

Zeitschrift für angewandte Chemie

34. Jahrgang S. 189—192

Aufsatzteil und Vereinsnachrichten

17. Mai 1921

Die Platinversorgung unserer wissenschaftlichen Institute.

Von ALFRED STOCK, Berlin-Dahlem.

(Eingeg. 7.5. 1921.)

Bekanntlich hat es sich zum Leidwesen unserer chemischen Institute nicht erreichen lassen, daß diesen das von ihnen während des Krieges abgegebene Platin zurückstattet wurde. Dagegen erklärte sich eine Anzahl Firmen der chemischen Großindustrie, welchen Platin überwiesen worden war, bereit, den betreffenden Instituten die verlorene Platinmenge leihweise zu überlassen. Obwohl dies auf verschiedenen Wegen, auch in unserer Zeitschrift [34, S. 75, 1921], zur Kenntnis der beteiligten Kreise gebracht worden ist, hat man von der Möglichkeit, der Platinnot der Institute abzuhelfen, bisher verhältnismäßig wenig Gebrauch gemacht. Ich halte es daher für angebracht, hier noch einmal darauf hinzuweisen.

Die gewünschte Platinmenge wird den Instituten gegen Leihvertragsschein unbearbeitet zur Verfügung gestellt. Die Formkosten sind von den Instituten zu tragen. Anträge sind an die Reichsarbeitsgemeinschaft Chemie, Berlin W 10, Sigismundstr. 3, zu richten, möglichst unter Beifügung der Belege über die Abgabe des Platin im Kriege. Wo diese fehlen, sind sie durch eine entsprechende Erklärung des Institutsleiters zu ersetzen. Man verfährt in dieser Hinsicht nicht engherzig. Unsere Industrie wünscht aufrichtig, den wissenschaftlichen Instituten zu helfen, daß sie durch die jetzigen schweren Zeiten hindurchkommen. In Ausnahmefällen dürfte wohl auch Platin überwiesen werden, wenn das antragstellende Institut kein oder eine geringere Menge Platin abgegeben hatte, aber aus besonderen Gründen, wie Neueinrichtung, Vergrößerung u. dgl., das kostbare Metall für Unterricht oder Forschung besonders dringend braucht. [A. 87.]

Über die Reinigung von Kesselspeisewasser.

Von Dr. FERD. BLUMENTHAL.

(Eingeg. 25. 4. 1921.)

In Bd. 33, I, S. 61, 70, 184 der Zeitschr. f. angew. Chem. berichtet Oberingenieur Preu unter der Überschrift „Fortschritte in der Reinigung von Kesselspeisewasser“ über verschiedene Verfahren zur Entfärbung von Dampfkesselspeisewasser.

Es kann im Interesse der Dampfkesselbesitzer nur zweckmäßig sein, wenn in der Fachliteratur die Wasserreinigungsverfahren, insbesondere hinsichtlich ihrer Wirkungsweise, erörtert werden.

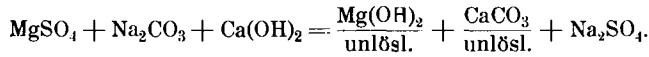
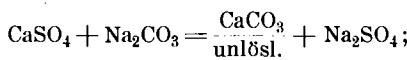
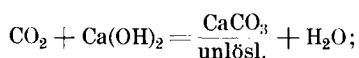
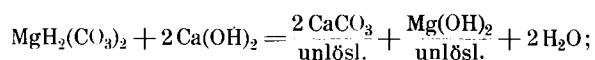
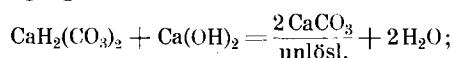
Bei Beurteilung der Wasserreinigungsverfahren können nicht lediglich die reinen Betriebskosten eine Rolle spielen, denn die Begleiterscheinungen der einzelnen Verfahren sind nicht selten derart, daß das scheinbar billigste dennoch im laufenden Betrieb recht teuer wird.

Soweit dies möglich ist, sollte deshalb auch den Kreisen, die sich beruflich mit diesen Fragen nicht direkt beschäftigen, Gelegenheit gegeben werden, sich durch sachliche Erörterungen in der Literatur ein gewisses Urteil über die Zweckmäßigkeit dieses oder jenes Verfahrens zu bilden, womit allerdings nicht gesagt sein kann, daß in speziellen Fällen die Zuziehung sachverständiger Fachleute nicht unbedingt geboten erschien.

Es scheint mir aber, daß die Ausführungen in den obengenannten Nummern dieser Zeitschrift nicht geeignet sind, die der Sache Fernerstehenden über die Wirkungsweise der gebräuchlichsten Wasserreinigungsverfahren so aufzuklären, daß sie, wenn sie sich die dortigen Angaben zu eigen machen, vorurteilsfrei an die Fragen über die Behandlung von Dampfkesselspeisewasser herantreten könnten. Die Ausführungen von Preu enthalten eine Reihe grundlegender Irrtümer, die im Interesse der wirklichen Sachlage nicht übergegangen werden dürfen.

Die Wirkungsweise des Kalk-Sodaverfahrens beruht darauf, daß durch Ätzkalkzusatz, der zweckmäßig in Form von gesättigtem Kalkwasser erfolgt, den doppelkohlensäuren Kalk- und Magnesia-Verbindungen des Wassers die halbgebundene Kohlensäure entzogen wird, wobei einfache kohlensäure Kalk und Magnesiumhydroxyd sich abscheiden. Die Soda setzt die Nichtcarbonathärte um unter Bildung von leichtlöslichem Glaubersalz, während einfache kohlensäure Kalk und Magnesiumhydroxyd ausgeschieden wird. Durch den Ätzkalk wird ferner die freie Kohlensäure des Wassers gebunden und ebenfalls ausgeschieden.

Die Reinigung des Wassers vollzieht sich nach folgenden Formeln:



Der Entfärbung des Wassers nach dem Kalk-Sodaverfahren ist durch die Löslichkeit des einfachkohlensäuren Kalkes eine Grenze gezogen, aus welchem Grunde eine Entfärbung des Wassers nach diesem Verfahren nur auf etwa 2—3° möglich ist.

