

durch Lagern trocknen lassen kann, bevor man sie verwendet, was unter Umständen eine größere Haltbarkeit des Futters bedingt, andererseits den Nachteil, daß man mehr Arbeitslohn darauf verwendet, als auf ein Futter, welches direkt gestampft wird.

Was die Reparaturkosten betrifft, so ist die Auskleidung der Öfen mit Beton außerordentlich billig, und man verausgabt in allen Fällen nur den Arbeitslohn, denn der Beton besteht aus reinem Zement und wird wiedergewonnen, ein Materialverlust, der bei der Schamotteausfütterung sehr groß ist, findet also hier nicht statt. Dementsprechend kostet der laufende Meter Beton im Rotierofen 12—14 M., während die Schamotteausfütterung per laufenden Meter ca. 230 M. kostet.

Nehme ich zum Vergleich des Betonfutters mit dem Schamottefutter an, daß letzteres dieselbe Haltbarkeit in der Sinterzone habe, wie das Betonfutter, nämlich mindestens 3 Monate, so müßte in 1 Jahre die Sinterzone in beiden Fällen viermal erneuert werden; nehme ich ferner an, daß jedesmal nur 5 m erneuert werden müssen, so stellen sich die Reparaturkosten des Schamottefutters auf

$$\begin{array}{rcl} 230 \times 4 \times 5 & = & 4600 \text{ M} \\ \text{des Betonfutters dagegen auf } 14 \times 4 \times 5 & = & 280 \text{ M} \\ \text{so daß eine Ersparnis von} & & \underline{4320 \text{ M}} \end{array}$$

pro Rotierofen in einem Jahre erzielt werden würde. In Wirklichkeit jedoch ist die Ersparnis eine wesentlich größere, da, wie früher erwähnt, die Haltbarkeit des Schamottefutters eine geringere ist, als die des Betonfutters, insofern das Schamottefutter im Laufe eines Jahres häufiger repariert werden muß. Und ferner, weil die Erneuerung des Ofenfutters — des Schamottefutters sowohl als des Betonfutters — oft in 10 m Länge vorgenommen werden muß.

Bezüglich der Reparaturkosten des feuerfesten Futters der Dietzschoßen und der Schneideröfen seien hier ebenfalls einige Zahlen aus meiner Praxis mitgeteilt.

Die Reparatur des Schamottefutters im Dietzschofen kostet 5 Pf und im Schneiderofen 2,5 Pf pr. Faß Zement à 170 kg.

Die Reparatur des Betonfutters dagegen beträgt im Dietzschofen 0,7 Pf. und im Schneiderofen 0,8 Pf pr. 1 Faß Zement à 170 kg.

Die Herstellung eines Ofenfutters aus Beton ist, wie aus dem oben Mitgeteilten ersichtlich, außerordentlich einfach; jede Zementfabrik kann hierzu ihren eigenen Zement und ihren eigenen Klinker verwenden, vorausgesetzt natürlich, daß diese Materialien im Feuer vollkommen volumbeständig sind. Hiervon kann man sich, wie eingangs geschildert, durch einen kleinen Versuch mittels eines Probekörperns leicht überzeugen, bevor man mit dem Betonieren eines Ofens beginnt.

Die Erfahrungen, welche in bezug auf den Klinkerbeton als Rotierofenfutter gesammelt wurden, sind vielseitig, und schon im Jahre 1906 erklärte Herr Ing. F. C. W. Tamm - Hamburg in seinem interessanten Vortrage über die Drehrohrofen in der Berliner Versammlung des Vereins deutscher Portlandzementfabrikanten, daß der Zementbeton sich gut bewährt und von dem Gegenteil nur in solchen Fällen gesprochen werden könne, wo die Zubereitung nicht richtig vorgenommen wurde.

Für die günstige Beurteilung des Betons spricht ganz besonders der Umstand, daß bereits 26 Zementfabriken das Verfahren erworben haben.

Das vorstehend geschilderte Verfahren ist in Deutschland und anderen Industriestaaten durch Patente geschützt.

Gmunden (Oberösterreich) im Juni 1910.

## Über einige Versuche mit den schwarzen Rundfiltern Nr. 551.

(Mitteilungen aus der agrikulturchemischen Versuchsstation Keszthely ([Ungarn].)

Von Dr. RICHARD WINDISCH.

(Eingeg. den 8.6. 1910.)

