

Raschig bezweifelt allerdings, ob die Oxydation der Sulfonitronsäure gemäß 2a zu den rasch verlaufenden Vorgängen in der Bleikammer gehöre. Er führt an, daß beim Eindringen von SO_2 in die Gay-Lussacsäure trotz gleichzeitiger Anwesenheit von Sauerstoff diese Säure mit roter Farbe abläuft, also noch unoxydierte Sulfonitronsäure enthalte. Wir haben aber bereits in unserer früheren Abhandlung (S. 885 u. 889) darauf hingewiesen, daß der Zustand der Kammeratmosphäre, insbesondere die Gegenwart von feinsten Dunst- und Nebeltröpfchen, für das Ineinandergreifen der einzelnen Reaktionen von größter Wichtigkeit ist. Abgesehen von dem größeren Sauerstoffgehalte in den vorderen Kammern, wird die Zerstreuung der Reagentien in der Kammeratmosphäre in kleinere Teilchen eine wesentliche Beeinflussung in dem Sinne nach sich ziehen, daß die Oxydation der Sulfonitronsäure durch freien Sauerstoff oder durch Stickstoffperoxyd wesentlich rascher vor sich gehen muß, als wenn die Gase einfach durch den Gay-Lussacturm geleitet werden. Wir haben es, wie wir seinerzeit ausgeführt haben, mit Reaktionen im heterogenen System zu tun, bei denen die Reaktionsgeschwindigkeit eine Funktion der Oberfläche ist. Nimmt diese bei der Nebelbildung in der Kammer große Beträge an, dann vermag auch die Einwirkung des Sauerstoffs in stärkerem Maße zu erfolgen, als beim Einleiten des sauerstoffarmen, schwefeldioxydhaltigen Gasgemisches in die Gay-Lussacsäure.

Endergebnis: Die von uns früher aufgestellten Reaktionsgleichungen für den wesentlichsten Teil der Kammerprozesse

- 1) $\text{SO}_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_5\text{NH}_2$ (Sulfonitronsäure),
- 2b) $2\text{SO}_5\text{NH}_2 + \text{NO}_2 = 2\text{SO}_5\text{NH} + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}$,
- 3b) $2\text{SO}_5\text{NH} + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NO}$,

sind neuerdings untersucht und nicht nur bestätigt, sondern auch in genügender Annäherung als quantitativ richtig befunden worden. Es ist also dadurch neuerdings der Beweis erbracht worden, daß die Bildung der Nitrosylschwefelsäure und ihre Zersetzung, mit der Zwischenstufe der Sulfonitronsäure, die Hauptrolle im Bleikammerprozesse spielt. Alle den entgegenstehenden Behauptungen Raschigs sind als unrichtig nachgewiesen worden; weiterhin auch die, daß die Salpetersäure im Kammerprozeß mit dem Schwefeldioxyd nicht reagiere.

Von den hier nicht aufgeführten Gleichungen für den Kammerprozeß, die im Eingange dieses Abschnittes III gegeben sind, ist 2a) in unserer Abhandlung von 1906 (S. 838) als durchaus sicher erwiesen worden. 3a) wird natürlich von Raschig selbst nicht bestritten, 3c) ist von ihm selbst aufgestellt worden, und für das Bestehen von 4) sind im Abschnitt II vorliegender Arbeit die früher von uns beigebrachten Beweise neuerlich bestätigt worden.

Zürich, Juli 1907.

Beitrag zur Ausreinigung von Nutzwässern.

Von HERM. THIELE und RUDOLF FLADE.

(Eingeg. d. 6.6. 1907.)

Von den verschiedenen Verfahren, die zum Zwecke der Enthärtung von Gebrauchswässern erdacht worden sind, spielt die Reinigung mit Soda-Kalk neben den hiermit chemisch-identischen Verfahren: Enthärtung mit Ätznatron-Soda oder Ätznatron-Kalk zurzeit, noch die Hauptrolle, weil dieses Verfahren mit relativ billigen Reagenzien arbeitet, und bei demselben keine giftigen Substanzen in das Wasser eingebracht werden.

Statt des früher vielfach geübten Verfahrens die Reagenzienmengen aus vergänglicher und bleibender Härte, unter Umständen unter Hinzuziehung des Magnesiagehaltes und in ähnlicher Weise oder gar durch Berechnung aus der Gesamtanalyse zu bestimmen, benutzt man jetzt mit Vorteil nur die Werte für CaO , MgO und gebundene CO_2 (titrierte Alkalität¹⁾). Bei Wässern, die wesentliche Mengen freier Kohlensäure enthalten, muß diese berücksichtigt werden, da der Kalkzusatz entsprechend vermehrt werden muß.