Nach Preus Erfahrungen soll bei dem Kalk-Sodaverfahren, je nach dem Gehalt des Rohwassers an bleibender und vorübergehender Härte, entweder bei vorwiegendem Gipsgehalt mit Soda allein, oder bei Vorhandensein von bedeutenderen Mengen von doppelkohlensäuren Kalk- und Magnesiasalzen auch durch Ätzkalk gereinigt werden.

Wenn schon, falls die Reinigung durch Soda allein erfolgen sollte, nicht von einem Kalk-Sodaverfahren die Rede sein kann, so ist eine Entfärbung auf dem Wege, wie er beim Kalk-Sodaverfahren innergehalten zu werden pflegt, mit Soda allein bei natürlichem Wasser höchstens in Ausnahmefällen möglich. Selbst wenn wenig oder gar keine Carbonathärte im Wasser vorhanden sein würde, könnte meist ein Kalkzusatz nicht umgangen werden, wegen der in solchen Wässern neben Kalksalzen in der Regel vorhandenen Magnesiasalze. Wohl könnte man in gewissen derartigen Fällen den Ätzkalk durch Ätznatron ersetzen. Dann kann aber auch nicht von einem Kalk-Sodaverfahren die Rede sein.

Es kann bei der Reinigung des Wassers durch Kalk und Soda gewiß nur förderlich sein, wenn das Wasser eine möglichst hohe Anwärmung erfährt. Es ist jedoch zur Erzielung eines ausreichenden Reinigungseffektes an sich eine Temperaturerhöhung auf 80° nicht notwendig, insbesondere nicht, um die freie Kohlensäure aus dem Wasser auszuscheiden und um die im Wasser gelösten Bicarbonate zu zersetzen. Diese Wirkungen werden beim Kalk-Sodaverfahren durch den Ätzkalk erreicht. Es ist nicht verständlich, aus welchem Grunde Preu trotz der Behandlung des Wassers mit Ätzkalk beim Kalk-Sodaverfahren eine sehr hohe Erwärmung des Wassers für ausschlaggebend hält, dies um so weniger, weil er im folgenden Absatz selbst bemerkt, daß die Zersetzung der Bicarbonate bei diesem Verfahren durch hohe Temperatur infolge des Kalkzusatzes nicht nötig sei. Die gleiche Wirkung wie auf die halbgebundene Kohlensäure hat der Kalk auch auf die freie, also ist auch zu ihrer Austreibung die hohe Temperatur nicht erforderlich. Die Erwärmung beim Kalk-Sodaverfahren geschieht lediglich zur Begünstigung der chemischen Wirkungsweise des Kalkes und der Soda und zur Erzielung eines möglichst weitgehenden Weichheitsgrades.

Will man das Wasser durch Erwärmen entlüften, was durchaus nicht immer notwendig ist, so steht dem nichts im Wege, neben evtl. zur Verfügung stehendem Abdampf auch Frischdampf zu verwenden. Auf solchen, oder aber auf direktes Kesselwasser, wird man bei allen Wasserreinigungsverfahren zurückgreifen müssen, wenn man nicht genügend Abwärme zur Verfügung hat.

Weil, wie bereits gesagt, beim Kalk-Sodaverfahren eine völlige Entfärbung nicht möglich ist, sind im gereinigten Wasser neben Calcium auch noch Spuren von Magnesiumverbindungen enthalten. Kohlensäure Magnesia kann in dem nach dem Kalk-Sodaverfahren gereinigten Wasser als Kesselsteinbildner nicht in Erscheinung treten, weil derartiges Wasser stets einen geringen Überschuß an Ätznatron enthält, der die Magnesia als Magnesiumhydrat im Kessel als Schlamm zur Abscheidung bringt.

Es ist selbstverständlich beim Kalk-Sodaverfahren, wie überhaupt bei jedem Wasserreinigungsverfahren, notwendig, daß die zur Entfärbung des Wassers erforderlichen Zusätze in der richtigen Höhe erfolgen. Wenn dieser Bedingung nicht entsprochen wird, kann kein Entfärbungsverfahren gründlichen Erfolg bringen.

Nachdem die Wirkungsweise des Kalkes gegenüber Kohlensäure oben geschildert wurde, muß die Mitteilung von Preu, daß gerade bei dieser Reinigungsart die Kohlensäure mit dem gereinigten Wasser in den Kessel gelange, überraschen. Das Gegenteil ist richtig. Es ist gerade charakteristisch für das Kalk-Sodaverfahren, daß hierbei die gesamte Kohlensäure, also sowohl die halbgebundene wie die freie, aus dem Wasser entfernt wird. Darin ist Preu zuzustimmen, daß mit dem gereinigten Wasser wie bei allen mit Sodazusatz oder durch Basenaustausch wirkenden Entfärbungsverfahren die durch die Umsetzung entstandenen Salze, wie Glaubersalz und Kochsalz, falls Chloride im Wasser vorhanden waren, in den Kessel gelangen. Auch Soda gelangt auf diesem Wege in den Kessel, allerdings beim Kalk-Sodaverfahren nicht solche, die durch Umsetzung entstanden ist, sondern solche, die zwecks möglichst ausgiebiger Reinigung des Wassers diesem im Überschuß zugesetzt wurde. Diese Soda-Menge beträgt für jeden Kubikmeter Wasser etwa 10—15 g.

Die bei den verschiedenen Reinigungsverfahren in Lösung verbleibenden Salze werden tatsächlich durch die Basch'sche Tabelle, die einem Aufsatz des Letzgenannten über „Speisewasserreinigung und Permutitverfahren“ in Nr. 81 der Chemiker-Zeitung 1912 entnommen.

ist, deutlich veranschaulicht. Es ist aber nicht verständlich, wie Preu unter Hinweis auf diese Tabelle zu der Bemerkung kommt, daß hierbei zugunsten des Kalk-Sodaverfahrens angenommen sei, daß auch bei ausschließlichem Vorhandensein von Kalkbicarbonaten keine überschüssige Soda in den Kessel gelangt. Die Basch'schen Zahlen beziehen sich in allen Fällen auf ein Wasser mit einer Gesamthärte von 11,2° deutsch, die sich je zur Hälfte aus Carbonat- und Nichtcarbonathärte zusammensetzt. Dies erwähnt Preu auch ausdrücklich. Um so unklarer ist seine Äußerung hinsichtlich des ausschließlichen Vorhandenseins von Kalkbicarbonaten bei dem mit Kalk-Soda gereinigten Wasser.