Die analytischen Filter und die verschiedenen Filtrierpapierfabrikate, welche die Firma Schleicher und Schüll erzeugt und in den Handel bringt, sind den Fachgenossen wohlbekannt. Die letzte Neuheit, welche die genannte Firma erzeugt, sind die Rundfilter Nr. 551 aus tief schwarzem Filtrierpapier, D. R. P. 190 145. D. R. G. M. 314 123. Diese neuen Filter, welche durch die Firma seit März 1908 dargestellt werden, dürften nach Angabe des ihnen beigegebenen kurzen Prospektes „dem Analytiker in solchen Fällen ein willkommenes Hilfsmittel sein, wo es sich um das Erkennen und Abfiltrieren hellfarbiger Niederschläge handelt. Auf diesem schwarzen Papiere sind die geringsten Spuren eines hellen Niederschlages leicht zu erkennen, und ist infolgedessen das vollkommene Ablösen eines solchen nicht nur weit sicherer, sondern auch mit geringerer Menge Lösungsmittel zu bewirken. Gegen Wasser, Alkohol, Äther, verdünnte Säuren und Alkalien sind die schwarzen Filter unempfindlich.“

Diese Filter sind in Paketen zu je einhundert Stück in folgenden Größen erhältlich: Durchmesser 5,5, 7, 8, 11, 12,5, 15, 18,5 cm. Im Mai 1908 ließ ich durch die Firma Erdély & Szabó, Budapest, verschiedene Größen dieser Filter kommen. Da ich, außer dem oben genannten kurzen Prospekt, in der mir zur Verfügung stehenden Fachliteratur über deren Verwendbarkeit gar keine Angaben habe, deren Anwendung mir aber in gewissen Fällen praktisch erschien, stellte ich mit denselben einige orientierende und vergleichende Versuche an. Über die Resultate dieser Versuche soll in folgendem berichtet werden. Der erste Versuch sollte nur zur Orientierung dienen. Bei diesem wurden die kleinsten — Durchmesser 5,5 cm — schwarzen Filter, Nr. 551, mit den Filtern derselben Größe, Nr. 589, Schwarzband, verglichen. Letztere erzeugt dieselbe Firma.

Nach folgender Methode wurden mit je 200 ccm Wasser nachstehende Resultate erhalten:

200 ccm Wasser wurden mit Salzsäure schwach angeäuert und beiläufig auf ein Drittel eingedunstet. Der Rückstand wurde mit Chlorammoniumlösung versetzt, mit Ammoniak alkalisch gemacht, und bei Siedehitze wurde mit Ammoniumoxalatlösung auf Kalk geprüft. Nach 24 Stunden wurde der Niederschlag abfiltriert, mit heißem Wasser

ausgewaschen und in einem Platintiegel das Filter verbrannt. Der weiße Rückstand wurde auf dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz erhitzt und gewogen.

Bei keiner der angeführten Bestimmungen wurde die Filterasche abgezogen.

- a) 24,80 mg Calciumoxyd } weiße Filter  
b) 27,40 „ Calciumoxyd } 5,5 cm, Nr. 589.

Das Wasser enthält pro Liter im Mittel:  
**130,5 mg CaO.**

- a) 25,70 mg Calciumoxyd } schwarze Filter,  
b) 26,10 mg Calciumoxyd } 5,5 cm, Nr. 551.

Das Wasser enthält pro Liter im Mittel:  
**129,5 mg CaO.**

- a) 31,30 mg  $Mg_2P_2O_7$ , } weiße Filter,  
b) 31,90 mg  $Mg_2P_2O_7$ , } 5,5 cm Nr. 589.

Das Wasser enthält pro Liter im Mittel:  
**56,91 mg MgO.**

- a) 32,30 mg  $Mg_2P_2O_7$ , } schwarze Filter  
b) 31,30 mg  $Mg_2P_2O_7$ , } 5,5 cm, Nr. 551.

