 14,5 ccm Kalkwasser nötig, welche mit 5 multipliziert die zur Reinigung von 1 cbm Wasser erforderliche Anzahl Liter Kalkwasser ergibt.

Clark hat bereits zur Abscheidung der Carbonate aus dem Wasser im Großen Kalkmilch verwendet und dabei die Beobachtung gemacht, daß bei Anwendung eines Überschusses des Füllungsmittels die Niederschläge in flockiger Form auftreten und sich infolgedessen schnell absetzen; er versetzte daher das Wasser zuerst mit einem Überschuß von Kalkmilch und entfernte dann den Überschuß durch Zusatz von neuen Wassermengen, nach dem der flockige Niederschlag entstanden war, welcher den nachher entstehenden feinpulverigen Niederschlag einhüllte und so ein schnelles Klären des Wassers bewirkte. Der flockige Niederschlag tritt aber bei einem so geringen Überschuß an Kalkwasser ein, daß diese Beobachtung von Clark in der angegebenen Weise sehr gut für die Untersuchung des Wassers verwertet werden kann. Da man diesen Reinigungsversuch im Kleinen mit dem Kalkwasser ausführen kann, welches bei der Reinigung im Großen zur Verwendung kommt, so wird auch der Fehler, welcher durch die verschiedene Löslichkeit des Kalkes in Wasser bei verschiedenen Temperaturen entstehen kann, vermieden, und es ist unnötig, seinen Gehalt an CaO durch Titrieren mit $\frac{1}{5}$ -n. Säure zu bestimmen.

Ein Wasser, welches in der früher beschriebenen Weise durch Mischen der Lösungen von CaCO₃.CO₂, MgCO₃.CO₂, MgCl₂ und CaSO₄ von bekanntem Gehalt hergestellt war und nur Spuren von freier CO₂ und keine organischen Stoffe enthielt, braucht zur Reinigung die neben den Bestandteilen aufgeführten Reagenzien:

Gelöste Stoffe in 1 Liter Wasser	Härte	1 Liter Wasser braucht zur Reinigung		
		CaO	NaOH	Na ₂ CO ₃
0,03079 g CaO als CaCO ₃ · CO ₂	3,08 °	30,79 mg	—	—
0,02053 g MgO als MgCO ₃ · CO ₂	2,87 °	57,04 mg	—	—
0,03785 g MgO als MgCl ₂	5,30 °	—	75,13 mg	—
0,03169 g CaO als CaSO ₄	3,17 °	—	—	60,00 mg
	14,42 °	87,83 mg	75,13 mg	60,00 mg

Da man anstatt Soda und Kalk die äquivalente Menge NaOH verwendet, so braucht 1 l Wasser 0,05612 g CaO und 0,12043 g NaOH oder 200 ccm Wasser 0,01126 g CaO und 0,02411 g NaOH. 10 ccm der Natronlauge, welche verwendet wurde, enthielt 0,04187 g NaOH, 100 ccm Kalkwasser brauchten zur Neutralisation 44,15 $\frac{1}{10}$ -n. HCl entsprechend 0,12287 g CaO. Je 200 ccm Wasser wurden versetzt mit 5,8 ccm Natronlauge und 7 ccm—8 ccm—9 ccm—10 ccm—11 ccm Kalkwasser. Nach dem Umschütteln war die verschiedene Form der Niederschläge sofort und auch noch nach einiger Zeit sichtbar, die Niederschläge in den mit 7 ccm, 8 ccm und 9 ccm Kalkwasser versetzten Wasserproben waren pulverförmig, die Niederschläge in den mit 10 ccm und 11 ccm Kalkwasser versetzten Wasserproben waren jedoch flockig. Die erforderlichen 0,01126 g CaO waren enthalten in 9,2 ccm. Wenn man nach diesem Verfahren die zwischen 9 und 10 ccm liegenden 9,5 ccm Kalkwasser oder 47,5 l pro 1 ccm zur Reinigung verwendet, so werden pro 1 cm Wasser 1,5 l Kalkwasser = 1,83 CaO zuviel angewendet. Das gereinigte Wasser würde pro 1 l 0,00183 g CaO entsprechend 0,18° Härte überschüssig angewendeten CaO enthalten. Es ist dieses ein Fehler, welcher praktisch gar keine Bedeutung hat. Lackmuspapier wurde in dem mit 7 ccm, 8 ccm und 9 ccm Kalkwasser gereinigten Wasser erst nach 1 Minute an den Rändern schwach blau gefärbt, in dem mit 10 ccm und 11 ccm Kalkwasser gereinigten Wasser nach 1 Minute deutlich blau gefärbt. Mit oxalsaurem Ammonium trat in der mit 9 ccm Kalkwasser versetzten Wasserprobe erst nach 5 Minuten ein schwaches Opalisieren ein, in der mit 10 ccm Kalkwasser versetzten Wasserprobe war ein schwaches Opalisieren schon nach 1 Minute sichtbar, nach 5 Minuten jedoch sehr stark.