Aus diesen erwähnten drei bzw. vier Werten lassen sich die theoretisch zur Reinigung erforderlichen Reagenzienmengen mit Hilfe von je zwei einfachen Formeln leicht berechnen:

$$\begin{array}{ll} \left(\frac{\text{MgO}}{10} + \frac{\text{CaO}}{14} - \frac{\text{CO}_2}{11} \right) \cdot 26,5 & 100\% \text{ig. } \text{Na}_2\text{CO}_3 \\ \left(\frac{\text{CO}_2}{11} + \frac{\text{MgO}}{10} \right) \cdot 14 & 100\% \text{ig. } \text{CaO} \\ \left(\frac{\text{CO}_2}{11} - \frac{\text{CaO}}{14} \right) \cdot 14 & 100\% \text{ig. } \text{CaO} \\ \left(\frac{\text{MgO}}{10} + \frac{\text{CaO}}{14} - \frac{\text{CO}_2}{11} \right) \cdot 20 & 100\% \text{ig. } \text{NaOH} \\ \left(\frac{\text{CO}_2}{11} + \frac{\text{MgO}}{10} \right) \cdot 20 & 100\% \text{ig. } \text{NaOH} \\ \left(\frac{\text{CaO}}{14} - \frac{\text{CO}_2}{11} \right) \cdot 26,5 & 100\% \text{ig. } \text{Na}_2\text{CO}_3 \end{array}$$

Man erhält, wenn man mit diesen Mengen ausreinigt, stets ein Wasser von 2—5° Härte, je nach der Zusammensetzung des Wassers, nach der angewandten Reinigungstemperatur und der Zeittdauer, ohne daß ein merklicher Überschuß von Soda, Kalk oder Ätznatron in dem Wasser verbleibt. Die verbleibende Alkalität muß, wenn richtig verfahren wurde,

¹⁾ Die Titration der Kohlensäure (oder besser gesagt Bestimmung der Alkalität) erfolgt am einfachsten mit $1/10\text{-n}$. Säure in der Siedehitze unter Benutzung von Rosolsäure als Indicator. Der anfänglich wenig scharfe Umschlag wird, wenn sich die Titration ihrem Ende nähert, immer schärfer, so daß man unschwer bis auf Bruchteile eines Tropfens $1/10\text{-n}$. Säure genau austitrieren kann. Dies ist bedeutungsvoll, weil einesteils die erhaltenen Werte mit einem ziemlich großen Faktor: 5 oder 10 (bei 200 resp. 100 ccm) multipliziert werden müssen, und weil andererseits sowohl die zur Reinigung zuzusetzende Soda als auch die Kalkmenge direkt hiervon abhängig sind. Bei Anwendung von 200 ccm Wasser verursacht ein Fehler von 0,1 ccm $1/10\text{-n}$. Säure 1,1 mg für die gebundene CO_2 und 2,2 mg für die Gesamtkohlensäure.

genau der Härte entsprechen, d. h. die CO_3 -Ionen bzw. die OH -Ionen, die Ca -Ionen und Mg -Ionen absättigen. Der Kalk soll als Carbonat, die Magnesia als Hydroxyd vorhanden sein.

Die nachstehend beschriebenen Versuche zweckten, zu erkennen, inwieweit diesen Bedingungen genügt werden kann, und inwieweit ein Überschuß

an Kalk günstig wirkt. Die gewünschte Aufklärung läßt sich im gegebenen Falle nicht gut durch Versuche im Großen erbringen, weil alle natürlichen Wässer erheblichen Schwankungen unterworfen sind, die das Bild wesentlich verschieben können²⁾.

Bei unseren Versuchen wurden folgende zwei Brunnenwässer angewandt:

Gramme pro Liter	A 7.9. 1906	B 7.9. 1906	B_1 28.2. 1906
Verdampfungsrückstand bei 110°	1,2494	—	0,4294
Verdampfungsrückstand bei 180°	1,2200	—	0,4162
Glührückstand	1,1582	—	0,3880
Glühverlust	0,0618	—	0,0282
SiO_2	0,0136	—	0,0123
Fe_2O_3 , Al_2O_3	0,0022	—	0,0018
CaO	$0,4267 = 42,67^\circ$	$0,1522 = 15,22^\circ$	$0,1134 = 11,34^\circ$ deutsch
MgO	$0,0532 = 7,45^\circ$	$25,1 = 3,51^\circ$	$0,0204 = 2,86^\circ$ deutsch
geb. CO_2	0,1793	0,0671	0,0580
Cl	0,0853	—	0,0317
SO_3	0,3802	—	0,1145
N_2O_5	gering	—	0,0060
N_2O_3	Spur	—	0,0005
NH_3	Spur	—	—
Härte berechnet	$50,12^\circ$	$18,73^\circ$	$14,20^\circ \text{ d.}$
Härte titriert nach Legler	$50,27^\circ$	$18,62^\circ$	$14,27^\circ \text{ d.}$

Wasser A entstammt einem Brunnen im Innern der Stadt Dresden, Wasser B ist einem Brunnen in Dresden-Löbtau entnommen.

