

Zusätze für die Wasserreinigung.

Von Dr. E. E. BASCH.

(Eingeg. d. 29./8. 1910.)

In dieser Z. 23, 52 (1910) hat Dr. P. D r a w e eine von ihm benutzte Methode angegeben, um auf direktem Wege jene Zusatzmengen an Kalk und Soda zu ermitteln, die zur Enthärtung von Wässern notwendig sind. Er behauptet, daß seine unmittelbare Bestimmung genauere Resultate gebe, als die Berechnung aus den Zahlen der Analyse, bei welcher die verschiedenen Nebenbestandteile des Wassers gewöhnlich keine oder ungenügende Beachtung fänden. Auf den letzten Punkt ist inzwischen Dr. F. r. H u n d e s h a g e n auf S. 878 dieser Z. eingegangen, so daß ich darauf verweisen kann. Diese ausführliche Erwiderung anerkennt die theoretische Berechtigung jener Bedenken, die jedoch praktisch nicht ins Gewicht fielen. Sobald ein seltener oder für gewöhnlich nebensächlicher Bestandteil eines analysierten Wassers in beachtenswerter Weise hervortrete, müsse er entsprechend berücksichtigt werden. Daß dies ohne Schwierigkeit geschehen könne, wird an Hand weiterer Ausführungen belegt.

Den beiden genannten Autoren pflichte ich darin bei, daß eine abgekürzte unmittelbare Bestimmung der Enthärtungszusätze für die Praxis von besonderer Bedeutung ist. Eine ausführliche gewichtsanalytische Wasseranalyse ist so zeitraubend, daß sie im Fabriksbetriebe auf die notwendigsten Fälle beschränkt werden muß. Es handelt sich oft nur um eine bloße Kontrolle der Zusätze, während die einzelnen Wasserbestandteile qualitativ bekannt sind, und ihr genauer Betrag gar nicht näher interessiert. Wenn ein Wasserreinigungsapparat ohne Chemikalienverluste arbeitet, dann hängen die Kosten der Enthärtung von der Menge und der jeweiligen Beschaffenheit des zu reinigenden Wassers ab. Der Lieferant der Anlage kann nur versprechen, daß seine Bedienungsanweisungen den sparsamsten Verbrauch ermöglichen. Trotzdem kommt es nicht selten vor, daß der Käufer eines Wasserreinigers auf eine in Zahlen ausgedrückte Garantie des Chemikalienverbrauchs besteht. In solchen und ähnlichen Fällen, ferner für die Kontrolle der Wasseranalyse und ihrer Berechnung ist eine rasche und zugleich genaue Bestimmung der Zusätze von hohem Wert, besonders für den Sodazusatz, der gegenüber dem billigen Kalk vor allem für die Höhe der Reinigungskosten maßgebend ist. Auffälligerweise hat nun D r a w e in dem am Schlusse seines Artikels angegebenen Beispiel den Sodazusatz weit niedriger gefunden, als die Berechnung aus der Analyse ergibt, nämlich 87,72 g gegenüber 106 g. D r a w e ging auf diesen Widerspruch nicht ein, auch nicht in seinem Nachtrag (diese Z. 23, 1263 [1910]), wo er sich auf die Versicherung beschränkte, daß weder ein analytischer, noch Schreib- oder Druckfehler vorliege. Das Wasser hatte laut seinen Angaben folgende Zusammensetzung:

Gesamthärte	10,92° deutsch = 19,5° franz.
Carbonathärte	5,32° „ = 9,5° „
Resthärte	5,6° „ = 10,0° „

Wie ist es möglich, daß dieses Wasser weniger

Soda verlangt als seiner Nichtcarbonathärte (Resthärte) entspricht? Nach den einleitenden Ausführungen mußte man im Gegenteil erwarten, daß die direkt gefundenen Zusatzmengen eher höher ausfallen würden, weil dabei auch alle Nebenbestandteile des Wassers ihre Deckung finden sollten. Als Erklärungsversuch könnte man vielleicht an einen Gehalt des Wassers an natürlicher Soda in Form von Natriumbicarbonat denken. In D r a w e s Formeln wird ja ein solcher nur bei alkalischen Wässern in Abzug gebracht, wo er größer ist als die Nichtcarbonathärte. Dieser Erklärungsversuch wäre jedoch nicht zutreffend. D r a w e bestimmt seine „Resthärte“ als Differenz aus Gesamthärte und dem, was er unter Carbonathärte versteht, und was man allgemein als Carbonatsumme bezeichnen könnte. Wollte man nun zur Erklärung des wider Erwarten niedrig gefundenen Sodazusatzes annehmen, daß die wirkliche Carbonathärte etwas geringer ist als diese Carbonatsumme — infolge Anwesenheit von NaHCO_3 —, so würde dadurch die wirkliche Nichtcarbonathärte um denselben Betrag größer werden und der Sodamangel mithin derselbe bleiben.