In 200 ccm eines Flusswassers, dessen Gehalt an Schwefelsäure zu 0,0350 g SO₃ pro 1 l gefunden war, konnte mit 0,007 g NaOH und 17 ccm Kalkwasser enthalten 0,1220 g CaO in 100 ccm 18 ccm Kalkwasser enthalten 0,1180 g CaO in 100 ccm 20 ccm Kalkwasser enthalten 0,1056 g CaO in 100 ccm ein flockiger Niederschlag erzeugt werden. Die Konzentration des Kalkwassers wurde immer erst nach Beendigung des Versuches bestimmt. Demnach waren zur Reinigung von 1 ccm Wasser erforderlich 35 g NaOH und 105 g CaO. Nach der hierauf ausgeführten Analyse des Wassers hätte es nötig gehabt, 35 g NaOH und 97 g CaO. Der Überschuß von 8 g CaO war durch kleine Mengen freier CO₂ und durch organische Stoffe in Anspruch genommen worden. Das mit 35 g NaOH und 105 g CaO pro 1 ccm gereinigte Wasser hatte 3,76° deutsche Härte und färbte rotes Lackmuspapier erst nach 1 Minute schwach blau.

Ein Wasser entstammte einem kleinen Flusse, welcher auf seinem ganzen Lauf die Region des Plattendolomites nicht verläßt und außerdem noch vor der Entnahme des Wassers die Abfallwässer einer Stadt von 5000 Einwohner aufnehmen mußte. Alle Versuche, durch Anlage von Brunnen ein besseres Wasser zu erhalten, schlugen fehl. Das Wasser war in einer Schicht von 20 ccm Stärke undurchsichtig, besaß einen ekelregenden Geruch und hatte eine beständig schwankende Härte von 11—17°, welche von CaCO₃ · CO₂, MgCO₃ · CO₂ und CaSO₄ herrührte. In 200 ccm dieses Wassers, welches entsprechend dem Gehalt an Schwefelsäure mit 0,0084 g NaOH versetzt war, konnte mit 28 ccm Kalkwasser (100 ccm = 0,129 g CaO) ein flockiger Niederschlag erzeugt werden. Demnach waren zur Reinigung von 1 ccm Wasser erforderlich 42 g NaOH und 140 l Kalkwasser = 180 g CaO. Der Analyse nach wären nötig gewesen 42 g NaOH und 163 g CaO = 127 l Kalkwasser. Der Überschuß von 17 g CaO war wegen der sehr großen Mengen organischen Stoffe nötig. Das in Zisternen gereinigte Wasser war nach 20 Stunden klar, roch nur noch wenig und enthielt noch 0,0169 g CaO und 0,0171 g MgO pro 1 l entsprechend 4,08° Härte. Rotes Lackmuspapier wurde von dem gereinigten Wasser nach 1 Minute schwach blau gefärbt. Das gereinigte Wasser wird seit vielen Jahren zum Kesselspeisen und als Färbegeistwasser verwendet. Wegen der schwankenden Härte und der großen Menge von organischen Stoffen wird die Reinigung nicht in einem mechanischen Klärapparat, sondern in eisernen Zisternen von 20 cbm Inhalt ausgeführt. Die Menge des verwendeten NaOH wird nicht geändert, die Menge des Kalkwassers wird nach der Füllung der Zisternen in der beschriebenen Weise festgestellt. Das gereinigte Wasser ist nach 20 Stunden klar und hat eine Härte von 3—4°.