Das Wasser enthält pro Liter im Mittel:  
**57,27 mg MgO.**

Auf der Umhüllung der mir gelieferten schwarzen Filter fehlte die Angabe des mittleren Aschengehaltes. Ich führte daher auch Aschenbestimmungen derselben aus. Je 5 Stück schwarze Filter, Durchmesser 5,5 cm gaben: a) 6,6 mg, b) 5,8 mg Asche. Daraus berechnet sich der mittlere Aschengehalt eines Filters zu **1,24 mg**. Je 5 Stück schwarze Filter, Durchmesser 9 cm, gaben: a. 14,80 mg, b) 15,5 mg Asche. Daraus berechnet sich der mittlere Aschengehalt eines Filters zu **3,03 mg**. Der Aschengehalt der Filter Nr. 589, Schwarzband, beträgt nach Dr. N. Caspary im Mittel: 0,04 mg, Durchmesser 5,5 cm, 0,11 mg, Durchmesser 9 cm. Der mittlere Aschengehalt dieser Filter wurde hier auch bestimmt. Je 10 Stück Filter Nr. 589, Schwarzband, Durchmesser 5,5 cm gaben: a) 0,7 mg, b) 0,1 mg Asche. Daraus berechnet sich der mittlere Aschengehalt eines Filters zu **0,04 mg**. Je 10 Stück Filter, Nr. 589, Schwarzband, Durchmesser 9 cm gaben: a) 0,3 mg, b) 1,2 mg Asche. Daraus berechnet sich der mittlere Aschengehalt eines Filters zu **0,075 mg**.

Die bei den Aschenbestimmungen erhaltenen Rückstände wurden in verd. Salzsäure gelöst und zur Bestimmung des Eisen- und Kalkgehaltes benutzt. Das mit Salpetersäure oxydierte Eisen wurde mit Rhodankaliumlösung, der Kalk mit Ammoniumoxalatlösung nachgewiesen. Die Asche beider Filtersorten enthält sowohl Eisen als auch Kalk.

Die anderen vergleichenden Versuche wurden mit Phosphorsäurebestimmungen ausgeführt. In verschiedenen Superphosphatproben bestimmte ich den Gehalt der wasserlöslichen Phosphorsäure. In verschiedenen Thomasmehlproben sowohl den Gehalt an Gesamt- als auch an citronensäurelöslicher Phosphorsäure. Zur Anwendung gelangte die amtlich vorgeschriebene Methode. Von der Lösung einer jeden Probe wurden zwei gleiche Teile abgemessen und aus diesen die Phosphorsäure quantitativ gefällt. Der eine Niederschlag wurde auf einem schwarzen Filter, Nr. 551, Durchmesser 9 cm, ge-

sammelt, der andere auf einem weißen, gerade so großen Filter, Nr. 589, Schwarzband. Diese Filter verwenden wir hier gewöhnlich bei quantitativen Phosphorsäurebestimmungen. Die weitere Behandlung der Niederschläge war dieselbe und übliche.

Auf diese Weise bestimmte ich in 10 Superphosphatproben die Menge der wasserlöslichen — in 6 Thomasschlackenproben die Mengen der Gesamt- und citronensäurelöslichen — in einem Knochenmehle die Menge der Gesamtphosphorsäure. Die zu den Bestimmungen verwendeten Lösungen enthielten je 1 g Superphosphat bzw. Thomasmehl. Bei Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure enthielt die zur Bestimmung verwendete Lösung 0,5 g Thomasmehl.

Sämtliche Bestimmungen wurden unter den praktischen Umständen entsprechenden Bedingungen ausgeführt.

Die erhaltenen Resultate sind übersichtlich in beigegebener Tabelle zusammengestellt. Die in der Zahlenkolumne nebeneinander gestellten Zahlen drücken den Phosphorsäuregehalt —  $P_2O_5$  — der einzelnen Proben, bei Anwendung des einen oder des anderen Filters, aus. In der dritten Kolumne sind die Differenzen der einzelnen Parallelbestimmungen angeführt.

Es wurde bereits erwähnt, daß die schwarzen Filter im Mittel mehr Asche enthalten wie die weißen derselben Größe. Es war daher zu erwarten, daß die mittels Hilfe der schwarzen Filter erhaltenen Werte alle ohne Ausnahme höher sein werden. Diesen Erwartungen entsprechen die gefundenen Werte nicht. Superphosphatproben wurden 10 untersucht. Die Parallelbestimmungen stimmen in einem Falle bis auf die zweite Dezimale, und nur bei 6 Proben geben die schwarzen Filter einen höheren Phosphorsäuregehalt. Bei den 6 Thomasmehlen gaben bei Bestimmung der Gesamtphosphorsäure nur bei einem Muster — bei Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure nur bei drei Proben die schwarzen Filter einen höheren Wert.