Basch hat seine Angaben offenbar lediglich zur Beurteilung der theoretischen Wirkungsweise der verschiedenen Verfahren gemacht, so daß er auch mit der theoretischerforderlichen Soda menge rechnen mußte. Praktisch wird beim Kalk-Sodaverfahren die von Basch angegebene Beschaffenheit des gereinigten Wassers nicht ganz vorliegen, und zwar weil, wie bereits gesagt, im Interesse einer möglichst weitgehenden Enthärtung mit einem Überschuß von etwa 15 g Soda je Kubikmeter Wasser gearbeitet wird. Demnach würde das nach diesem Verfahren gereinigte und von Basch zugrundegelegte Wasser neben 0,14 g Glaubersalz im Liter auch noch 0,015 g Soda im Liter enthalten. Außerdem enthält ein derart gereinigtes Wasser selbstverständlich auch die von Natur aus im Wasser enthaltenen Alkalichloride usw., wie dies bei jedem Wasser, gleichgültig nach welchem chemischen Verfahren es gereinigt wurde, der Fall ist.

Infolge des Eindampfens des Wassers im Kessel konzentrieren sich die löslichen Salze und mithin auch die Soda. Die in dem nach dem Kalk-Sodaverfahren gereinigten Wasser verbleibende Resthärte von etwa 3° scheidet sich bei der Nachreaktion im Kessel als Schlamm ab. Zur Steinbildung ist diese geringe Resthärte nicht mehr befähigt. Da aber auch der Schlamm im Kessel nicht erwünscht ist, so entfernt man ihn durch zeitweises Abblasen des Kesselinhalt. Weil mit dem Schlamm gleichzeitig ein Teil Kesselwasser aus dem Kessel entfernt wird, wird neben den anderen gelösten Salzen auch Soda mit ausgeschieden. Es ist dies auch notwendig, denn ebenso wie verhütet werden muß, daß Glaubersalz oder andere lösliche Salze sich zu stark konzentrieren, so gilt das gleiche auch hinsichtlich des Sodaüberschusses, der bei der Reinigung verbleibt. Daß aber hierbei der Soda verlust ein besonders hoher sein soll, weil sich die Soda in ausgesiedelter Form im Schlamm anreichern soll, ist nicht ersichtlich. Die Löslichkeit der Soda ist derart groß, daß im praktischen Betriebe ihre Löslichkeitsgrenze auch nicht annähernd erreicht, geschweige denn überschritten wird, so daß eine Ausscheidung von Soda ganz ausgeschlossen ist.

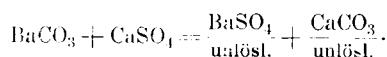
Eine sehr stark korrodierend wirkende Verbindung ist das in manchen Wässern vorkommende Magnesiumchlorid, welches sich unter dem Einfluß der hohen Kesselwassertemperatur in Magnesiumoxychlorid und Salzsäure zersetzt nach der Formel: $MgCl_2 + H_2O \rightleftharpoons MgClOH + HCl$. Die sich hierbei bildende Salzsäure wirkt direkt lösend auf Eisen.

In einem nach dem Kalk-Sodaverfahren enthärteten Wasser kann diese Magnesiumverbindung, auch wenn sie vorhanden gewesen sein sollte, nicht vorliegen. Es wurde oben schon gesagt, daß Magnesiumverbindungen im Schlamm aus einem nach dem Kalk-Sodaverfahren gereinigten Wasser als Magnesiumhydrat in Erscheinung treten. Es folgt hieraus, daß in dem Schlamm Magnesiumsalze, die nach Preu unfehlbar ihre korrodierende Wirkung ausüben, in keinem Falle vorhanden sein können.

Durch das bei allen Reinigungsverfahren erforderliche Abblasen, erfolge dieses nun zur Entschlammlung oder nur zur Verdünnung des Kesselwassers, sind Wärmeverluste nicht zu vermeiden. Es ist aber kaum möglich, diese Verluste in allgemein gültigen Zahlen mit Bezug auf die einzelnen Wasserreinigungsverfahren auszudrücken. Wie oft und wie viel abblasen werden muß, ist viel zu sehr von den einzelnen Betriebs- und Wasserverhältnissen abhängig. Aus diesen Grunde ist es müßig, durch willkürliche Zahlen bei diesem oder jenem Verfahren Wärmeverluste zu errechnen. Der Grund, weshalb allgemein gültige Feststellungen über die Verluste beim Abblasen bis heute nicht gemacht wurden, dürfte meines Erachtens weniger darin zu suchen sein, daß man zu wenig Gewicht auf die diesbezüglichen Feststellungen legte, sondern vielmehr darin, daß es bei den verschiedenen Betriebsbedingungen sehr schwer ist, zu Zahlen zu kommen, die verallgemeinert werden könnten.

Bei der Enthärtung des Wassers nach dem sogenannten Barytverfahren, welches mit Ätzkalk und kohlensaurem Baryt arbeitet, wird die Carbonathärte des Wassers, bis auf die durch die Löslichkeit des einfach kohlensauren Kalkes gezogene Grenze, und der Gips völlig ausgeschieden, ohne daß andere Salze in Lösung gehen. In der Basch'schen Tabelle ergibt sich mithin das Bild, daß in einem nach diesem Verfahren enthärteten Wasser theoretisch überhaupt keine gelösten Salze mehr enthalten sind.

Die Ätzkalkwirkung ist die gleiche wie beim Kalk-Sodaverfahren. Der kohlensaure Baryt wirkt auf den Gips des Wassers unter Bildung von unlöslichem Bariumsulfat und kohlensaurem Kalk nach folgender Formel:



Heidepriem, auf den Preu sich bei Beurteilung dieses Verfahrens bezieht, berichtet über Laboratoriumsversuche, die Haasdorff über die Wirkungsweise des kohlensauren Baryts angestellt hat. Diese Versuche sollten feststellen, unter welchen Bedingungen die beste Umsetzung des kohlensauren Baryts erfolgt, während ein Nachweis, daß sich dem Barytverfahren in der Praxis Schwierigkeiten entgegensezten, hierdurch nicht erbracht ist und auch nicht erbracht sein soll.

