

heiten ausgearbeiteten Pläne galten der Schaffung billiger Eiweißnahrungsmittel aus der Sojabohne, jedoch hinderte sein Tod deren Vollendung.

Wer Gelegenheit hatte, mit ihm zusammen zu arbeiten, hat stets seine klare Art, zu denken, die geschickte Zielstellung, sein großes Wissen, seine viel-

seitige Erfahrung und sein Führertum bewundert. Bis zu seinem letzten Tage war ihm eine große körperliche Rüstigkeit beschieden. In rastloser Arbeit fand er seine Befriedigung. Wer mit seiner lebenswürdigen und kraftvollen Persönlichkeit in Berührung kam, wird ihn nicht vergessen.
H. Becker-Rose. [A. 49.]

Die Abnahme der Mineralstoffe in erdalkalischen Mineralwässern infolge der Enteisenung.

Von K. WREDE und W. KLING,

Chemisches Untersuchungsamt für die Provinz Oberhessen in Gießen.

(Eingeg. 26. Januar 1931.)

Entsprechend dem vielfältigen Vorkommen des Eisens in der Erdrinde enthalten die meisten Mineralwässer Eisen in geringerer oder größerer Menge, das in Form von Ferrocarbonat gelöst ist. Frisch entnommen ist das Wasser vollkommen klar, trübt sich aber bald unter Abscheidung eines braunen Niederschlages. Durch den oxydierenden Einfluß der Luft wird das Ferro-Ion in das Ferri-Ion umgewandelt, wobei zunächst Ferrihydroxyd kolloidal gelöst bleibt, sich aber allmählich als brauner Niederschlag abscheidet. Wenn auch die im Mineralwasser vorhandene Kohlensäure den Oxydationsprozeß etwas verzögert, so tritt dennoch auch bei den noch so sorgfältig unter Luftabschluß abgefüllten eisenhaltigen Mineralwässern im Laufe der Zeit eine Trübung auf, die das Wasser etwas unappetitlich macht. Da auch ein Eisengehalt von nur 1,5 mg pro Liter von empfindlichen Personen geschmacklich bereits als unangenehm empfunden wird, und auch bei Vermischung von eisenhaltigem Mineralwasser mit Wein und Obstwein leicht Schwarzfärbung durch Bildung von gerbsaurem Eisen auftritt, werden die eisenhaltigen Mineralwässer, sofern sie nicht als Heilwasser zu Trinkkuren, sondern als Tafel- und Erfrischungswasser Verwendung finden sollen, vor ihrer Abfüllung enteisen.

Dies geschieht in Enteisenungsanlagen verschiedener Konstruktionen, deren Grundprinzip ist, das Mineralwasser möglichst ausgiebig mit der Luft in Berührung zu bringen, um eine schnelle Oxydation des Ferro-Ions herbeizuführen. Bei den meisten Enteisenungsanlagen der Mineralwasserindustrie wird das Wasser mittels Düsen oder Brausen einem Behälter zugeführt, dessen

Wie Untersuchungen von E. Bonjean sowie von E. Hintz ergaben, beschränkt sich die chemische Veränderung des Mineralwassers bei der Enteisenung wirklich fast nur auf die Abscheidung des Ferro-Ions; alle übrigen Veränderungen, auch die am ehesten noch quantitativ merkliche Verminderung am Calcium-Ion durch Ausfallen als Carbonat, sind praktisch bedeutungslos, selbstverständlich abgesehen von dem Verluste des Kohlendioxyds, der ja nachträglich wieder gutgemacht wird.

Diese Beobachtung dürfte aber nur bei Mineralwässern zutreffen, die arm an Calciumhydrocarbonat sind. Bei der Untersuchung der in unserem Bezirke vorkommenden zahlreichen Mineralbrunnen war es uns aufgefallen, daß unsere analytischen Befunde bei dem in Verkehr gebrachten Mineralwasser teilweise wesentlich von den Angaben auf den Flaschenetiketten und von den Angaben des Deutschen Bäderbuches über die Zusammensetzung des ursprünglichen Wassers abwichen. Es handelt sich um Mineralwässer, die neben Alkalihydrocarbonat (Natriumhydrocarbonat) in der Hauptsache Erdalkalihydrocarbonate (Calcium- und Magnesiumhydrocarbonate) und erhebliche Mengen freier Kohlensäure enthielten, also um sogenannte erdige Sauerlinge. Die festgestellte Differenz war so groß, daß sie nicht nur durch die Entfernung des Eisenhydrocarbonats, dessen Gehalt im Höchsthalle 50 mg betrug, bedingt sein konnte. An zehn Mineralbrunnen stellten wir durch Untersuchung des Wassers vor und nach der Enteisenung fest, inwieweit hauptsächlich der Gesamtgehalt der gelösten festen Mineralstoffe und der Gehalt an gebundener Kohlensäure durch die Enteisenung beeinflusst wird. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Abnahme in Prozent nach der Enteisenung.