In der erwähnten Tabelle sind nicht nur die Differenzen zwischen den Parallelbestimmungen angeführt, sondern auch die höchste und geringste Differenz und deren Mittel.

Bei Bestimmung der wasserlöslichen und Gesamtphosphorsäure war die höchste Differenz zwischen den Parallelbestimmungen 0,16% resp. 0,11%, die geringste 0,03% resp. 0,01%. Das Mittel sämtlicher Differenzen beträgt **0,087%** bzw. **0,06%**. Bei Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure war die höchste Differenz zwischen Parallelbestimmungen 0,24%, die geringste 0,02%, das Mittel 0,13%.

Sämtliche Mittelwerte sind daher: 0,087%, 0,06% und 0,13%, der Mittelwert dieser beträgt **0,092%**.

Nach den oben erwähnten Versuchen können die schwarzen Filter, Nr. 551, zur Bestimmung von Kalk, Magnesia und Phosphorsäure als gerade so geeignet bezeichnet werden, wie diejenigen Nr. 589, Schwarzband, derselben Firma. Sowohl die weiß- als auch die gelbgefärbten Niederschläge können sehr leicht vollkommen in die Spalte des Filters gespült werden, da die geringsten Spuren auf dem schwarzen Hintergrunde leicht erkennbar sind.

Daß die schwarze Farbe der Filter verd. Säuren und Alkalien widersteht und durch diese nicht verändert wird, konnte ich bei obigen Versuchen auch beobachten. Ja, selbst die eine kurze Zeitlang währende Einwirkung — Filtration — einer 25%igen Salzsäure und 25%igen Ammoniaklösung war auf die Farbe der Filter ohne Einfluß.

Auch die Filtrationsgeschwindigkeit der schwarzen Filter wurde bestimmt und mit der der Filter Nr. 589, Schwarzbändern, verglichen. In einem kleinen langgestielten analytischen Trichter wurde ein Rundfilter, Nr. 589 — Durchmesser 9 cm — gegeben, mit destilliertem Wasser benetzt und genau an die Wandung des Trichters angepaßt. 500 ccm kaltes destilliertes Wasser brauchten zum Durchfluß — 4 Bestimmungen mit demselben Filter nacheinander ausgeführt — 5'52<sup>1</sup>/<sub>2</sub>', 6'51<sup>4</sup>/<sub>5</sub>', 7'17<sup>1</sup>/<sub>5</sub>', 7'35" im Mittel = 6 Minuten 54 Sekunden. Derselbe Versuch wurde auf ganz dieselbe Weise mit einem schwarzen Filter in demselben Trichter wiederholt. 500 ccm kaltes destilliertes Wasser benötigten zum vollkommenen Durchfluß: 5'50", 6'18<sup>3</sup>/<sub>5</sub>", 6'43<sup>3</sup>/<sub>5</sub>", 7'11<sup>1</sup>/<sub>5</sub>" im Mittel = 6 Minuten 30 Sekunden.

Die Filtrationsgeschwindigkeit der beiden Filter ist daher beinahe vollkommen gleich.

Filter			Filter		
9 cm schwarz Nr. 551.	9 cm weiß Nr. 589.	Diffe- renz	9 cm schwarz Nr. 551.	9 cm weiß Nr. 589.	Diffe- renz
%	%		%	%	
15,77	15,63	0,14	—	—	—
15,84	15,84	—	—	—	—
15,65	15,58	0,07	14,80	14,68	0,12
15,48	15,56	0,08	15,81	15,79	0,02
15,14	15,10	0,04	15,65	15,89	0,24
17,21	17,37	0,16	15,12	15,06	0,06
16,07	16,04	0,03	15,33	15,56	0,23
16,27	16,22	0,05	15,70	15,81	0,11
16,13	16,22	0,09	Höchste Differ.	0,24	
17,73	17,60	0,13	Ger. Differenz	0,02	
Höchste Differ.	0,16		Mittel . . .	<b>0,13</b>	
Ger. Differenz	0,03		Knochen- mehl	31,36	31,41
Mittel . . .	<b>0,087</b>				0,05
17,01	17,05	0,04			
16,66	16,58	0,08			
16,82	16,92	0,10			
*18,91	*18,93	0,02			
*18,51	*18,62	0,11			
19,24	19,25	0,01			
Höchste Differ.	0,11				
Ger. Differenz	0,01				
Mittel . . .	<b>0,06</b>				

Gesamtphosphorsäure  
in Thiomannitell

\* Filtration mit doppelten Filtern.