Die Entfernung der durch die Reinigung entstandenen Niederschläge erfolgt in einfachen eisernen Klärzisternen oder in mechanischen Apparaten verschiedener Art, deren Einrichtung in dem Werk von Wehrenpfennig sehr ausführlich beschrieben worden ist. Bei der Wahl der Klärvorrichtung gibt nur der zur Verfügung stehende Platz den Ausschlag. Wenn genügend Platz vorhanden ist, um die Anzahl von Zisternen aufstellen zu können, welche für die zu reinigende Wassermenge nötig sind, so ist diese Klärvorrichtung den mechanischen Apparaten vorzuziehen, weil sie billiger ist, und eine vollständigere Reinigung in ihr erzielt wird. Die mechanischen Apparate, aus welchen das geklärte Wasser schon nach etwa 3 Stunden austritt, nehmen wenig Platz in Anspruch, die Härte des Wassers kann jedoch in ihnen nur bis auf 7—8° verringt werden, wenn die Reinigung bei gewöhn-

licher Temperatur vorgenommen und nicht durch Erwärmung beschleunigt wird.

Da bei der Reinigung in Zisternen ein Erwärmung des Wassers nicht vorgenommen werden kann, so ist die Frage vielfach erörtert worden, ob eine genügende Reinigung ohne Erwärmung überhaupt möglich ist. Es ist jedoch durch wissenschaftliche Untersuchungen und durch Versuche im Großen bewiesen worden²⁶⁾, daß ohne Anwendung von Wärme ein für fast alle Zwecke brauchbares Wasser (die Nahrungs- und Genußmittelindustrie ausgenommen) mit 3—4° Härte erzielt werden kann, wenn man das mit der richtigen Art und der richtigen Menge der Reagenzien vermischt Wasser vor dem Gebrauch etwa 20 Stunden in den Klärzisternen stehen läßt. Da das Wasser in den mechanischen Apparaten nur 3 Stunden verweilt, so können die chemischen Reaktionen, durch welche die Abscheidung des CaCO_3 und der $\text{Mg}(\text{OH})_2$ erfolgt, nicht vollständig eintreten. Wenn daher das gereinigte Wasser nicht sofort verwendet, sondern in einem Vorratsbassin gesammelt wird, so scheiden sich auf dessen Boden immer noch nachträglich entstandene Niederschläge aus. Es findet also noch eine Nachreinigung in diesen Vorratsbassins statt, welche jedoch nicht weniger Platz beanspruchen als die Klärzisternen. Es geht dieses auch aus den Angaben über die Reinigungsresultate hervor, welche mit mechanischen Apparaten der verschiedensten Konstruktion bei zahlreichen Eisenbahnverwaltungen Deutschlands und Österreichs erhalten worden sind. Die Härte²⁷⁾ des Wassers lag meistens zwischen 8 und 14°, und die Verwaltung der Badischen Eisenbahnen sieht sogar die Grenze der Enthärtung bei 9° (!), weil bei größerer Enthärtung Wasserreißer auftreten soll. Derartige Resultate sind, wenn die Reagensmengen richtig bemessen waren, nur eine Folge davon, daß man dem Reinigungsprozeß nicht die dazu erforderliche Zeit gelassen hat. Die Angabe, daß bei größerer Enthärtung Wasserreißer auftritt, beweist, daß mit einem Überschuß von Ätznatron oder Soda und mit zu wenig Kalk gearbeitet wird. Mißerfolge, welche bei Verwendung von Zisternen eintreten, sind nur einer fehlerhaften Ausführung der Reinigung zuzuschreiben. Häufig sind es falsche Reinigungsvorschriften, noch häufiger aber die falschen Ausführungen richtiger Vorschriften, welche zu Mißerfolgen führen.