Bei B ist zum Vergleiche auch eine vollständige Analyse B_1 einer früher entnommenen Probe aufgeführt.

I. Ausreinigung bei gewöhnlicher Temperatur.

Versuchsreihe	Wasser	Mittlere Ausreinigungs-temperatur	Zur Ausreinigung zugegeben	Resultate dargestellt in Figuren	Bezeichnung der Punkte der Kurven
A_1	A	$15,6^\circ$	Berechnete Sodakalkmengen ohne Überschuß	I	○
A_2	A	$15,5^\circ$	+ 2° Härte CaO Überschuß	I	○○
B_1	B	$15,8^\circ$	Berechnete Sodakalkmengen ohne Überschuß	II	○
B_2	B	$16,2^\circ$	+ 2° Härte CaO Überschuß	II	○○
B_3	B	$15,7^\circ$	+ 6° Härte CaO Überschuß	II	○○○

²⁾ Die CaO - und MgO -Härten wurden aus den in gewöhnlicher Weise bestimmten CaO - und MgO -Mengen berechnet.

Die Gesamthärte wurde titriert. Das hierfür wohl am besten geeignete Verfahren wurde einem von uns vor etwa 12 Jahren von A. Legler mitgeteilt. Es ist im Prinzip identisch mit der Wathanschen Härtebestimmungsmethode, die auch Pfeiffer in seiner kritischen Arbeit (diese Z. 15, 193) erwähnt.

Diese Methode gibt wesentlich zuverlässigere Resultate als die Seifentitration. Nur unter besonders ungünstigen Umständen übersteigt die Abweichung von den gewichtsanalytisch bestimmten Härten mehr als $0,1^\circ$, meist beträgt sie nur wenige Hundertstel Grade. Da jedoch von anderer Seite

diese Übereinstimmung bestritten wird, sollen hier einige Details angegeben werden.

200 ccm Wasser, die zur Bestimmung der Alkalität gedient haben (siehe oben) und hierbei in einer Schale weitgehend eingekocht wurden, werden mit einem reichlichen Überschuß der Äztnatron-sodalösung (Konzentration der Lösung: 20 ccm = ca. 24 ccm $^{1/10}\text{-n}$. Säure, davon ein Drittel Äzalkalität), mindestens der doppelten der erforderlichen Menge und nicht unter 20 ccm, versetzt und noch kurze Zeit (etwa 1 Minute) aufgekocht. Hierauf wird der ganze Schaleninhalt in einen 110 ccm Maßkolben gebracht, die Schale nachgespült und der Kolben nach Abkühlung unter der Wasserleitung bis zur Marke aufgefüllt. Dann gibt man den Kolbeninhalt in ein trockenes Faltenfilter, läßt die

Die Kurven der Gesamthärtungen sind ausgezogen (—), die Kurven der CaO-Härtungen sind strichpunktuiert (—.—.), die Kurven der Magnesiahärtungen sind punktiert (.....).

Verlauf der Härtekurven.

Die Formen der Gesamthärtungskurven sind bei allen Versuchsreihen, vielleicht mit Ausnahme derjenigen von B₃, nicht wesentlich verschieden. Die Gesamthärte sinkt anfangs rasch, später langsamer bis zu einem Minimum, um dann wieder etwas anzusteigen.