Um nun die Richtigkeit der Zusatzmengen zu beweisen, soll man nach D r a w e 1 l Rohwasser mit den ermittelten Mengen von Kalk und Soda auf etwa 70° erwärmen. „Das so gereinigte und filtrierte Wasser besitzt dann meistens eine schwache Sodaalkalität und weniger als 1 deutschen Härtegrad“. In dem schon erwähnten Nachtrag ist dann allerdings eine kleine Einschränkung enthalten, „dagegen räume ich gern ein, daß das enthärtete Wasser zuweilen auch 2 deutsche Härtegrade hat“. In der Tat ist es jedoch schon wegen der Löslichkeit des Calciumcarbonats ganz ausgeschlossen, jene vollkommene Enthärtung zu erzielen, selbst bei Anwendung von verhältnismäßig beträchtlichem Sodaüberschuß. Dr. H. N o l l (diese Z. 23, 1462 [1910]) hat inzwischen Enthärtungsversuche mit Hamburger Leitungswasser veröffentlicht und mit den nach D r a w e s Methode gefundenen Zusätzen gereinigtes Wasser mit folgenden Härtezahlen erhalten:

$\text{CaO} = 25,0 \text{ mg}$, $\text{MgO} = 7,2 \text{ mg}$;

Härte = $4,5 + 1,8 = 6,3^\circ$ franz. = $3,5^\circ$ deutsch.
Selbst durch Erhöhung des Sodazusatzes um fast 50% wurde nur erzielt:

$\text{CaO} = 17,5 \text{ mg}$, $\text{MgO} = 6,3 \text{ mg}$;

Härte = $3,1 + 1,6 = 4,7$ franz. = $2,6^\circ$ deutsch.

Der günstigste Befund wurde erreicht mit demselben praktisch unstatthaft hohen Sodaüberschuß bei gleichzeitiger Verminderung des Kalkzusatzes:

$\text{CaO} = 10,0 \text{ mg}$, $\text{MgO} = 8,2 \text{ mg}$;

Härte = $1,8 + 2,0 = 3,8^\circ$ franz. = $2,1^\circ$ deutsch.

Eine Enthärtung auf 1° deutsch und weniger ist also ganz ausgeschlossen. Dr. E. R i s t e n p a r t (diese Z. 23, 394 [1910]) bucht den konstanten wasserlöslichen Betrag von Calciumcarbonat mit $1,68^\circ$ deutsch = $3,0^\circ$ franz. Er entnahm diese Angabe der großen Publikation von Dr. M a y e r und Dr. E. G. K l e i n e r über die Methoden der Härtebestimmung im Wasser (J. f. Gasbel. u. Wasserversorg. 1907, 480). In einem mir eben vorliegenden Referat von Dr. G r ü n e -

wald in der Z. Ver. d. Ing. 1910, 420 wird die Löslichkeit von CaCO_3 allerdings ohne Quellenangabe mit 1 : 28,500 bezeichnet, d. i. 3,5 : 100 000, mithin 3,5° franz.

Um von der Verlässlichkeit der Wasseranalysen unabhängig zu sein, und um einen etwaigen Einfluß von Magnesiaverbindungen auszuschalten, habe ich mir zunächst eine verdünnte Gipslösung von bekanntem Gehalt hergestellt. Ein bei Zimmertemperatur gesättigtes reines Gipswasser enthielt 2,040 g CaSO_4 im Liter. Durch Verdünnung von 147 ccm auf 1 l wurde eine Gipslösung von 22,05° franz. erhalten. Eine solche verbraucht theoretisch 233,7 g Na_2CO_3 auf 1 cbm oder 44,1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Sodaauflösung auf 1 l. Mit diesem theoretischen Zusatz wurden Enthärtungsversuche angestellt bei 70° und darüber, ferner mit 5 und 10% Sodaüberschuß. Durchwegs ergab sich die der Löslichkeit von Calciumcarbonat entsprechende restliche Härte von 3,5 — 3,0° franz., d. i. 1,96 bis 1,68° deutsch. Dr. Noll (s. o.) glaubt allerdings, daß dieser Wert „oft wesentlich niedriger liegen dürfte, zumal, wenn viel Salze im Wasser vorhanden sind“. Die von ihm beim Hamburger Wasser erhaltenen und oben zitierten Zahlen stützen diese Vermutung allerdings nicht, ebenso wenig wie das Ergebnis des folgenden Versuches. 200 ccm gesättigten Gipswassers von 150° franz. wurden mit nur 20 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Sodaauflösung aufgeköcht und nach dem Abkühlen filtriert. Alle Soda war von dem überschüssigen Gips umgesetzt worden, denn Phenolphthalein gab keine Rotfärbung mehr; aber die Titration von 200 ccm Filtrat mittels Methylorange lieferte ein c = 1,1 ccm. Dies entspricht einer Menge CaCO_3 von 2,75° franz., die selbst in der starken Gipslösung gelöst bleibt.