Vignon und Meunier²⁸⁾ sprechen die vollkommen unverständliche Ansicht aus, daß die nach den angegebenen Untersuchungsverfahren ermittelten Zusätze nur der theoretischen Reinigung entsprechen, welche in der Praxis nie erreicht wird, weshalb auch die Zusätze auf Grund weiterer Versuche entsprechend der Temperatur und der Einwirkungsdauer verringert werden müßten; nähere Angaben hierüber fehlen jedoch. Morganstern²⁹⁾ behauptet sogar, daß ein mit einem Überschuß der Fällungsmittel gereinigtes Wasser weit weniger Seifenlösung zur Schaumbildung verbrauche als dem noch vorhandenen Erdalkalien entspräche, und daß man diesen Zustand denjenigen

der negativen Härte nenne. Es ist jedoch mit Sicherheit nachgewiesen worden, daß man nur mit den richtig bemessenen Zusätzen und bei genügend langer Reaktionsdauer ein befriedigendes Resultat bei der Reinigung des Wassers erzielen kann; ihre Verminderung oder Vergrößerung führt ganz unabhängig von der Temperatur unbedingt zu ungünstigen Resultaten.

Ein in richtiger Weise gereinigtes Wasser ist nur schwach alkalisch, so daß rotes Lackmuspapier sich erst nach 1 Minute zu blauen beginnt und 100 ccm Wasser durch 1—1,5 ccm $1/10\text{-n}$. Säure neutralisiert werden; seine Härte ist nicht größer als 3—4° und oxalsaures Ammonium erzeugt erst nach 1—2 Minuten schwaches Opalisieren. Diese Prüfungen des gereinigten Wassers ebenso wie die Feststellung der erforderlichen Kalkwassermengen können dem die Klärvorrichtung bedienenden Arbeiter überlassen werden. Sonstige Prüfungen des gereinigten Wassers sind unnötig und verleiten den Arbeiter nur zu eigenmächtigen Abänderungen der Betriebsvorschriften, welche sehr bald zur vollständigen Konfusion führen werden. Wenn diese Prüfungen jedoch eine Uregelmäßigkeit des Betriebes anzeigen, so muß die Hilfe eines Sachverständigen herangezogen werden, welcher durch die abgekürzten Untersuchungsmethoden schnell wieder Ordnung schaffen wird.

Da die Konzentration des Kalkwassers mit Zunahme der Temperatur ahnimmt, so muß diese berücksichtigt werden. Ein Liter klares, gesättigtes Kalkwasser enthält

bei 5° 1,350 g CaO	bei 20° 1,293 g CaO
„ 10° 1,342 g „	„ 25° 1,254 g „
„ 15° 1,320 g „	„ 30° 1,219 g „

Man kann das Kalkwasser in einem besonderen Apparat und auch in einem gewöhnlichen Bassin herstellen. Wenn man Ätzkalk in kleinem Überschuß mit Wasser zusammenbringt und mehrere Male umröhrt, so ist das Wasser nach 30 Minuten gesättigt. Eine Kalkwassermenge von 5 ccm enthielt bei 17°

nach 20 Minuten 1,284 g CaO
„ 45 „ 1,294 g „
„ 60 „ 1,311 g „

Bei dem beschriebenen Verfahren, durch welches die Menge des erforderlichen Kalkwassers in wenigen Minuten ermittelt werden kann, wird das zur Reinigung im Großen hergestellte Kalkwasser angewendet, so daß die Kenntnis der Konzentration nicht erforderlich ist.