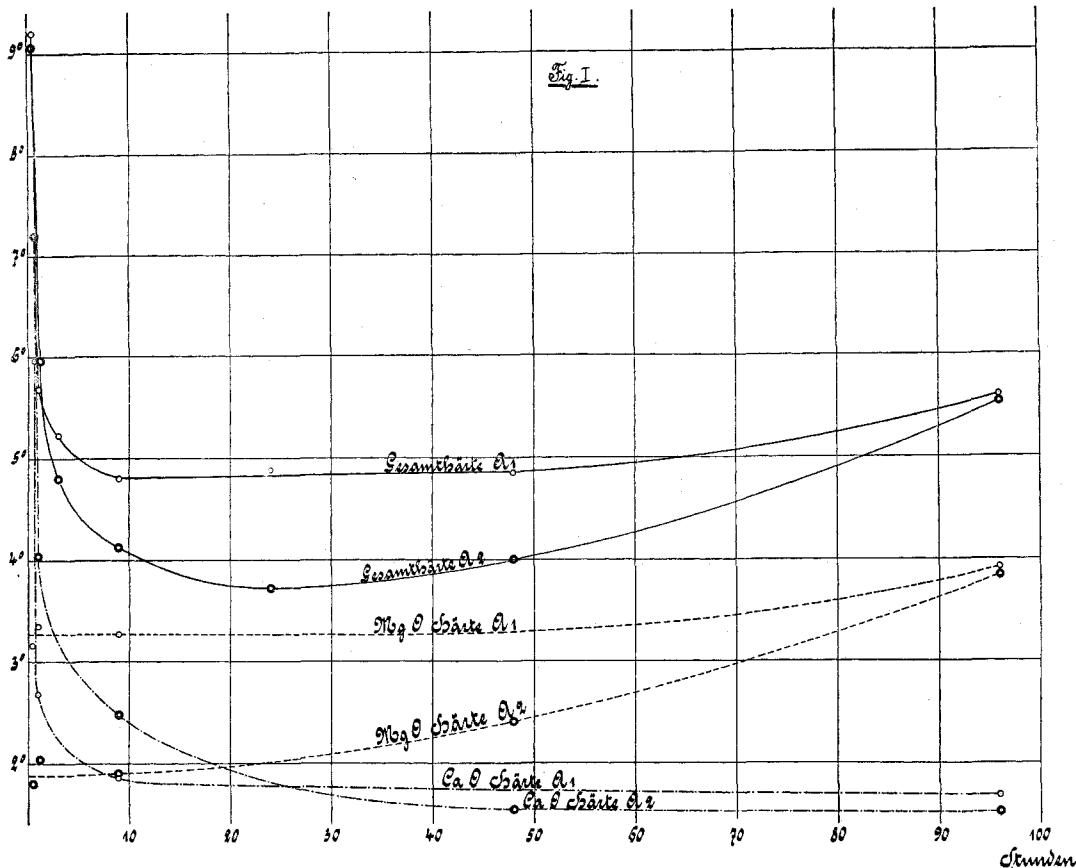
Trotz dieser Ähnlichkeit ist die Ursache des Verlaufes der Kurve nicht die gleiche, sondern von

lischen bedingt durch das Ansteigen des MgO-Gehaltes. Es liegt nahe, zu vermuten, daß die Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft und Rückbildung von MgCO₃ die Ursache dafür sei.

Ein Überschuß an Kalk verhindert den Anstieg der MgO-Kurve länger, zuletzt erreicht dieselbe aber trotzdem nahezu denselben Wert als ohne Kalküberschuß.

Bei dem MgO-ärmeren Wasser B ist die Zunahme natürlich durch den ursprünglichen MgO-Gehalt begrenzt; derselbe wird niemals wieder voll erreicht werden.

Durch den Kalkzusatz, der in Form von Kalkwasser erfolgt, wird das Rohwasser übrigens noch



der Zusammensetzung des Wassers und dem Überschuß an Ca(OH)₂ abhängig.

Verlauf der Magnesiakurven.

Die Magnesiakurven werden ganz allgemein um so tiefer herabgedrückt, je höher der Kalküberschuß steigt. Bei dem MgO-reicherem Wasser A wird die Zunahme der Härte mit der Zeit im wesent-

ersten Tropfen weglaufen, fängt 100 ccm auf und titriert diese in der bei Bestimmung der Alkalität beschriebenen Weise mit $1/10$ -n. Säure zurück. Die Titration nimmt man am besten in einer Platinenschale vor, die zur Abhaltung der Schwefelsäure aus dem Leuchtgas in einem großen mit rundem Ausschnitt versehenen Stück Asbestpappe steht. Da die ganze Operation eine Differenzmethode ist, muß man allerdings sehr sorgfältig arbeiten und insbesondere auch darauf achten, daß die Tempera-

etwas verdünnt. Diese Verdünnung kommt insbesondere beim MgO-Gehalt zum Ausdruck, weil das zugesetzte Kalkwasser MgO-frei oder MgO-arm sein wird, da auch, wenn Rohwasser zu seiner Bereitung benutzt wird, der MgO-Gehalt durch den Kalküberschuß sehr vermindert sein wird.

Interessant ist der Umstand, daß die MgO-Härte ganz plötzlich herabfällt, schon nach einer

turen der gemessenen Flüssigkeitsmengen nicht wesentlich schwanken.

Daß die Fällung nicht absolut vollständig ist, muß natürlich zugegeben werden. Unter den gegebenen Umständen werden die hierdurch entstehenden Fehler aber anscheinend durch andere kompensiert, wobei noch zu bedenken ist, daß ja auch die gewichtsanalytischen Methoden nicht fehlerfrei sind (Löslichkeit von Calciumoxalat, Ammoniummagnesiumphosphat usw.).

halben Stunde ist sie weitgehend vermindert. Während bei dem an MgO reicherem Wasser A dieses die spätere Erhöhung der Gesamthärte bedingt, übernimmt bei dem MgO ärmeren Wasser B der Kalk diese Rolle.

Der augenscheinliche Unterschied in dem anfänglichen Verhalten der Kalk- und Magnesiakurve findet seine Erklärung darin, daß das Calciumcarbonat als krystallinischer Körper Übersättigungsscheinungen zeigt, während das wohl amorphe Magnesiumhydroxyd dies nicht tut.