Das Barytverfahren hat sich, was Preu nicht bekannt zu sein scheint, wegen der salzarmen Beschaffenheit des gereinigten Wassers, besonders für Lokomotivspeisezwecke eingeführt, wobei es, um bei der starken Beanspruchung der Lokomotiven Schäumen und Spucken des Kesselinhalt zu vermeiden, nicht nur auf ein enthärtetes, sondern auch auf ein salzarmes Wasser ankommt, welches auch keine Soda enthalten darf. Bei einer Anzahl Direktionsbezirken der Reichseisenbahnen befindet sich dieses Verfahren erfolgreich in Betrieb. Noch in den letzten Jahren wurde eine Anzahl derartiger Anlagen bis zu 150 cbm Stundenleistung errichtet.

Zu den Ausführungen Preus über das Permutitverfahren hat sich inzwischen Prof. Kolb geäußert. Zu den Auseinandersetzungen dieser Herren Stellung zu nehmen, liegt außerhalb des Rahmens dieser aufklärenden Mitteilungen. Soviel soll gesagt sein, daß, wenn beim Basenaustauschverfahren durch die aus den Bicarbonaten freiwerdende Kohlensäure Korrosionen verursacht werden, dies auch bei dem später zu besprechenden Regenerativ-(Neckar)-Verfahren der Fall sein muß, denn auch das nach diesem Verfahren gereinigte Wasser enthält, wie später auch gezeigt werden soll, in der Regel einen gewissen Gehalt an Natriumbicarbonat.

Zweifellos ist die Möglichkeit der Erzielung eines nullgrädigen Wassers ein Vorteil des Permutitverfahrens wie aller Basenaustauschverfahren. Man kann aber ebensowenig dieses Verfahren wie andere wegen eines Vorteils als Universalverfahren betrachten.

Preu bezeichnet die in dem Dampfraum der Kessel eingebauten Vapor- und Gestraapparate als Filter. Diese Bezeichnung ist unrichtig. Die Wirkungsweise dieser Apparate beruht nicht auf einem Filtrationsprozeß, sondern darauf, daß das Wasser in möglichst großer Oberfläche mit dem Dampf in Berührung gebracht wird, so daß eine schnelle Erhitzung des Wassers stattfindet. Die Apparate bestehen aus übereinander angeordneten Mulden, die beim Vaporapparat rechteckig und beim Gestraapparat länglich sind. Das Wasser fließt beim Vaporapparat sowohl durch am Boden der Mulden angebrachte Öffnungen von ziemlichem Durchmesser, als auch kaskadenförmig über den Rand von einer Schale zur andern. Eine gleiche Wirkung haben die kaskadenförmig angeordneten länglichen Mulden beim Gestraapparat. Diese besitzen aber am Boden überhaupt keine Löcher. Es sollen sich bei Erhitzung des Wassers Kesselsteinbildner ausscheiden. Hinsichtlich des Erfolges dieser Apparate kann man sich den Ausführungen Preus anschließen.

Unverständlich ist es jedoch, wie diese Apparate zur Reinigung des Dampfes von mitgerissenem Schlamm dienen sollen. Die ganze Anordnung der Apparate sowohl wie ihre Einrichtung läßt eine solche Wirkungsweise nicht erkennen.

Bei der Wirkungsweise des Wasserreinigungsverfahrens Neckar spielt die Rückführung des sodahaltigen Kesselwassers eine große Rolle. Zur Beurteilung dieses Verfahrens ist es zweckmäßig, in der Geschichte der Wasserreinigung etwas zurückzugehen. Es liegt mir ein Prospekt vor, der im Jahre 1906 von einer norddeutschen Firma verbreitet wurde. Es wird hierin das sogenannte Regenerativverfahren angepriesen. Über dessen Wirkungsweise heißt es in dem Prospekt folgendermaßen: „Zur praktischen Anwendung dieses Verfahrens verbindet man den Wasserraum des Dampfkessels mit dem Mischraum des Wasserreinigers durch eine Rohrleitung von 15 mm Durchmesser, welche in einer kleinen, etwa 2–3 mm weiten Düse endigt. Durch diese Rohrleitung, die eine geeignete Absperrvorrichtung bekommt, — — — — —, gelangt ununterbrochen während des Betriebes ein kleiner Teil Kesselwasser zum Mischbehälter des Reinigers und gibt dort die im Kesselwasser befindliche Soda an das Rohwasser wieder ab.“

In den letzten Jahren vor dem Kriege wurde für das Wasserreinigungsverfahren Neckar ebenfalls mit Kesselwasserrückführung lebhaft Reklame gemacht, und zwar unter Betonung, daß bei diesem Verfahren weniger Soda gebraucht würde als die Nichtcarbonathärte des Wassers theoretisch beansprucht. Diese Angaben haben in der Fachwelt lebhaftes Aufsehen erregt. Nach den Ankündigungen mußte es sich um ein dem vorhin erwähnten Regenerativverfahren fernstehendes Verfahren handeln, denn die Wirkung des Regenerativverfahrens beruht gerade darauf, daß das Kesselwasser dauernd einen erheblichen Überschuß an Soda enthalten muß, während bei dem Neckarverfahren angeblich weniger Soda nötig sein sollte als der Theorie entsprach. Man hätte somit ein Kesselwasser erwarten müssen, welches überhaupt keine Alkalität aufweist. Es hat damals eine Erklärung für die behauptete Wirkungsweise des Neckarverfahrens nicht gegeben, insbesondere weil lediglich durch die bei diesem Verfahren vorgeschriebene Temperaturerhöhung des Wassers auf etwa 80° eine Ausscheidung der Carbonate des Wassers, insbesondere der Magnesiasalze, nicht eintreten konnte.

Unter anderen hat sich mit der Wirkungsweise des Neckarverfahrens Basch in einem Aufsatz der Zeitschrift für Dampfkessel- und Maschinenbetrieb Nr. 16/1913 beschäftigt. Nachdem er durch Ver-

suche dargetan hat, daß durch eine Erwärmung des Wassers auf etwa 80° eine Ausscheidung der Carbonate des Wassers praktisch nicht stattfindet (ein Wasser von 14,5° Carbonathärte wies, nachdem es 1½ Stunden lang auf 80—85° C gehalten worden war, noch eine Carbonathärte von 14° auf), ließ er im wesentlichen die Frage, wie bei diesem Verfahren die Enthärtung erzielt würde, offen. Auf Grund der Angaben in den Drucksachen konnte das Wasserreinigungsverfahren Neckar ja kein Regenerativverfahren sein, „weil nur Soda zugesetzt wird, die verbraucht wird, aber keine, die regeneriert werden könnte“.

