

## Bemerkungen zu dem Aufsatz von Dr. E. E. Basch: „Zusätze für die Wasserreinigung.“

Von Dr. H. NOLL.

(Eingeg. 80./12. 1910.)

Vf. bespricht und kritisiert in dieser Z. **23**, 2205 (1910) die von Dr. P. *Dra we* (diese Z. **23**, 52 [1910]) empfohlene Methode der Wasserreinigung. Er zitiert dabei auch meine Arbeit (diese Z. **23**, 1462 [1910]) über die Nachprüfung des *Dra we*-schen Verfahrens und sucht an der Hand der von mir beim Hamburger Leitungswasser gefundenen Resthärten *Dra we* nachzuweisen, daß eine Enthärtung auf 1° deutsch und weniger ganz ausgeschlossen ist. Er stützt seine Ansicht ferner auf den von Dr. E. *Ristenpart* (diese Z. **23**, 394 [1910]) mit 1,68° deutsch gebuchten konstanten wasserlöslichen Betrag von Calciumcarbonat, der der Publikation von Dr. *Mayer* und Dr. E. G. *Kleiner* (Gasbel. u. Wasserversorg. 1907, 480) entnommen worden sei. Der von mir vertretenen Ansicht, daß dieser Löslichkeitswert von Calciumcarbonat in Wässern, die viele Salze enthalten, oft wesentlich niedriger angenommen werden müsse, tritt er mit der Begründung entgegen, daß die von mir gefundenen Resthärten bei meinen Versuchen mit Hamburger Leitungswasser meine Vermutung ebenso wenig stützten, wie folgender von ihm angestellter Versuch: „200 ccm gesättigten Gipswassers von 150° französisch wurden mit nur 20 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Sodaaufg. 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  $\text{CaCO}_3$  von 2,75° französisch, die selbst in der starken Gipslösung gelöst bleibt.“

Ich möchte mich nun zu den obigen Ausführungen folgendermaßen äußern: die von mir beim Enthärten des Hamburger Leitungswassers gefundenen Resthärten stehen mit meiner Ansicht, daß der von Dr. *Ristenpart* mit 1,68° deutsch gebuchte Löslichkeitswert von Calciumcarbonat in Wässern, die viele Salze enthalten, oft wesentlich niedriger angenommen werden muß, in keinem Widerspruch, da Dr. *Basch* irrtümlicherweise die Resthärten als Calciumcarbonat aufgefaßt zu haben scheint. Dies ist aber durchaus nicht der Fall, sondern die Resthärten können, abgesehen von Magnesiumverbindungen, aus Calciumcarbonat oder auch aus permanenter Kalkhärte bestehen, je nachdem die Zusätze stattgefunden haben. Bei berechneten Sodamengen müssen, wie ich auch in meiner oben erwähnten Arbeit angeführt habe, Gleichgewichtszustände eintreten, wodurch der Kalk, der als permanente Kalkhärte vorhanden ist, zum Teil in Lösung verbleiben wird. Der günstigste Befund beim Enthärten des Hamburger Leitungswassers wurde von mir erhalten bei genau eingestelltem Kalkzusatz und bei Erhöhung der berechneten Sodamenge um fast 50%. Wird die Soda in der berechneten Menge zugegeben, so wird die permanente Kalkhärte, wie schon erwähnt, wegen der eintreten-

ten Gleichgewichtszustände nicht völlig beseitigt; wird dagegen der Sodazusatz erhöht, so wird die permanente Kalkhärte beseitigt, dafür aber überschüssige Soda im Kessel verbleiben. Ich stimme Dr. *Basch* vollkommen bei, daß eine Erhöhung des Sodazusatzes um fast 50% für die Praxis zu hoch bemessen ist. Man wird eben zwischen zwei Übeln zu wählen haben und das eine oder das andere ganz beseitigen, oder die Zusätze so bemessen müssen, daß beide Übel, so weit es möglich ist, herabgedrückt werden. Welches von den beiden Übeln das größere ist, wird die Praxis ergeben müssen.