Der wesentlich andere Verlauf der Kalkkurven

bei Anwendung eines Kalküberschusses bedarf keiner weiteren Erklärung.

Der Zeitpunkt, nach dem durch Kohlensäureaufnahme wieder ein Aufsteigen der Gesamthärte erfolgt, wird natürlich sehr verschieden sein, je nach dem Kohlensäuregehalt der umgebenden Luft und den Dimensionen des Reinwasserbassin usw.

Ganz anders liegen die Verhältnisse beim Kalk. Dessen Kurven lassen sich auch im Anfang trotz relativ steilen Abfalls gut verfolgen, später sinken sie langsamer bis zu einem Minimum.

II. Ausreinigung bei höheren Temperaturen.

Versuchsreihe	Wasser	Ausr.-Temp.	Zeit der Ausreinig.	Zugegeb.	CaO-Härte	MgO-Härte	Härte ber. aus der Analyse	Härte titr. nach Legler
B ₄	B	30°	1/2 St.	Kein Überschuß	—	—	—	4,77°
B ₅	B	70°	1/2 St.	Kein Überschuß	1,34°	2,16°	3,50°	3,50°

Diese Versuche bestätigen natürlich die schon alte Erfahrung, daß die Warmausreinigung viel vollkommener ist als die Kaltausreinigung. Schon bei 30° wird in einer halben Stunde etwa dieselbe Tiefe stand der Härte erreicht, als bei der Kaltausreinigung in 10 Stunden. Die bei 70° nach einer halben Stunde verbleibende Härte ist geringer, als das bei der Ausreinigung bei gewöhnlicher Temperatur überhaupt erreichte Minimum. An diesem Umstande hat augenscheinlich ausschließlich der Kalk den Hauptanteil, welcher in einer halben Stunde tiefer sinkt, als bei der Ausreinigung bei gewöhnlicher Temperatur nach 30 Stunden.

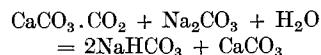
Das Verhalten der Magnesia ist hingegen nicht wesentlich abhängig von der Ausreinigungstemperatur. Der Magnesiagehalt fällt nach einer halben Stunde bei 18° etwa eben so tief als bei 70°.

Dieser Umstand erscheint besonders in den Fällen bedeutungsvoll, in denen die Ausreinigung hauptsächlich vorgenommen wird, um der durch die Gegenwart von Magnesiumsalzen bedingten Gefahr der Anrostung des Kessels zu begegnen. Wenn auch an und für sich ein ausgereinigtes Wasser selbst bei erheblichem Magnesiagehalte keine Korrosionsgefahr für die Kesselbleche bedingt, sobald die Mg-Ionen durch CO₃- oder OH-Ionen gesättigt sind, so wird man doch auch in solchen Fällen gern die Magnesia möglichst vollständig beseitigen, damit nicht später bei unvollständiger Ausreinigung etwa durch eine Umsetzung mit Kalksalzen doch Magnesiumchlorid bzw. -nitrat in dem Kessel entstehen könnte.

Die Gefahr des Anrostens der Bleche wird bekanntlich auch aufgehoben, wenn man das Kesselwasser nur durch Soda dauernd schwach alkalisch hält. Es ist kein Zweifel, daß hiermit bei sorgfältiger Kontrolle und nicht zu harten Wässern vorzügliche Resultate erreicht werden können. Die Kesselsteinbildung wird wesentlich herabgesetzt, da ein Ausfallen und Zusammenbacken des Gipes vermieden wird.

Da die Fällung mit Soda allein eine wesentlich

einfachere Apparatur (Wegfall der Kalkwassersättiger) erfordert, so ist versucht worden, auch eine rationelle Reinigung hierauf zu gründen, indem man gleichzeitig eine Fällung der Bicarbonate des Kalkes durch Soda nach der Formel :



erreichen wollte. Es ist ohne weiteres klar, daß in diesem Falle zum mindesten ein der Carbonathärte entsprechender Überschuß an Soda erforderlich ist. Dieser Sodaüberschuß würde natürlich alsbald im Kessel wachsen und zu erheblichen Mißständen führen. Um diese zu vermeiden, hat man versucht, das im Kessel aus dem NaHCO₃ gebildete Na₂CO₃ wieder dem Reinigungsprozeß zuzuführen, indem man einen Teil des Kesselwassers dauernd wieder in den Reiniger zurücklaufen läßt (sogen. Regeneriererverfahren). Es ist nicht zu bezweifeln, daß dieses Verfahren bei Wässern, die ihre Härte im wesentlichen dem Gipse oder anderen Nichtcarbonaten des Kalkes verdanken, zu guten Resultaten führen kann. Bei magnesiareichen Wässern ist diese Ausreinigungsmethode natürlich an und für sich ausgeschlossen, aber auch bei zwar magnesiarenigen, jedoch carbonatreichen Wässern gibt sie nur bei sehr erheblichen Sodaüberschüssen ein genügend enthartetes Wasser, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht:

B₆. Wasser B ausgereinigt mit der der Gesamthärte entsprechenden Sodamenge eine halbe Stunde bei 70°.