Bei der Verwendung eines gereinigten Wassers dürfen die Eigenschaften, welche es naturgemäß haben muß, nicht unbeachtet bleiben. Bei gewissen Färbereiprozessen und beim Degummiieren der Seide muß die schwache Alkalität durch Zusatz kleiner Mengen von Essigsäure aufgehoben werden. Bei der Verwendung zur Kesselspeisung muß bedacht werden, daß durch den Reinigungsprozeß eine dem abgeschiedenen CaSO_4 und MgCl_2 entsprechende Menge von Na_2SO_4 und NaCl in das Wasser übergegangen ist, welche sich beim Verdampfen derart anhäufen können, daß in dem Kessel Salzabscheidungen erfolgen, und die Nieten und Fugen durch Kristallbildungen gelockert werden. Diese Salz-

26) Pfeifer, diese Z. 15, 202 (1902).

27) Wehrenpfennig, l. c. 98 u. 102.

28) Bll. soc. d'encour. 1899, 478.

29) Z. Ver. d. Ing. 1897, 944.

anhäufungen müssen durch häufiges Abblasen der Kessel verhindert werden. Wenn man das Abblasen täglich vornimmt, so schafft man ohne großen Verlust an Wärme mit den abgeblasenen Wassermenge die tagsüber angehäufte Salzmenge aus dem Kessel.

Der Inhalt eines Kessels soll nie ein höheres spezi. Gew. als 3° Bé haben³⁰⁾.

Chemnitz.

Laboratorium der Technischen
Staatslehranstalten.

Referate.

I. 8. Elektrochemie.

M. Binet du Jassonneix. Reduktion der Oxyde des Mangans durch Bor im elektrischen Ofen und Darstellung des Manganborids: MnB. (Bll. Soc. chim. Paris (3) 35, 102—106. Januar 1906¹⁾).

Manganoxyde werden durch amorphes, nach der Methode von Moissan dargestelltes Bor zu metallischem Mangan reduziert. Die Manganoxyde wurden mit dem Bor in Pastillenform gebracht und in einem Kohleschiffchen im elektrischen Röhrenofen mit 400 Amp. bei 100 Volt erhitzt. Die Reaktionsdauer schwankte mit der Menge des angewandten Bors zwischen wenigen Sekunden und 2 Minuten. Nach Beendigung der Reaktion wurde das geschmolzene Gemisch sofort aus dem Ofen gezogen. Bei einem Überschuß von Manganoxyd enthielt das gewonnene Metall etwa 97% Mangan. Mit steigendem Borgehalt wurden die Massen schwerer schmelzbar, im Höchstfalle enthielt die Schmelze 28% Bor. Bis zu einem Gehalt von 15—16% B sind die Schmelzen in verd. Salzsäure und Schwefelsäure löslich, die borreicheren hinterlassen einen Rückstand von MnB₂ (28,6% B). Durch Einwirkung von Chlor auf eine grob gepulverte Schmelze mit 10—15% B entsteht bei Dunkelrotglut ein zweites Borid MnB, das durch schnelles Waschen mit Wasser und Alkohol von dem anhaftenden Manganchlorid befreit werden kann. Aus borreicherem Schmelzen entsteht ein Gemisch von MnB₂ und MnB. Das neue Manganborid MnB ist ein weißgraues, kristallinisches Pulver von der D. 6,2 (15°). Es zersetzt langsam Wasser und wird durch verd. Mineralsäuren gelöst. Gegen flüssiges siedendes Brom ist es beständig, die gasförmigen Halogene greifen das Borid an, in Fluor entzündet es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. In Sauerstoff erhitzt, oxydiert es sich ohne Eglühen, Stickstoff und Ammoniak wirken erst über 1000° ein. Die Verbindung ist den von Moissan dargestellten Boriden FeB, NiB, CoB analog. Bei der Zersetzung des Manganborids, MnB, mit wässriger Salzsäure entweicht kein Borwasserstoff, wie Wedekind (Berl. Berichte 38, 1228 [1905]) angenommen hat. Der entwickelte Wasserstoff brennt zwar mit grüner Flamme, enthält aber keine wägbaren Mengen Bor.