Quelle	I	II	III	IV	V	VI	VIa	VII	VIII	VIIIa	IX	X
Trockenrückstand bei 100°	20,4	10,4	18,5	14,6	12,2	4,3	3,9	6,9	22,3	22,2	24,1	16,3
Gebundenes CO ₂	26,8	15,2	24,8	16,4	18,9	5,3	2,5	10,7	24,3	24,1	36,3	33,6
Freies CO ₂		92,1	92,1	93,5	91,2	90,5	89,8	96,0	95,3	97,0	94,0	
Gelöste feste Stoffe	21,9	15,2	20,0	11,23	13,8	4,6	3,6	7,7	22,8	23,0	27,8	19,8

Boden durchlöchert ist und aus dem das Wasser mit etwa $\frac{1}{2}$ m Fallhöhe in dünnen Einzelstrahlen auf eine Koks-schicht von $1\frac{1}{2}$ m Höhe fließt. Nach dem Passieren der Koksschicht fließt das Wasser mit einer Fallhöhe von etwa 1 m auf ein Kiesfilter, in dem es von dem ausgeschiedenen Eisenoxyd befreit wird. Das klare und vom Eisen befreite Wasser wird in manchen Betrieben sofort mit Kohlensäure versetzt und abgefüllt. Manche Betriebe speichern jedoch das filtrierte Wasser in größeren Behältern auf und verarbeiten es erst nach mehrtägigem Stehen, wenn nötig nach nochmaliger Filtration.

Im Handbuche der Balneologie von Dietrich und Kaminer, Band I, Seite 365, schreiben E. Hintz und L. Grünhut folgendes:

Die Ergebnisse lassen deutlich erkennen, daß die chemische Veränderung des Mineralwassers sich nicht nur auf die Abscheidung des Ferro-Ions beschränkt, und daß alle übrigen Veränderungen doch nicht als praktisch bedeutungslos bezeichnet werden können, wie dies von Bonjean und Hintz bei anderen Wässern beobachtet wurde. Die Abnahme an gelösten festen Mineralstoffen ist in der Hauptsache bedingt durch den Ausfall von Calciumcarbonat, der bei einigen Mineralwässern ganz erheblich ist. Es geht dies deutlich aus dem Rückgang der Zahlen für Trockenrückstand, gebundene Kohlensäure und berechneten Gesamtgehalt an gelösten festen Stoffen hervor. Der bei 100° getrocknete Abdampf-rückstand stellt natürlich nicht den Gesamtgehalt an gelösten festen Mineralstoffen dar, der genau nur durch

Summierung der einzeln analytisch ermittelten Kationen und Anionen bestimmt werden kann. Denn beim Eindampfen des Mineralwassers und Trocknen des Rückstandes entweicht größtenteils das an die Kationen gebundene Hydrocarbonat-Ion. Addiert man die analytisch gefundene Hydrocarbonat-Kohlensäure (gebundene Kohlensäure) zu dem bei 100° getrockneten Abdampfdruckstand, so erhält man Werte, die für diese vergleichenden Untersuchungen als hinlänglich genau erachtet und ungefähr als Gesamtgehalt an gelösten festen Stoffen angesprochen werden können.

Die Abnahme an gelösten festen Stoffen ist nach der Enteisung bei den Quellen I, III und VIII = 20% und darüber, bei der Quelle IX sogar fast 28%. Daß die Werte für gebundene Kohlensäure infolge der Zersetzung der Hydrocarbonatsalze die größte Abnahme aufweisen, ist ja erklärlich. Bei dem stark kochsalzhaltigen Mineralwasser der Quelle X kann die prozentuale Abnahme im Gesamtgehalt der festen gelösten Stoffe natürlich nicht so hoch sein wie die prozentuale Abnahme an gebundener Kohlensäure.