Resultat:

Alkalität entspr.	94,05 mg CO ₂	= 11,97°	Härte
CaO	10,0 „	= 1,0°	„
MgO	20,1 „	= 2,8°	„
Gesamthärte ber. aus d. Analyse		3,8°	
Härte titr. nach Legler . . .		3,7°	
Alkalitätsüberschuß entspr.		8,2°	

B₇. Wasser B ausgereinigt mit der der Gesamthärte entsprechenden Sodamenge + 25% Überschuß eine halbe Stunde bei 70°.

Result:

Härte titr. nach Legler . . . 2,9°

B₈. Wasser B ausgereinigt mit der der Gesamt-härte entsprechenden Soda menge eine halbe Stunde bei 30°.

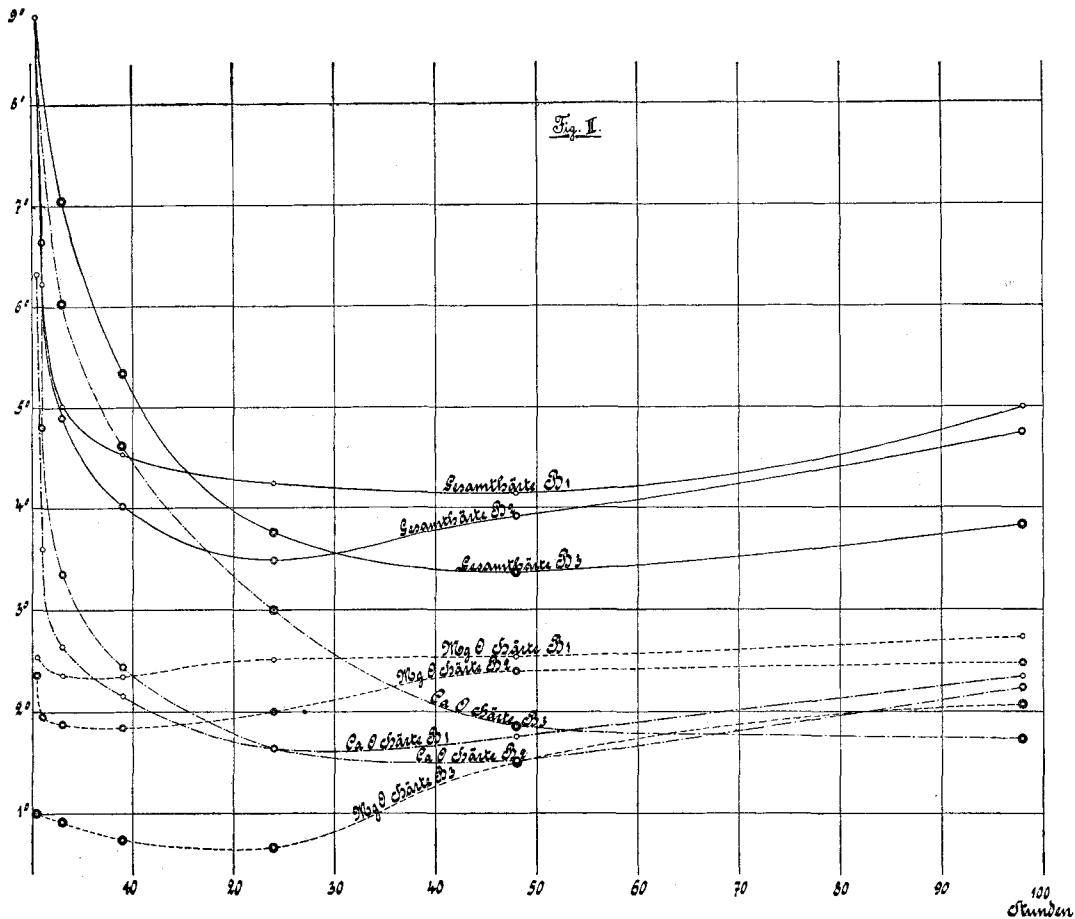
Resultat:

Härte titr. nach Legler . . . 4,3°

Es ist ohne weiteres klar, daß bei diesem Reinigungsverfahren der Dampf bei carbonatreichen Wässern erhebliche Mengen von Kohlensäure enthalten wird, die aus dem Bicarbonat entstanden

zeichneten Laboratorium ausgeführt wurde, und bei der sich im Kesselwasser neben einer Carbonatalkalität entsprechend 280° Härte (!) eine Ätzalkalität entsprechend 291° (!) Härte vorfand. Berechnet auf Soda und Ätznatron würde dies einem Gehalt von 5,30 kg Soda und 4,16 kg Ätznatron (NaOH) pro cbm bedeuten. Hierbei ist noch zu beachten, daß der fragliche Kessel mit der oben erwähnten Regenerierleitung ausgerüstet war, und sein Speisewasser ausschließlich mit Soda gereinigt wurde.