[A. 129.]

## Über die Enthärtung des Wassers.

(Mitteilung aus dem staatlichen Hygienischen Institut Hamburg [Direktor Professor Dr. Dunbar; Abteilungs-vorsteher Professor Dr. Kister].)

Von Dr. H. NOLL.

Die Enthärtung des Wassers ist in letzter Zeit des öfteren besprochen worden. Ein sehr beachtens-

wertes Verfahren, welches kürzlich von P. Dra w e<sup>1</sup>) in Vorschlag gebracht worden ist, möchte ich in einigen Punkten nicht unbesprochen lassen. Der Gang, den Dra w e empfiehlt, lautet folgendermaßen: „200 ccm kaltes Rohwasser werden mit 50 ccm gesättigtem Kalkwasser, dessen Gehalt bei jeder Versuchreihe auf das genaueste bestimmt werden muß, in einen 250 ccm Meßkolben gebracht und diese Mischung auf dem Drahtnetze nahe zum Sieden erhitzt. Nach dem Wiedererkalten und dem meist erforderlichen Auffüllen zur Marke (da nichts verdampft ist), wird der Kolbeninhalt durch ein Faltenfilter gegossen. 200 ccm des Filtrates werden in einer Porzellanschale mit  $1/10$ -n. Salzsäure und Methyloange genau neutralisiert. Hierzu seien b ccm erforderlich; a ccm  $1/10$ -n. CaO seien in 50 ccm des angewandten Kalkwassers enthalten.

Zu der in der Porzellanschale befindlichen soeben neutralisierten Lösung gibt man 20 ccm  $1/10$ -n. Sodalösung und erhitzt über freier Flamme bis zum beginnenden Sieden. Dadurch wird der an Schwefelsäure, Chlor und Salpetersäure gebundene Kalk gefällt. Diese Kalksalze haben dreifachen Ursprung; sie stammen 1. aus dem ursprünglich im Rohwasser enthaltenen, 2. aus dem überschüssig zugesetzten und durch obige b ccm  $1/10$ -n. Salzsäure neutralisierten Kalkwasser, 3. aus der Umsetzung des Kalkwassers mit den Magnesiumsalzen und freien Mineralsäuren. Diese Überlegung ist für die Ausrechnung erforderlich.

Der Inhalt der Porzellanschale wird alsdann quantitativ samt dem Niederschlage in einen sauberen 250 ccm-Meßkolben gespült, abgekühlt, zur Marke aufgefüllt, durchgeschüttelt und durch ein Faltenfilter gegossen. Vom Filtrat, das genügend Methyloange enthält, werden 200 ccm abgemessen und der Überschuß an Soda durch  $1/10$ -n. Salzsäure gemessen. Die hierzu verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter sei gleich c.

Unter Berücksichtigung der bei diesem Verfahren eintretenden Umsetzungen durch die Titrationen, sowie der mehrfachen Verdünnungen des Rohwassers berechnet sich aus den Zahlen a, b und c der Verbrauch und demgemäß der Zusatz für 1 cbm Rohwasser zu

$$(4a - 5b) \cdot 3,5 \text{ g CaO und} \\ (20 - b - \frac{5}{4}c) \cdot 33,1 \text{ g Na}_2\text{CO}_3.$$

Aus diesen 100% Chemikalien lassen sich die Mengen der in der Praxis verwandten Stoffe mit geringerem Gehalt leicht berechnen.“

Dra w e bemerkte dann noch, daß die Fällungsmittel stets in genügendem Überschuß zugesetzt werden müßten. Die obigen Mengenverhältnisse sollen für Wasser bis zu 20 deutschen Härteträgen ausreichen. Bei härteren Wässern sollen diese mit destilliertem Wasser im Verhältnis 1 + 1 verdünnt werden.

Bei Wässern mit Alkalicarbonaten, bei denen die Carbonathärte größer ist, als die Gesamthärte, soll sich diese Alkalität bei Bestimmung der Zahl b zeigen, und zwar soll b um die Zahl d zu groß gefunden werden.  $d = (Hc - Hg)^{4/7,2}$ ). Hc bedeutet dabei Carbonathärte und Hg Gesamthärte. In den

<sup>1)</sup> Diese Z. 23, 53 (1910).

<sup>2)</sup> Diese Z. 23, 1262 (1910).