Von anderer Seite ist dieses Verfahren schon damals als das alte Regenerativverfahren angesprochen worden. So nimmt in der Zeitschrift der Dampfkesseluntersuchungs- und Versicherungsgesellschaft Nr. 11 1913 Zwiauer Bezug auf Prospektangaben über das Neckarverfahren, worin auch mit der Möglichkeit eines geringeren Soda-Verbrauchs als der Theorie nach erforderlich wäre, Propaganda gemacht wurde. An die Ausführungen Zwiauers knüpften sich eine Diskussion mit der Firma Ph. Müller G. m. b. H. in Stuttgart an, die die Angaben Zwiauers nicht entkräften konnte, und in deren Verlauf in Nr. 2 der vorgenannten Zeitschrift Jahrg. 1914 Zwiauer folgendes ausführt: „Wenn also in dem Flugblatt oder in dem herausgenommenen besonderen Fall gesagt ist, daß mit dem Kesselschlamm auch Soda in den Reiniger zurückgeführt wird, so ist damit ausgedrückt, daß mehr Soda als zur Gipszersetzung notwendig war, dem Rohwasser zugesetzt wurde, daß also das Verfahren das alte, bekannte Regenerativverfahren ist — — —.“

Preu scheint sich wiederum der ursprünglichen Auffassung der Erzeuger der Neckarapparate zu nähern. Nach seinen Ausführungen wird die Carbonathärte beim Neckarverfahren dadurch zur Abscheidung gebracht, daß man die wasserlöslichen Bicarbonate durch Erhitzung im Reiniger bis auf 80° in Kohlensäure und in die unlöslichen oder schwer löslichen einfachkohlensäuren Kalk- und Magnesiumverbindungen überführt. Die dadurch freigewordene Kohlensäure samt der etwa an sich freien Kohlensäure des Rohwassers werde durch diese Temperatur ausgetrieben, wobei gleichzeitig auch noch die im Wasser gelöste Luft mit ihrem rosterzeugenden Sauerstoff entweicht.

In den nachfolgenden Ausführungen deutet Preu zwar an, daß auch der im Kessel sich konzentrierenden Soda eine gewisse Rolle bei dem Enthärtungsprozeß zukomme.

Da aus den vorerwähnten Versuchsresultaten von Basch hervorgeht, was übrigens auch allgemein bekannt ist, daß durch Erwärmung des Wassers auf 80° eine Abscheidung der Carbonate praktisch nicht eintritt, so kann, insofern beim Neckarverfahren eine Enthärtung wirklich eintritt, diese nur auf Kosten der mit dem Schlammwasser zurückgeführten Chemikalien eintreten, wenn nicht solche der Carbonathärte entsprechend direkt zugeführt werden. Deshalb muß bei Beurteilung der Wirkungsweise des Verfahrens auch die Wirkung der Kesselwasserkalität in erster Linie in den Vordergrund gestellt werden, und die Temperaturerhöhung ist in gleicher Weise wie auch bei anderen Füllungsverfahren nur ein die chemische Reaktion förderndes Mittel.

Es beruht somit die Wirkung des Neckarverfahrens im wesentlichen auf der chemischen Wirkung der Soda, wodurch dem Verfahren der Charakter des Regenerativverfahrens, welches übrigens meines Wissens in geeigneten Fällen auch von anderen Firmen ausgeführt wird, gegeben wird.

Inzwischen ist dies auch ausdrücklich erwiesen durch die Ausführungen Zschimmers in Nr. 5—11/1916 der Zeitschrift des Bayerischen Revisionsvereins. Zschimmer berichtet über Versuche an einer Reihe Neckarapparate. Er stellte hierbei fest, daß das Kesselwasser stets eine erhebliche Sodaalkalität aufweist, die in den untersuchten Fällen zwischen 0,345 und 10,54 kg je Kubikmeter schwankte. Unter Berücksichtigung der Wirkungsweise des Verfahrens ist auch unbedingt eine sehr hohe Sodaalkalität des Kesselwassers erforderlich. Wenn die Wasserbeschaffenheit bekannt ist, so läßt sich leicht errechnen, welchen Soda-gehalt das Kesselwasser haben muß, um eine Enthärtung im Reiniger durchzuführen, und zwar muß die Sodaalkalität um so größer sein, je höher die Carbonathärte des Wassers ist. Nach Zschimmer wurden beim Neckarverfahren, um die bei diesem Verfahren vorgeschriebene Temperaturerhöhung (um etwa 30°, nachdem durch andere Mittel auf etwa 50° vorgewärmt wurde) zu erzielen, in den untersuchten Fällen aus den Kesseln 30—50% Kesselwasser zurückgeführt. Diese Angaben stimmen ungefähr überein mit den Berechnungen, die Basch und Zwiauer angestellt haben, die beide auf eine notwendige Kesselwassermenge von etwa 30% kommen.

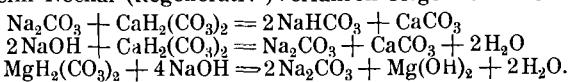
Die Wirkung der mit dem Kesselwasser in den Reiniger zurückgeführten Soda beruht darauf, daß die Soda den Bicarbonaten des Wassers die halbgebundene Kohlensäure entzieht, wobei sie sich selbst in Natriumbicarbonat verwandelt. Die auf diese Weise in Monocarbonat übergeführten Erdalkalizäle des Wassers scheiden sich, insofern sie unlöslich sind, ab. Es folgt hieraus, daß, wenn nicht die nötige Soda direkt dem Rohwasser zugegeben wird, jeweils mit dem Kesselwasser soviel Soda zurückgeführt werden muß, als den Carbonaten des Wassers entspricht. Daß dies in der Praxis geschieht, ist auch aus Zschimmers Feststellungen ersichtlich. Hiernach enthielten die in den untersuchten Fällen gereinigten Wässer alle einen Sodaüberschuß, der zwischen 158 und 500 g im Kubikmeter schwankte.