Wie bereits erwähnt, handelt es sich bei den untersuchten Mineralwässern um Sauerlinge, die im Liter 1,5 bis 3,5 g freier Kohlensäure (als CO₂ berechnet) enthalten, teilweise also um Lösungen, die mit Kohlensäure übersättigt sind. Bekanntlich stehen die im Wasser gelösten Bicarbonate in einem gewissen Gleichgewichtsverhältnis zu der im Wasser gelösten Kohlensäure. Wird dieses Gleichgewichtsverhältnis gestört, wie dies durch die Enteisung, bei der ja auch die Kohlensäure zum größten Teil entfernt wird, geschieht, so muß es zu einer Ausscheidung von Calciumcarbonat kommen. Es entsteht aber zunächst eine kalkübersättigte Lösung, aus der das nicht im Gleichgewicht zur freien Kohlensäure stehende Calciumcarbonat restlos erst allmählich ausfällt. Der Ausfall des Calciumcarbonats aus dem kalkübersättigten Wasser wird gehemmt, wenn das Wasser sofort nach der Enteisung und Filtration mit

Tabelle 2.

	Quellwasser vor der Enteisung	Quellwasser nach der Enteisung
Kalk (CaO) mg/l	604	60
Magnesiumoxyd mg/l	724	772

Hiernach hat der Gehalt an Magnesium keine Abnahme, sondern eine geringe Zunahme erfahren, was vermutlich zum Teil auf die Verdunstung des Wassers während der Enteisung und Aufspeicherung zurückzuführen sein dürfte. Auch die Zusammensetzung der auf dem Kiesfilter abgelagerten Ausscheidung gibt Aufschluß über die Art der Ausscheidungen. Wir haben durch Abschlämmen die Ausscheidungen zweier Enteisungsanlagen von der Filtersubstanz entfernt und nach dem Trocknen analysiert. Die Zusammensetzung war folgende (s. Tabelle 3).

Tabelle 3.

	Filterausscheidung der Enteisungs- anlage der Quelle I %	Filterausscheidung der Enteisungs- anlage der Quelle V %
Calciumcarbonat	90,8	92,6
Aluminiumoxyd u. Eisenoxyd	4,76	4,03
Kieselsäure	3,15	3,78
Magnesium	0	0
Schwefelsäure	Spuren	0,93
Chlor	Spuren	Spuren
Nitrate	0	0

Inwieweit auch die Menge der im Mineralwasser seltener vorkommenden Stoffe eine Veränderung durch die Enteisung erfährt, haben wir bisher nicht festgestellt. Es ist aber mit Sicherheit anzunehmen, daß neben Eisen auch Mangan, Phosphorsäure und Arsen ausfallen. Die Veränderungen dieser Stoffe kämen hauptsächlich für die Beurteilung der Mineralwässer in Frage, die speziell als Heilwasser in den Verkehr gebracht werden.

Vergleicht man die Untersuchungsergebnisse der einzelnen Quellen untereinander, so fällt der große

Tabelle 4.

	Quelle VI			Quelle VIII		
	Vor der Enteisung	Nach der Enteisung	Abnahme in Prozent	Vor der Enteisung	Nach der Enteisung	Abnahme in Prozent
Trockenrückstand bei 100°	1835,0	1755,0	4,3	965,0	750,0	22,3
Gebundenes CO ₂	565,4	535,7	5,3	316,8	239,8	24,3
Freies CO ₂	3036,0	288,2	90,5	1430,0	66,0	95,3
Gelöste feste Stoffe	2400,4	2290,7	4,6	1281,8	989,8	22,8
Chlor	210,0	216,0		86,0	86,0	
Gehalt d. gelösten festen Stoffe an gebundenem CO ₂	23,6%	23,4%		24,7%	24,2%	
Gehalt d. gelösten festen Stoffe an Chlor	8,75%	9,4%		6,7%	8,7%	

Kohlensäure gesättigt und auf Flaschen gefüllt wird. Wird das Wasser aber, wie es häufig geschieht, erst im Behälter gefüllt, wo es mehrere Tage stehenbleibt, dann schreitet das Ausfallen des Calciumcarbonats weiter fort, und der Rückgang an Mineralstoffen wird noch größer. Dies zeigen besonders klar die Untersuchungsergebnisse aus Quelle I, IX und X, deren Wasser nach der Enteisung im Behälter aufgespeichert und erst nach mehreren Tagen abgefüllt wurde. Daß die Abnahme der gelösten festen Stoffe in der Hauptsache durch Abscheidung von Eisenoxyd und von kohlensaurem Kalk und nicht von kohlensaurer Magnesia bedingt wird, zeigen die Kalk- und Magnesiabestimmungen, die wir in einem Wasser vor und nach der Enteisung ausführten (s. Tabelle 2).