Der Bestimmungsmethode von Drawe kommt der Umstand zugute, daß ein mehrfacher Überschuß von Soda die störende Löslichkeit des Calciumcarbonats herabsetzt und schließlich aufhebt. Die große Empfindlichkeit seiner Titration hat Drawe bereits selbst betont; die äußerst feine Verteilung des Niederschlages sei gleichfalls erwähnt. Durch sorgfältigste Arbeitsweise erhielt ich für die oben erwähnte Gipslösung von rund 22° franz. den theoretisch richtigen Sodazusatz:

$$\text{I. } c = 9,50 \text{ ccm}$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 = (20,50 - 11,88) \times 5 \times 5,3 = 228,4 \text{ g}$$

$$\text{II. } c = 10,50 \text{ ccm}$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 = (21,55 - 12,75) \times 5 \times 5,3 = 233,2 \text{ g.}$$

Die Größe des Sodaüberschusses spielt bei dieser Methode nach Vorausgegangenem eine wichtige Rolle. Bei dem unbefriedigenden Beispiel von

Drawe war c = 4,30 ccm. Es müßte erst durch Versuche ermittelt werden, welches Mindestmaß dieses c annehmen muß, um die Löslichkeit dieses Calciumcarbonats genügend auszuschalten. Weiter wäre zu prüfen, ob etwa die Magnesiaverbindungen Störung hervorrufen können.

Die von Drawe für alkalischen Wässer vorgesehene Korrektur darf nach der oben zitierten Arbeit von Noll nicht vorgenommen werden. Das überschüssige Kalkwasser reagiert bei der Untersuchung in folgender Weise:



Indem aus 2° Ätzkalk nur 1° Ätznatron entsteht, verschwindet 1° Ätzalkalität, d. i. ebensoviel, wie bei der gewünschten Wasserreinigung durch die Überführung von $(\text{NaHCO}_3)_2$ in Na_2CO_3 verbraucht wird. Somit darf ein weiterer Abzug nicht vorgenommen werden. [A. 199.]

Bemerkung.

Von Prof. Dr. EDMUND O. VON LIPPMANN.

(Eingeg. d. 1./11. 1910.)

Herr H. Schelenz erwähnt in seinem letzten interessanten Aufsatz über den Gegenstromkühler auf S. 1979 dieser Z. auch die „Entsalzung“ des Seewassers nach der Angabe des Aristoteles, die „eine Kenntnis der Destillation bei ihm vermuten läßt.“ Über diese Punkte habe ich vor kurzem ausführlich in einer Abhandlung: „Chemisches und Alchemisches aus Aristoteles“ berichtet, die im „Archiv für die Geschichte der Naturwissenschaften 2, 233—300 (1910) erschienen ist; da sie selbst einem so belesenen Fachmanne, wie Herrn H. Schelenz, entgangen zu sein scheint, ist sie der großen Anzahl der Chemiker jedenfalls völlig unbekannt geblieben, und ich gestatte mir deshalb, auf sie hinzuweisen, um so mehr, als sie meines Wissens, sowohl die Kenntnisse als auch den ungeheuren Einfluß des Aristoteles auf chemischem Gebiete zum ersten Male eingehend klarlegt und den wahren Ursprung vieler sehr wichtiger Anschauungen und Lehren nachweist, z. B. der Theorie vom Bestehen der Metalle aus Schwefel und Quecksilber. Was aber insbesondere die Destillation betrifft, so besitzt Aristoteles von dieser nicht die geringste Kenntnis, und auch seine Angaben über die sog. „Entsalzung“ des Meerwassers hängen in keiner Weise mit der Destillation zusammen. [A. 232.]

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Jahresberichte der Industrie und des Handels.

Canada. Die Erzeugung von Portlandzement betrug nach dem Bericht des Minendepartements i. J. 1909 4 089 191 Faß gegenüber 3 495 961 Faß i. J. 1908, was einer Zunahme von 593 230 Faß oder 17% entspricht. Der

durchschnittliche Preis loco Fabrik ist von 1,39 auf 1,31 Doll. für 1 Faß von 350 Pfd. (= 158,75 kg) gefallen. Die Einfuhr von Portlandzement hat 142 194 Faß im letzten Jahr betragen gegenüber 469 049 Faß im Vorjahre, der durchschnittliche Wert ist von 1,13 Doll. i. J. 1908 auf 1,17 Doll. i. J. 1909 gestiegen. Während im J. 1905 noch 41% des Gesamtverbrauches vom Ausland gedeckt