Es ist nun eine bekannte Tatsache, daß die Magnesia durch Soda allein nicht zur Abscheidung gebracht werden kann, weil sie in einer

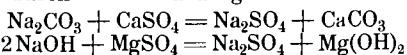
Menge, die ungefähr acht deutschen Härtegraden (Kleiner, Dissert. 1906) entspricht, im Wasser löslich ist. Sie kann nur durch Ätzkalk oder aber durch Ätznatron zur Abscheidung gebracht werden. Es ist nun in dieser Beziehung für das Regenerativverfahren oder das Neckarverfahren günstig, daß im Kessel unter dem Einfluß der Kesseltemperatur eine Spaltung der Soda in Ätznatron und freie Kohlensäure stattfindet. Genügt die hierbei gebildete Ätznatronmenge auch zur Ausscheidung der Magnesia, so kann mit dem Verfahren, weil bei sehr hoher Temperatur gearbeitet werden muß, eine weitgehende Enthärtung erzielt werden. Genügt die gebildete Ätznatronmenge aber nicht, so wird die Enthärtung im Reiniger nur unvollkommen sein, und erst im Kessel selbst erfolgt die Abscheidung der nicht im Reiniger ausgeschiedenen Härtebildner. In diesem Falle wird also die Kesselanlage selbst ein Teil der Wasserreinigungsanlage.

Man ist also bei der Wirkung dieses Verfahrens auf eine unbestimmte Größe angewiesen, da man nie sicher ist, in welchem Grade die im Kessel befindliche Soda sich in Ätznatron und freie Kohlensäure spaltet. Es ist zu erwarten, daß das Verhältnis abhängig ist einmal von der Konzentration der Soda im Kesselwasser und dann auch von der Beschaffenheit des Rohwassers. Ist die Carbonathärte eine hohe, so wird auch die im Reiniger zurückgebildete Soda oder das Natriumbicarbonat entsprechend hoch sein, und die auf diese Weise fortlaufend in den Kessel gepumpte halb oder ganz gebundene Kohlensäure muß immer wieder abgespalten werden. Diese Überlegungen führen auch zu der Erkenntnis, daß die Auffassung Preus, daß nämlich gerade beim Neckarverfahren die gesamte Kohlensäure aus dem Wasser abgeschieden würde, unrichtig ist. Im Gegenteil wird durch die zurückgeführte Soda oder das Ätznatron die Kohlensäure der Kesselsteinbildner wie auch die freie Kohlensäure des Wassers gebunden, und, insofern die aus dem Ätznatron gebildete Soda nicht direkt im Reiniger zur Abscheidung der Nichtcarbonathärte diente, fortlaufend in den Kessel geführt. Es liegen in dieser Hinsicht bei diesem Verfahren die Verhältnisse so ähnlich wie bei dem Basenaustauschverfahren; und wenn der an Soda halbgebundenen Kohlensäure des Wassers nachteilige Wirkungen zukommen, so muß das bei dem Regenerativ- oder Neckarverfahren in gleichem Maße der Fall sein wie auch bei anderen Verfahren, die die Kohlensäure in Bindung in den Kessel bringen.

Chemisch ausgedrückt, verlaufen unter der Einwirkung des zurückgeführten ätznatron- und sodahaltigen Kesselwassers die Reaktionen beim Neckar-(Regenerativ-)Verfahren folgendermaßen:



Während das Natriumbicarbonat unzersetzt fortlaufend in den Kessel gepumpt wird, dient die gebildete Soda neben der dem Reiniger direkt zugeführten Soda zur Abscheidung des Gipes, während die schwefelsaure Magnesia durch Ätznatron ausgeschieden wird:



Genügt die in dem Kessel gebildete Ätznatronmenge nicht, so tritt nur unvollkommene Abscheidung der Magnesia ein. Man ist dann, wenn im Reiniger wirklich eine völlige Enthärtung erzielt werden soll, gezwungen, dem Reiniger neben Soda auch Ätznatron direkt zuzuführen, wodurch das Verfahren wesentlich vereuft wird.

Aus alledem geht hervor, daß die Beschaffenheit des Kesselwassers hinsichtlich Alkalikonzentration und Kohlensäuregehalt beim Neckarverfahren nicht so günstig ist wie Preu angibt. Es ist zwar richtig, daß Zschimmer in bestimmten Fällen die Ersparnisse an Kalk bei diesem Verfahren auf 14,7—58,3% des Gesamtchemikalienverbrauchs berechnet. Bei der späteren Betriebskostenzusammenstellung des Kalk-, Soda- und des Neckarverfahrens kommt Zschimmer jedoch zu dem Schluß, daß die übrigen mit dem Neckarverfahren verbundenen Kosten, die insbesondere durch Wärmeverluste bei dem zur Bedingung gemachten reichlichen Abschlammten der Reaktionsbehälter usw. entstehen, die durch Wenigeraufwand an Kalk herbeigeführten Ersparnisse wohl ausgleichen. Bei dieser Berechnung hat Zschimmer noch nicht einmal berücksichtigt, daß die Speisevorrichtung beim Neckarverfahren jeweils etwa 30% mehr leisten muß als der eigentlich notwendigen Speisewassermenge entspricht. Dies verursacht nicht unerhebliche Kosten.

Gleichzeitig mit dem zwecks Ausübung der chemischen Wirkung in den Wasserreiniger zurückgeführten alkalischen Kesselwasser wird eine fortlaufende Abführung des Schlammes in den Reaktionsbehälter bewirkt, aus dem der Schlamm gemeinsam mit dem aus dem Rohwasser ausfallenden Schlamm abgelassen wird. Diese kontinuierliche Entschlammung kann allerdings nur dann vorteilhaft wirksam sein, wenn im Reiniger selbst eine weitgehende Enthärtung eintritt. Wird hierfür nicht Sorge getragen, und sind die Schlammabscheidungen bei der Nachreinigung im Kessel zu groß, so tritt leicht eine Verlegung der Rücklaufleitungen ein, wodurch die Wirkungsweise des Regenerativ-(Neckar-)Verfahrens vollkommen unterbunden wird, weil diese ja wesentlich auf der Wirkung des rückströmenden alkalischen Kesselwassers beruht.