Unterschied in der prozentualen Abnahme der gelösten Mineralstoffe auf. Man sollte annehmen, daß, je höher der Gehalt an Calciumbicarbonat ist, desto höher auch die prozentuale Abnahme an gelösten festen Stoffen ist. Das ist aber nicht der Fall. Das an Mineralstoffen und an Kalk reiche Wasser der Quelle VI erfährt eine prozentuale Abnahme an gelösten festen Stoffen von nur 4,6%, während das mineralstoffarme Wasser der Quelle VIII eine solche von 22,8% aufweist. Die geringe Abnahme bei Quelle VI und die starke Abnahme bei Quelle VIII haben wir durch wiederholte Bestimmungen festgestellt. Die unter VIa und VIIIA ausgeführte Analyse ist die Wiederholung der Analyse der Quelle VI und der Quelle VIII. Sie liegen zeitlich etwa 6 Wochen voneinander und geben fast die gleichen

Werte. Der absolute Gehalt an gelösten festen Stoffen ist bei den Quellen VI und VIII sehr verschieden, wie aus Tabelle 4 zu ersehen ist. Das Verhältnis der Calcium-Ionen zu den Magnesium-Ionen beträgt bei beiden Wassern 4:1. Der Gehalt der Mineralstoffe an Chlor und gebundener Kohlensäure beträgt bei beiden Wasserproben etwa 8 bzw. 24%, so daß das relative Verhältnis der einzelnen Ionen zueinander bei beiden Quellen ungefähr das gleiche ist. Der Verlust an Kohlensäure infolge Enteisenung beträgt in der Quelle VI etwa 90%, während er bei der Quelle VIII allerdings 95% beträgt. Diese starke Entsäuerung mag die Kalkabscheidung wohl etwas beeinflussen, jedoch nicht in dem Maße, daß eine Abnahme von etwa 23% gegenüber einer solchen von 5% ihre Erklärung findet, denn bei der Quelle VII hatte auch ein Kohlensäurerückgang bis zu 96% stattgefunden, dabei betrug der Rückgang der gelösten festen Stoffe aber nur 7,7%.

Worauf es zurückzuführen ist, daß Mineralwässer mit relativ gleichmäßiger Zusammensetzung durch die Enteisenung und die gleichzeitig erfolgende Kohlensäureentziehung eine prozentual stark voneinander abweichende Abnahme an gelösten festen Stoffen erfahren, ist noch nicht geklärt. Durch weitere Untersuchungen beabsichtigen wir festzustellen, ob die Temperatur des Wassers oder die Konstruktionsart der Enteisenungsanlage oder die Häufigkeit der Rückspülung der Filteranlage einen Einfluß auf das Ausfallen des Kalkes aus den stark kalkübersättigten Lösungen ausüben.

Vorstehende Untersuchungen ergaben, daß erdalkalische Säuerlinge bei der Enteisenung eine Abnahme an gelösten festen Mineralstoffen bis zu 28% erfahren können. Mit vollem Recht stimmt man daher dem in Nürnberg vom Reichsverband Deutscher Mineral-

wasserfabrikanten gefaßten Beschluß zu, wonach in Zukunft als „natürliches Mineralwasser“ nur solche Wasser bezeichnet werden dürfen, welche ohne jede willkürliche Veränderung dem Verkehr zugeführt werden.

Vielfach enthalten Prospekte, Anpreisungen und Flaschenetiketten Analysenangaben über Art und Menge der im Mineralwasser gelösten Bestandteile. Die Analysen sind in dem unverändert aus dem Brunnen fließenden Wasser gemacht worden. Die für das unveränderte Wasser geltenden Analysenwerte werden nun mitunter einfach auf das einer willkürlichen Veränderung (Enteisenung) unterworfenen Wasser angewendet und auf den Flaschenetiketten veröffentlicht, obwohl das behandelte Wasser nach Art und Menge der gelösten Stoffe ganz wesentlich von dem unveränderten Wasser abweicht. Hier liegt zweifellos eine irreführende Bezeichnung im Sinne des § 4, Abs. 3, des Lebensmittelgesetzes vor, denn der Verbraucher erwartet, daß die auf den Flaschenetiketten oder in Prospekten gemachten Angaben sich auf das in Verkehr gebrachte und von ihm gekaufte Wasser beziehen. Der Hinweis auf die vorgenommene Enteisenung genügt unseres Erachtens allein nicht. Der Verbraucher weiß als Laie nicht, daß durch die Enteisenung auch ein wesentlicher Rückgang im Mineralstoffgehalt eintreten kann. Er glaubt in dem gekauften Wasser die Menge Mineralstoffe zu erhalten, die auf dem Flaschenetikett usw. angegeben worden sind. Es muß daher unbedingt gefordert werden, daß die Angaben über Art und Menge der im Mineralwasser gelösten Mineralstoffe auf Etiketten, Prospekten und Anpreisungen sich auf das Wasser beziehen, das in Flaschen in den Verkehr gebracht wird. [A. 19.]