Sieverts.

H. M. Goodwin und R. D. Mailey. Die physikalischen Eigenschaften von geschmolzenem Magnesiumoxyd. (Transactions Amer. Electrochem. Society Ithaka. 1.—3./4. 1906.)

Verff. sind in dem elektrochemischen Laboratorium

des Massachusetts Institute of Technology mit Untersuchungen über die elektrische Leitungsfähigkeit geschmolzener Salze beschäftigt und haben dabei verschiedene Stoffe auf ihre Fähigkeit geprüft, daraus geeignete Gefäße für diese Salze herzustellen, die also chemisch untätig bleiben, die Elektrizität nicht leiten und einen genügend hohen Schmelzpunkt haben würden, um bei Temperaturen bis zu mindestens 1000° ihre Form zu bewahren, daneben war auch ein kleiner Expansionskoeffizient erwünscht. Geschmolzenes Magnesiumoxyd, welches zunächst in einem elektrischen Widerstandsofen und späterhin in einem Bogenofen dargestellt wurde, besitzt die folgenden Eigenschaften. In reinem Zustande und nicht mit Graphitteilchen verunreinigt ist es ein reinweißer, sehr harter kristallinischer Stoff. Die geschmolzene Oberfläche ähnelt glasiertem Porzellan. Je nach der Schnelligkeit der Abkühlung sind die Kristalle entweder sehr klein und kompakt, wodurch die Struktur Ähnlichkeit mit Marmor erhält, oder ziemlich groß und in kompakten Schichten angeordnet. Der Stoff lässt sich gut polieren. Die außerordentlich große Härte stellt das geschmolzene Oxyd zwischen Apatit (transparente Varietät) und Feldspat (weiße spaltbare Varietät) und zwar näher dem ersteren wie dem letzteren. Das mittlere spez. Gew. stellt sich auf 3,493 bei 20°, während das spez. Gew. von Periklas, der aus kristallinem Magnesiumoxyd (93,86 bzw. 93,38% MgO) und etwas Eisenoxyd (5,97 bzw. 6,01% FeO) besteht, auf 3,674 angegeben wird. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 1890 und 1940° und wird von den Verff. bald genauer bestimmt werden. Für die elektrische Leitfähigkeit enthält der Aufsatz die nachstehende Tabelle (I), welcher die für Berliner und Meißen Porzellan von den Verff. gefundenen Werte in der Tabelle II gegenübergestellt sind:

Temperatur	Leitfähigkeit v.: geschmolz. Magnesiumoxyd	II.	
		Berliner Porzellan	Meißener Porzellan
400°	—	0,05 + 10 ⁻⁶	0,05 + 10 ⁻⁶
500°	—	0,20 + 10 ⁻⁶	0,10 + 10 ⁻⁶
600°	—	0,32 + 10 ⁻⁶	0,18 + 10 ⁻⁶
700°	—	0,43 + 10 ⁻⁶	0,24 + 10 ⁻⁶
800°	0,01 + 10 ⁻⁶	0,55 + 10 ⁻⁶	0,40 + 10 ⁻⁶
900°	0,10 + 10 ⁻⁶	0,75 + 10 ⁻⁶	0,70 + 10 ⁻⁶
1000°	0,20 + 10 ⁻⁶	1,00 + 10 ⁻⁶	0,94 + 10 ⁻⁶
1050°	0,34 + 10 ⁻⁶	—	—
1100°	1,00 + 10 ⁻⁶	1,30 + 10 ⁻⁶	1,27 + 10 ⁻⁶
1150°	2,60 + 10 ⁻⁶	—	—

Der von G. W. Eastman nach der Fizeauschen Methode unter Benutzung eines Abbé-Fizeauschen Dilatometers (Zeiss-Jena) bestimmte Expan-

¹⁾ Vgl. auch Compt. r. d. Acad. d. sciences 139, 1209 (1900).

³⁰⁾ Jones, diese Z. 8. 75 (1894.).