Unter solchen Umständen kann man Resultate erhalten, die für den ersten Augenblick unbegreiflich



sind. Dieser Prozeß ist aber mit der Bildung von normalem Carbonat noch nicht beendet.⁴ Aus den Versuchen von K ü s t e r und G r ü t e r s (Berl. Berichte **36**, 748 [1903]; Chem. Zentralbl. 1903, I, 809) ist bekannt, daß Sodalauge beim Durchstreichen indifferenter Gase Kohlensäure unter Bildung von Ätznatron verliert. Auch B r a n d (Z. ges. Brauwesen **27**, 456; Chem. Zentralbl. 1904, II, 1860) fand, daß sodahaltige Wässer Ätznatron bilden. Ähnliche Ergebnisse erhielt auch F r i s c h e r (Chem.-Ztg. **30**, 125; Chem. Zentralbl. 1906, I, 975), welcher bei Gegenwart von Magnesia eine Umwandlung von Soda in Ätznatron beobachtete. Nach ihm wirkt trotz des Ätznatrongehaltes sogar die Kohlensäure in *statu nascendi* korrodierend auf die Kesselwandung ein.

Wie erheblich die Hydroxydbildung sein kann, geht aus einer Untersuchung hervor, die im unter-

erscheinen: Ein kombinierter Kessel wurde gespeist mit Wasser B, welches ausschließlich mit Soda gereinigt war. Eine aus dem Unterkessel entnommene Wasserprobe ergab:

Alkalität entsprechend 8,25° Härte
 noch vorhandene Härte titr. nach
 L e g l e r 11,20° „,
 Alkalitätsüberschuß bis 2,95° „,

Reaktionen:

Nach Chlorbariumzusatz durch Phenolphthalein starke Rötung. Kalkwasser in der Kälte und in der Siedehitze keine erhebliche Fällung. Sodalösung in der Wärme Niederschlag. Kalk in erheblichen Mengen vorhanden.

Aus diesem Befunde ist zu schließen, daß gleichzeitig Ca-Ionen und OH-Ionen vorhanden waren. Es lag also dasselbe Bild vor, als wenn

Calciumhydroxyd in Wasser gelöst worden wäre, obwohl ja gar kein Ätzkalk zur Anwendung gelangt war. Bei diesem Ergebnis erscheint besonders die praktisch völlige Abwesenheit von Soda auffallend. Unter Beachtung der Begleitumstände wird dieses Ergebnis jedoch begreiflich: Dem zuerst mit ungereinigtem Wasser gefüllten Unterkessel war hierdurch Gips usw. zugeführt worden. Aus der bei der Reinigung zugegebenen überschüssigen Soda war im Oberkessel teilweise Äztnatron gebildet worden. Dieses war in den Unterkessel geflossen und war, während die Soda zur Kalkabscheidung in Form von Calciumcarbonat Anlaß gegeben hatte, allein übrig geblieben; da Äztnatron Gipswasser nicht fällt, so macht ein äquivalentes Gemisch von Äztnatron und Gips analytisch denselben Eindruck wie ein mit Na_2SO_4 versetztes Kalkwasser.

Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, daß der Entnahme einer einwandfreien Kesselwasserprobe oft unüberwindliche Schwierigkeiten entgegenstehen, weil man Veränderungen der Lösungsverhältnisse, die durch den erheblichen Temperaturabfall (180° bei 10 Atm. auf 100°) hervorgerufen werden, nicht verhindern kann. Hierdurch können sich sowohl aus den meist vorhandenen Trübungen des Kesselwassers Substanzen lösen, als auch andere sich abscheiden, und es schützt hiergegen natürlich auch eine sofortige Filtration in siedend heißem Zustande nicht.

Dresden, November 1906.

Chem. Lab. Dr. H. Thiele.

Verbesserungen in der Kunstseideherstellung und der heutige Stand dieser Industrie.

Von W. P. DREAPER.