In seiner Erwiderung auf die Ausführungen Kolbs (Zeitschr. f. angew. Chemie 33, I, 194) beschreibt Preu (Zeitschr. f. angew. Chemie 34, I, 67) eine von der Firma Ph. Müller G. m. b. H. ausgeföhrte Wärme- und Kondensatwiedergewinnungsanlage für salzhaltige Kessel-

abwässer. Es ist verständlich, daß man bei dem Regenerativ-(Neckar)-Verfahren nach Mitteln sucht, um die durch die notwendige Kesselwasserverdünnung verursachten Wärmeverluste möglichst zu vermeiden, weil ja die durch die ganze Wirkungsweise des notwendigerweise mit großem Kesselwasseraufwande durchgeführten Enthärtungsverfahrens verursachten Wärmeverluste an sich schon nicht unbedeutende sind, und weil ferner ein Ausgleich für die bei der Kesselwasserverdünnung verlorengehende Soda, die man dem Kesselwasser zur Erzielung einer genügenden Enthärtung im Überschuß zuführen muß, sehr erwünscht sein muß. Welche Sodamengen bei der Kesselwasserverdünnung verlorengehen, läßt sich an dem von Preu angeführten Beispiel leicht errechnen, wenn man z. B. den durchschnittlichen Sodagehalt des Kesselwassers der von Zschimmer untersuchten acht Fälle mit 2,285 kg je cbm zugrunde legt.

Mit 3000 Litern stündlich abzulassenden Kesselwassers gehen darin jedesmal 6,855 kg Soda verloren. Der Gesamtsodaverlust eines Betriebsjahres beträgt demnach $6,855 \times 24 \times 300 = 49356$ kg Soda. Diesem Verlust wäre der durch den von Preu errechneten Kondensatgewinn verursachte Sodagewinn (unter Zugrundeziehung eines Wassers von 20° Nichtcarbonathärte) von jährlich 1477 kg gutzuschreiben, so daß ein wirklicher Sodaverlust von 47879 kg verbliebe. Bei der Kalkulation des Gewinnes durch die Wärmegewinnungsanlage darf der Sodaverlust beim Regenerativ-(Neckar)-Verfahren nicht vernachlässigt werden.

Ich habe mich in meinen Ausführungen im wesentlichen darauf beschränkt, die Wirkungsweise der von Preu in seine Erörterung gezogenen Wasserreinigungsverfahren zu erläutern, ohne die Vor- und Nachteile der einzelnen Verfahren zueinander abzuwägen. Ich überlasse es vielmehr dem Leser, sich auf Grund der tatsächlichen Wirkungsweise der verschiedenen Verfahren ein Urteil darüber zu bilden, inwiefern die einzelnen Verfahren den von Preu aufgestellten Leitsätzen hinsichtlich der an die Verfahren zu stellenden Anforderungen entsprechen. [A. 72.]

Bestimmung des Benzolkohlenwasserstoffgehaltes im Leucht- und Kokereigas.

Von Dr.-Ing. A. KRIEGER, Jekern i. W.

(Eingeg. 30./4. 1921.)

Unter dieser Überschrift ist von E. Berl, K. Andress und W. Müller in der Zeitschrift für angew. Chemie 1921, 26, S. 125 eine Abhandlung erschienen, in welcher auch die Paraffinmethode zur Absorption der Benzole erwähnt wurde. Da ich mich ebenfalls mit dieser Arbeitsweise und ihrem Ausbau beschäftigt habe, möchte ich nach Rücksprache mit Herrn Dr. Berthold, dessen Arbeit über diesen Gegenstand in diesem Artikel ausführlich beschrieben ist, mich zu diesen Ausführungen äußern. Nach den Angaben wurde unter e) Paraffinmethode nach Berthold-Bauer ein Versuch angeführt, nach welchem mit dieser Methode nur 50% der Benzole ausgewaschen wurden. Es war dabei allerdings darauf hingewiesen, daß die Paraffinabsorption vielleicht etwas zu schwach dimensioniert gewesen war. Da die Verfasser selbst das Gefühl hatten, daß die Anordnung vielleicht nicht richtig war, so wäre es wohl angebracht gewesen, sich genau an die Angaben von Dr. Berthold zu halten, welche noch durch diejenigen in meiner Abhandlung, auf welche Dr. Berthold hingewiesen hat, ergänzt worden sind. In beiden Artikeln ist ausgeführt, daß die Absorptionsflaschen mit 50—100 ccm gefüllt werden, so daß man für die Gesamtflaschen 100—200 ccm Öl erhält gegenüber 17 ccm bei der vorliegenden Abhandlung. Arbeitet man in der Weise, wie sie im Schrifttum ausführlich beschrieben ist, so wird man nach der Paraffinmethode einwandfreie Werte erhalten. Wir aus der Praxis haben dafür den besten Anhalt, indem wir aus der Benzolproduktion wieder auf die Richtigkeit der Methode schließen können. Eine vorbildliche Berechnung nach dieser Richtung wurde vor allem auch von H. Schwenke veröffentlicht. Die Paraffinmethode ist derart einfach und eindeutig, daß sie bis jetzt von keiner anderen übertroffen wird, vor allem auch, wenn man nach meinen neuen Vorschlägen die letzten Wasserreste im Gas durch Einschalten einer Flasche mit Karbid entfernt und wenn man statt Eis, das der einzige wunde Punkt dieser Methode ist, Kältemischungen ohne Eis verwendet. Auf diese Neuerungen werde ich in einem besonderen Artikel näher eingehen. Die Arbeit mit der Paraffinmethode beansprucht einen Gesamtarbeitsaufwand von 30—50 Minuten; ich kann nicht glauben, daß ihr die neue Methode mit aktiver Kohle darin überlegen ist. Nur wenn es gelingen sollte, diese Arbeitsweise ohne Destillation und nur durch die Gewichtszunahme der Absorptionsgefäß verhindern zu können, würde sie sich als Fortschritt auch gegenüber der Paraffinmethode erweisen. Versuche nach dieser Richtung haben bis jetzt ebenfalls einen negativen Erfolg gehabt, da dabei merkwürdigerweise die Werte für Benzol geringer ausfielen als bei der Paraffinmethode. Ich möchte dazu bemerken, daß diese Ergebnisse für die Brauchbarkeit der aktiven Kohle für den Großbetrieb nicht maßgebend sind, dagegen haben sie mir bewiesen, daß es mindestens verfrüht war, für die Betriebskontrolle diese Methode auf Kosten einer anderen zu propagieren. [A. 76.]