Bei dem von Dr. *Basch* angestellten Versuch mit Gipswasser und Natriumcarbonatlösung dürfte dieser sich auch im Irrtum befinden, wenn er annimmt, daß beim Vermischen von Gipslösung mit Sodaaufg. eine völlige Umsetzung der Soda mit dem Gips stattgefunden hat, wenn das Filtrat durch Phenolphthalein nicht mehr gerötet wird. Kann dann auf Zusatz von Methylorange noch eine Alkalität festgestellt werden, so ist Soda allerdings nicht vorhanden, aber es können dann sowohl Natrium- als auch Calciumbicarbonat vorhanden sein, jedenfalls kann man nicht ohne weiteres annehmen, daß die Alkalität nur aus Calciumbicarbonat besteht. Bei dem von Dr. *Basch* ausgeführten Versuch ist allerdings wohl mit Sicherheit anzunehmen, daß die Soda mit dem Gips infolge Massenwirkung quantitativ umgesetzt worden ist, und die gefundene Alkalität nur aus Calciumbicarbonat bestand, da Calciummonocarbonat Phenolphthalein ebensogut rötet, wie Sodaaufg. Ich habe den Versuch von Dr. *Basch* nachgeprüft. Von zwei Gemischen von je 200 ccm gesättigter Gipslösung und je 20,0 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Natriumcarbonatlösung wurde das eine nur aufgeköcht und das andere ca. eine Viertelstunde unter Nachfüllen mit dest. Wasser im Sieden erhalten. Nach dem Erkalten wurden die Flüssigkeiten filtriert und die Alkalität bestimmt.

Mischung I (aufgekocht):		
	Verbrauch an $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure	Berechnet auf ° Härte deutsch
1)	1,1	} $1,1 \times 2,8 \times 5 = 1,54$
2)	1,1	

Mischung II ( $\frac{1}{4}$ Stunde gekocht):		
	Verbrauch an $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure	Berechnet auf ° Härte deutsch
1)	0,8	} $0,8 \times 2,8 \times 5 = 1,12$
2)	0,8	

Mischung I gab mit Phenolphthalein sehr schwache Rötung, die bald wieder verschwand; Mischung II gab deutliche Rotfärbung, die auch bestehen blieb. In Mischung I waren also Bicarbonate vorhanden, wohingegen in Mischung II diese umgesetzt waren. Dadurch erniedrigte sich die Alkalität auf 1,12° deutsch, ein Wert, der aber wesentlich niedriger liegt als der von *Ristenpart* angegebene. Dieser Versuch dürfte also meiner Ansicht über die Löslichkeit des Calciumcarbonates in Salzlösungen ebenfalls nicht entgegenstehen, sondern dieselbe nur bestätigen. Dr. *Basch* sagt übrigens in seiner Veröffentlichung selbst: „Der Bestimmungsmethode von *Dra we* kommt der Umstand zugute, daß ein mehrfacher Überschuß von Soda die störende Löslichkeit des Calciumcarbonats

herabsetzt und schließlich aufhebt.“ Das deckt sich ja völlig mit meiner Ansicht, denn in diesem Falle setzen doch keine chemischen Umsetzungen ein, sondern die Sodalösung wirkt nur als Salzlösung. Über die Löslichkeit des Calciumcarbonats in kohlensäurefreiem Wasser gehen die Ansichten in der Literatur sehr auseinander. Ich habe in meiner Arbeit über die temporäre Härte des Wassers (diese Z. 23, 2025 [1910]) den Löslichkeitswert auf annähernd 2,0° deutsch angegeben und auf die Arbeit von Dr. Mayer und Dr. E. G. Kleiner verwiesen. Ich habe auch jetzt noch einmal ganz reines Calciumcarbonat aus der Fabrik von C. A. F. Kahlbäum, Berlin, mit dest. Wasser gekocht, nach dem Erkalten filtriert und in 100 ccm des Filtrates die Alkalität bestimmt. Der Versuch wurde mehrere Male von mir ausgeführt, und jedesmal wurden 0,6 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure verbraucht, woraus sich eine Härte von 1,68° deutsch berechnet, genau derselbe Wert, der von Dr. Mayer und Dr. E. G. Kleiner gefunden worden ist. [A. 270.]

### Berichtigung von seiten des Deutschen Bleiweiß- Kartells zu dem Aufsatz: „Die Dar- stellung von Bleiweiß nach dem Wultzeschen Verfahren“.

(Eingeg. 11./1. 1911.)

In tatsächlicher Hinsicht ist es unrichtig, daß die deutsche Produktion oder, wie es an anderer Stelle heißt, der deutsche Verbrauch an Bleiweiß im Jahre 1908 100 Mill. kg betragen habe. Die deutsche Bleiweißproduktion betrug in dem genannten Jahre nur 33 Mill. kg, der Verbrauch sogar nur 25 Mill. kg, da von dem produzierten Quantum 11 Mill. kg ausgeführt und nur 3 Mill. kg ausländisches Bleiweiß eingeführt worden sind. Seit dem Jahre 1908 haben sich die Zahlen für den inneren Verbrauch nur ganz unwesentlich verschoben, für die Ausfuhr dagegen um ca.  $2\frac{3}{4}$  Mill. kg erhöht. Der Wert der deutschen Bleiweißproduktion im Jahre 1908 betrug ca. 15 Mill. M und nicht 50 Mill. M.