Über die Verbrennungswärmen von mit Säuren behandelter Wolle im Hinblick auf die Theorie der Färbung.

Von Dr.-Ing. W. PÄSSLER und Prof Dr.-Ing. W. KÖNIG, Dresden.

(Laboratorium für Farben- und Textilchemie der Sächsischen Technischen Hochschule, Dresden.)

(Eingeg. 9. Februar 1931.)

Inhalt: Bedeutung thermochemischer Methoden für das Problem. — Bildung und Untersuchung verschiedener Wollsalze. A. Vorarbeiten. B. Verbrennungswärme der Wolle. C. Die Bildung der „Wollsalze“ und ihre Verbrennungswärmen. 1. Wolle und Schwefelsäure. 2. Wolle und Essigsäure. 3. Wolle und Oxalsäure. 4. Wolle und p-Toluolsulfonsäure. 5. Wolle und β -Naphthalinsulfonsäure. 6 a. Wolle und Pikrinsäure. 6 b. Wolle und Pikrinsäure mit Schwefelsäure. 7 a. Wolle und Naphtholgelb S. 7 b. Wolle und Naphtholgelb-S-Säure mit Schwefelsäure. — Zusammenfassung und Folgerungen.

(Fortsetzung aus Heft 16, S. 291.)

2. Wolle und Essigsäure.

Da die Bestimmung des Anions dieser Säure nur indirekt möglich ist, wobei keine genügend genauen Resultate erhalten wurden, mußte hier auf die direkte acidimetrische Methode zurückgekommen werden unter Anwendung bestimmter Versuchsbedingungen.

Es wurde bereits erwähnt, daß die von der Wolle in Lösung gehenden basischen Bestandteile im Mittel 0,00516 g/Äquivalent Säure pro 100 g Wolle entsprechen. Die Abspaltung dieser basischen Bestandteile konnte der in reinem Wasser erfolgenden gleichgehalten werden bei Anwendung stark verdünnter Essigsäurelösung. Es wurden demnach nur 10% Essigsäure auf die Wolle zur Einwirkung gebracht, wobei sich eine Säureaufnahme von 0,303% ergab unter Berücksichtigung obiger 0,00516 g/Äquivalent in der Flotte abgebundener Säure. Die Verbrennungswärme der resultierenden Wollessigsäureverbindung ergab einen

Mittelwert = 5490,2 cal/g.

Mittlere Abweichung $\pm 0,60\%$.

In der Gleichung für die Wärmetönung wurde für die Verbrennungswärme der Essigsäure der von

Berthelot und Matignon¹⁹⁾ ermittelte Wert 3491,1 cal/g zugrunde gelegt. Swietoslawsky²⁰⁾ hat für die Zahlen Berthelots einen Umrechnungsfaktor $a = 0,9965$ festgestellt. Obige Zahl ist also zu reduzieren auf: 3479,0 cal/g. Aus der Gleichung für die sich umsetzenden Gewichtsmengen,

$$1,0000 \text{ g Wolle} + 0,0030 \text{ g Essigsäure} = 1,0030 \text{ g Wollacetat} + X \text{ cal.}$$

ist zu ersehen, daß bei der kleinen Menge gebundener Essigsäure obige Korrektur der Verbrennungswärme keinen wesentlichen Einfluß auf das Endresultat haben kann. Nach Einsetzen der entsprechenden Wärmemengen ergibt sich

$$X = 2,7 \text{ cal.}$$

Bei reiner Salzbildung würde mit einer Wärmetönung von nur 0,62 cal zu rechnen sein. Nimmt man an, daß das verbrannte Wollacetat beim Trocknen noch eine geringe Menge Essigsäure (als flüchtige Substanz) abgegeben hat, so würde sich eine noch unter 0,62 cal liegende Neutralisationswärme berechnen.

¹⁹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 114, 1146 [1892].

²⁰⁾ Bull. Acad. Polonaise (A) 1927, 59.