Die in Gestalt eines Vortrages zusammengefaßten Mitteilungen lenken zunächst die Aufmerksamkeit auf die Tatsache, daß die neu entstandene Industrie bei der großen Aufmerksamkeit, die man ihr in Deutschland, Frankreich und Belgien schenkt, in England verhältnismäßig wenig Beachtung findet, obwohl die Gesamtproduktion des neuen Materials in der Stärke von 110 Den. heute bereits auf über 8000 kg pro Tag geschätzt wird. Die französische Chardonnetgesellschaft wies im vorletzten Jahre einen Gewinn auf von 3 213 816 Frs. und für 1904 4 401 410 Frs. bei einem Aktienkapital von 2 000 000 Frs. aus. Sie zahlte 50% Dividende, doch stellen diese nur etwa ein Drittel des wirklichen Gewinnes dar. Die das Kupferoxydverfahren ausnutzenden Vereinigten Glanzstofffabriken Elberfeld arbeiten mit einem Kapital von 125 000 Pfd. Sterl. (2 500 000 M) und machten im letzten Jahre einen Reingewinn von 2 000 000 M. Der Reservefond betrug 1 800 000 M. Die Vereinigten Kunstseidefabriken Frankfurt a. M., deren Direktor, Dr. L e h n e r, das Nitrocelluloseverfahren ausgearbeitet hat, machten 1905 einen Profit von 2 400 000 Mark bei einem Aktienkapital von 3 500 000 M. Die Belgische Chardonnetgesellschaft arbeitet mit

einem Aktienkapital von 1 080 000 M und profitierte 1905 1 600 000 M. Diese Zahlen illustrieren genügend die Wichtigkeit der jungen Industrie. Unter diesen Umständen ist es von Interesse, das Verhältnis der Kunstseide zur natürlichen Seide zu beleuchten. Die Produktion an Rohseide in der ganzen Welt betrug 1904 21 145 000 kg, die Produktion der Kunstseide für 1906 wird auf 2 400 000 Kilogramm geschätzt. Italien produzierte 1904 5 900 000 kg Seide, Frankreich 624 000 kg, so daß also die Fabrikation der Kunstseide die Rohseidefabrikation von Frankreich etwa viermal übertrifft und nahezu die Hälfte der von Italien beträgt. Wenn auch die Eigenschaften der künstlichen Fäden nicht in jeder Beziehung genügen, so gibt es doch eine ganze Reihe von Fabrikationen, für welche sie vollständig ausreichen. Die Festigkeit der rohen Nitrokunstseide beträgt beispielsweise 150 g, sie sinkt nach der Denitrierung auf 110 g und beim Befeuchten auf 25 g. Natürliche Seide in derselben Fadenstärke zeigt 300 g (nach B e r n a r d). Der Verlust an Festigkeit wird auf die Anwesenheit von Oxyzellulose geschoben, die sich bei der Denitrierung bildet, jedoch bleibt daran zu erinnern, daß eine ähnliche Verminderung eintritt, wenn man die nitrierten Fäden anfeuchtet. Hier beobachtet man einen Verlust von etwa 60%, der auf die Bildung von Hydraten zurückzuführen ist. Von der Zeit, wo Chardonnet zuerst das Produkt aussstellte (1889), bis zum Jahre 1903 wurde eine permanente Steigerung in dem Handelswert des Produktes beobachtet. Im letztgenannten Jahre kostete die Kunstseide 40 Frs. pro Kilo. In England hatte die Fabrikation keinen besonderen Erfolg, und zwar ist dies auf mancherlei Gründe zurückzuführen. In jenen ersten Tagen waren die Einzelheiten der Herstellung der Lösung und des Spinnprozesses sehr wenig bekannt. Solange diese Schwierigkeiten nicht beseitigt waren, machte die Gesellschaft in Frankreich wenig von sich hören. Nitrocellulose, Alkohol, Äther und Aceton werden stets in großem Maße hergestellt und verbraucht. Heute wird von der Nitrocellulosesseide das Quantum von 3—4000 kg pro Tag fabriziert, und zwar in Frankreich, Belgien und Deutschland. Unter den neueren Verfahren hat der Cuprammoniumprozeß den größten Erfolg, der in großem Maßstabe in der Fabrik der Elberfelder Gesellschaft und in Buys singlien in Belgien ausgeführt wird. In der erstgenannten Fabrik waren etwa 3000 Arbeiter beschäftigt und die durchschnittliche Tagesproduktion beträgt etwa 3000 kg an Kunstseide von 110 Den. Zur Viscoseseide übergehend, bemerkt der Verf., daß zurzeit Fäden von 110—130 Den. gesponnen werden, gegenüber solchen von 160—220 Den. vor zwei Jahren. Die einzelnen Fasern sollen 5—8 Den. haben, während die Rohseide 2,75 Den. aufweist. Da die abgekochte Seide etwa 2,0 Den. besitzt, ergibt es sich, daß dieses Gespinst das drei- bis vierfache Gewicht der abgekochten Seide besitzt, die sie ersetzen soll. Die ersten Patente stammen aus dem Jahre 1892 und beziehen sich auf die Viscoselösung. An Fällungsmittel dient Chlorammonium oder Ammoniumsulfat. Der Faden wird dann durch eine Lösung von Eisenvitriol gewunden, ferner auf einem Haspel aufgewickelt, wie es beim Spinnen von Asbestfäden üblich ist. Es folgt eine Reihe von ver-