Hiernach sind also zunächst alle Zahlenangaben des betreffenden Artikels über Produktion, Verbrauch und Wert des Artikels Bleiweiß in Deutschland vollständig unrichtig und geben ein falsches Bild der allgemeinen Lage der Bleiweißindustrie. In den geschichtlichen Darstellungen der Entwicklung der Bleiweißindustrie in Europa und insbesondere des Kammervfahrens sind folgende teils ungenauen, teils unrichtigen Angaben enthalten:

Es wird behauptet, daß das alte holländische Verfahren in einigen Fabriken in Rotterdam ausgeführt werde. Das ist unrichtig. Die holländischen Fabriken sind sämtlich bis auf ein ganz unbedeutendes Werk längst zu dem deutschen Kammervfahren übergegangen, weil sie die großen Vorzüge desselben erkannten. Ferner wird bei England nur von einem sogenannten englischen und von dem sogenannten Bischoff-Verfahren

(beides Niederschlagsysteme) gesprochen, während gerade England heute noch die Hochburg des alten holländischen Verfahrens ist und fast  $\frac{2}{3}$  seiner großen Produktion nach diesem Verfahren darstellt. Aber auch in England ist die größte und leistungsfähigste Fabrik, die Firma Cookson in New Castle schon seit Jahren für einen großen Teil ihrer Produktion zum deutschen Kammervfahren übergegangen. Weiterhin wird die Behauptung aufgestellt, die einzige größere deutsche Bleiweißfabrik, welche nach dem Niederschlagverfahren gearbeitet hat, sei deshalb zum Kammervfahren übergegangen, weil das Niederschlagverfahren unlöslich mit der Darstellung von Nitrit verbunden sei. Auch diese Behauptung ist vollständig unrichtig. Die genannte Firma hat lange vor der Aufnahme der Nitritfabrikation Niederschlagbleiweiß dargestellt und ist erst vor mehreren Jahren nur deshalb zu dem deutschen Kammervfahren übergegangen, weil die qualitativen Vorzüge dieses Verfahrens sie dazu nötigten. Nun wäre noch ein Wort zu der Darstellung zu sagen, welche der Schreiber Ihres Artikels von dem deutschen Kammervfahren an sich im einzelnen gibt. Man kann darüber kurz resümierend sagen, daß diese Darstellungen fast in keinem einzigen Punkte richtig sind.

Es wird nicht mit einer 5%igen Essiglösung gearbeitet. Die Lösung wird nicht alle 3—4 Tage in die Kammern verdampft. Die Kammern werden nicht besonders geheizt.

Regelmäßige Probenahmen zur Regelung des Prozesses finden nicht statt. Der Prozeß dauert ferner nicht 7—9, sondern 6 bis höchstens 8, meistens nur 7 Wochen.

Die Ausbeute beträgt nicht  $\frac{2}{3}$ , sondern  $\frac{5}{6}$  des Bleiinhautes, d. h. es werden volle  $\frac{5}{6}$  des Bleiinhautes in Bleioxyd verwandelt.

Das rohe Bleioxyd wird nicht als Schlamm aus den Kammern entfernt, sondern als eine schieferige feuchte Masse.

Die Arbeit des Ausnehmens der Kammern ist bei den heutigen gesundheitlichen Anordnungen der Bleiweißfabriken nicht mehr besonders gesundheitsgefährlich, da alles auf nassem Wege geschieht.

Die Behauptung des Artikels, das „Wultzesche Verfahren“ biete besondere hygienische Vorzüge vor dem Kammersystem, ist vollständig unzutreffend, und der Gesundheitszustand in den deutschen Kammerebleiweißfabriken ist heute ein so günstiger, wie er in vielen anderen nicht mit giftigen Substanzen arbeitenden Betrieben nicht angetroffen wird.

So kamen im Durchschnitt der letzten fünf Jahre und im Durchschnitt aller deutschen Bleiweißfabriken auf einen beschäftigten Arbeiter jährlich nur 15,4 Krankheitstage überhaupt, und von diesen 15,4 Krankheitstagen nicht mehr als knapp 1% auf Bleierkrankungen.

Was nun die seitherigen Erfolge des Wultzeschen Verfahrens betrifft, so ist von demselben bekannt, daß

1. eine Berliner Firma die Fabrikation nach diesem Verfahren nach längeren Versuchen aufgegeben hat,
2. daß mehrere rheinische Firmen das Verfahren monatelang sehr eingehend in einer Versuchs-