Verein deutscher Chemiker.

Berliner Bezirksverein.

Sitzung vom 1. 3. 1921.

Vors.: Dr. Bein. — Prof. Borutta: „Einiges über den Mineralstoffwechsel im menschlichen Körper“.

Anschließend an seinen im Bezirksverein früher gehaltenen Vortrag über „Vitamine“ bespricht Vortr. in ausführlicher Weise die Zusammensetzung der Zellsäfte, bestehend aus Lösungen anorganischer und organischer Verbindungen, kolloidalen Lösungen und die Wirkungen dieser Stoffe aufeinander. Hierauf gibt er einen ausführlichen Bericht über Arbeiten auf genanntem Gebiete, insbesondere über die Wirkung der Salze der Alkali- und Erdalkaligruppe, über die Art des Austausches der Verbindungen untereinander, ferner über den Reaktionsverlauf beim Vorhandensein abnormaler Salzmengen.

Dem interessanten Vortrag folgte eine lebhafte Aussprache.

Beim Punkte: „Kleine Mitteilungen“ bringt Dr. Brönn die Bildung von Ingenieurkammern zur Sprache und bittet den Bezirksverein zu dieser Angelegenheit Stellung zu nehmen. Nach längerer Debatte wurde beschlossen, den Gegenstand in der nächsten Sitzung nochmals zu erörtern. Der Vors. versprach auf Ersuchen des Herrn Direktors Brönn an der nächsten Sitzung des Ingenieurvereins teilzunehmen und für die Bildung einer solchen Kammer event. einzutreten.

Schluß der Sitzung 10 Uhr.

Sitzung vom 5. 4. 1921.

Vors.: Dr. Bein. — Dr. Alfred Freymuth: „Der Chemiker in der Hygiene“.

An der Hand umfangreichen Quellenmaterials sprach Dr. Freymuth zunächst in kurzer, übersichtlicher Weise über die Bestrebungen der Alchimisten im Altertum und Mittelalter, der Apotheker und Chemiker in neuerer und neuester Zeit zur Auffindung von Mitteln für die Bekämpfung der Parasiten — von Bakterien, Protozoen angefangen bis zu den Säugetieren —, erläuterte die Anwendung derselben und ergänzte diese Ausführungen aus dem Schatz seiner Erfahrungen auf dem Gebiete der modernen Schädlingsbekämpfung.

Redner verbreitete sich dann in interessanten Ausführungen und Vergleichen über die Anwendungsmöglichkeiten der vorhandenen Desinfektionsmittel und unterzog die heute in praxi gebräuchlichsten Mittel einer kritischen Würdigung. Ein brauchbares Desinfektionsmittel müsse drei Forderungen erfüllen: 1. in kürzester Zeit wirksam sein, 2. die zu desinfizierenden Gegenstände nicht schädigen und 3. im Gebrauche billig sein.

Chlor, Jod, Brom, Mineralsäuren, freie Alkalien scheiden für die allgemeine Desinfektion wegen Nichterfüllung der zweiten Forderung aus; Gold- und Silbersalze wegen des hohen Preises.

Das Sublimat, das bereits im 9. Jahrhundert von dem arabischen Naturforscher Dschabir (lateinisch Geber genannt) erfunden ist, kann infolge seines hohen Preises und seiner Affinität zu Eiweißkörpern nur beschränkte Verwendung finden. Praktisch sehr gute Mittel sind Seife und Phenole, Kresole und Formaldehyd enthaltende Mittel, auf die im einzelnen eingegangen wurde.

Besonderes Interesse beanspruchten die Ausführungen über Raumdesinfektion mit Gasen: Formaldehyd, schweflige Säure, Blausäure und deren Derivatzyklen, und die Vorführung einer zur Gehaltsbestimmung von Gasen in geschlossenen Räumen dienenden, vom Vortragenden angegebenen Gasbürette. Die Verwendung der schwefligen Säure als Heilmittel gegen Räude fand ebenfalls gebührende Beachtung.

Erstaunlich ist die bakterizide Wirkung einer Reihe von Stoffen, die fast ausschließlich der Therapeutik vorbehalten sind. Neben den ätherischen Ölen, einigen Farbstoffen der Triphenylmethanreihe (Methylviolet, Malachitgrün) und dem Chinin erregten die neuesten Erzeugnisse der chemischen Industrie bei der Zuhörerschaft lebhafte Teilnahme. Derivate des Kupreins, eines Alkaloides der Remigia pedunculata (China cuprea), das Eukupin und Vucin töten gewisse Bakterien noch in Verdünnungen von 1:20000 oder 1:80000. Das Trypaflavin hat noch in Verdünnungen 1:200000 bakterientötende Eigenschaft. Aber den Vogel schießen selenige und tellurige Säure ab, die nach Joachimoglu noch in Lösungen von 1:800000 auf gewisse Darmparasiten wirksam sind.

Redner ging dann auf die an sich nicht neuen Bestrebungen nach Eichung der Desinfektionsmittel ein und wies auf die Schwierigkeiten hin, eine auf alle Desinfektionsmittel in gleicher Weise anwendbare Formel zur Ermittlung ihres Wirkungsgrades zu finden.

Am Schlusse seines Vortrages gab Dr. Freymuth eine kurze Zusammenfassung der Forderungen, die die Hygiene an die weitere Mitarbeit des Chemikers stellt: Im Bereiche der Menschen- und Tierhygiene für Wohnungs-, Schlachthaus-, Kühlhallen- und Stalldesinfektion die Auffindung möglichst geruchloser Mittel, in der Pflanzenhygiene das Einstellen auf die Bedürfnisse der modernen Entomologie.

In der Aussprache, an der sich die zahlreichen Anwesenden beteiligten, sprach Direktor Dr. Norden die Notwendigkeit aus, derartige Vorträge in so gemeinverständlicher Form weitesten Kreisen der Bevölkerung zugänglich zu machen.

Dr. Gärth. [V. 19.]