

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1902. Heft 19.

Ueber das Verhalten des Chlormagnesiums im Flusswasser.

Von H. Erdmann.

(Mittheilung aus dem Anorganisch chemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule Berlin.)

Im Verlauf verschiedener Untersuchungen über die Abwässerung von Chlorkaliumfabriken, welche ich in den letzten Jahren theils im ministeriellen oder behördlichen Auftrage, theils privatum ausführte, habe ich einige Beobachtungen gemacht, welche vielleicht ein allgemeineres Interesse beanspruchen dürften. Da neuere Veröffentlichungen zeigen, dass die Ansichten über das Schicksal des Chlormagnesiums in Flussläufen noch recht wenig geklärt sind, so erlaube ich mir meine Wahrnehmungen in einige kurze Thesen zusammenzufassen, auf die Gefahr hin, dem einen oder dem Anderen der auf dem genannten Gebiete versirten Fachgenossen etwas längst Bekanntes und anscheinend Selbstverständliches zu sagen.

I. Das Flusswasser reichert sich im Gebiete der Kalilager nicht selten mit Chlormagnesium an, ohne dass Industriewässer hineingelangen.

Als Beispiel führe ich die Sondershäuser Wipper an, welche bei ihrer Theilung am Göllinger Wehr (unterhalb Sondershausen und nach Aufnahme der in ihrem Oberlaufe bekannten natürlichen und künstlichen Salzzuflüsse) ärmer an Chlormagnesium ist als an der Mündung bei Sachsenburg:

Chlormagnesiumgehalt pro Liter Wipperwasser (16. VI. 1900).

Am Göllinger Wehr 0,10 g
Bei Sachsenburg 0,13 g.

Also 30 Proc. Gehaltszunahme durch einen natürlichen chlormagnesiumhaltigen Zufluss von so geringer Wasserführung, dass er sich der directen Wahrnehmung bisher entzogen hat. Die Bohrung von „Robertshall“ auf dem linken Wipperufer zwischen Göllingen und Seega hat seitdem erwiesen, dass sich am Unterlaufe der Wipper ein Carnallitlager befindet, welches solche konzentrierte Chlormagnesiumlauge liefern kann. Ging man nun von der Theilstelle (Göllinger Wehr) an beiden Wipperarmen gleichweit stromab, so musste, falls die Versalzung von dem Lager bei Robertshall herrührte, sich die Zunahme

bereits nach kurzer Entfernung bei der Göllinger Wipper zeigen:

Chlormagnesiumgehalt pro Liter Wipperwasser (25. IX. 1901).

Frankenhäuser Wipper vor Bendeleben¹⁾ 0,124 g
Göllinger Wipper bei der Seegaer Brücke²⁾ 0,162 g.

Die in Carnallitlager eindringenden Tageswässer entführen bekanntlich zunächst das Chlormagnesium als das leichtlöslichste Salz nach den Flussläufen. Auch bei Göllingen dürften die chlormagnesiumführenden Quellen am Boden des Flussbettes einmünden, wie dies z. B. oberhalb Sondershausen am alten Soolbade und sonst vielfach im Saalegebiete festgestellt worden ist. In der wasserreichen Unstrut oberhalb Sachsenhausen fand ich 0,14 g Chlormagnesium pro Liter. Dieser beträchtliche Gehalt dürfte ebenfalls nur auf natürliche Quellen zurückzuführen sein.

II. Mit steigendem Chlormagnesiumgehalt eines Flusswassers beobachtet man nicht selten eine Abnahme des Gesamtrückstandes.

Auch für diese These geben die Verhältnisse der Sondershäuser Wipper ein besonders klares und einwandfreies Beispiel. Oberhalb des Göllinger Wehres fliesst die Wipper lebhaft, das Wasser ist dort tadellos gemischt und tritt mit der völlig gleichen Beschaffenheit in beide Theilarme ein; das Chlormagnesium aufnehmende Wasser zeigt aber einen kleineren Trockenrückstand als das weichere des kanalisierten Armes:

	Frankenhäuser Wipper, Seegaer Brücke ³⁾	Göllinger Wipper, vor Bendeleben.
Härtegrade	34,1	32,0
Gesamtrückstand	0,921 g	0,988 g.

Hieraus ist ersichtlich, wie die Zufuhr von etwas Chlormagnesium nicht nur, wie längst bekannt, die Klärung des Wassers von Senkstoffen sondern auch die Abscheidung

¹⁾ Der nach Frankenhäuser führende Wipperarm ist kanalisiert und unbemerkte Zuflüsse sind daher hier nicht möglich. Übrigens zeigte das Wasser beider Wipperarme den gleichen Kalkgehalt.

²⁾ Ein Schacht „Robertshall“ bestand zur Zeit dieser Probeentnahme nicht; ein Einfluss von Grubenwässern ist ausgeschlossen.

³⁾ Wenn das vor dieser Entnahmestelle liegende Dorf Göllingen überhaupt einen nennenswerthen Einfluss ausübt, so dürfte dieser in erster Linie in einer Vermehrung der organischen Stoffe und damit des Trockenrückstandes bestehen.

oder Resorption der gelösten organischen Stoffe fördert.

III. Bei steigendem Flusswasserstande kann eine Steigerung der Härte eintreten, wenn durch das Schwellwasser schwere Salzlaugen aufgerührt werden, die in Vertiefungen des Flussbettes ruhen.

Wie verhängnissvoll die Verhältnisse werden können, wenn oberhalb eines Wehres grosse Massen von Salzsoole ohne genügende Mischvorrichtungen einem Flusse zugeführt werden, hat bereits J. Volhard⁴⁾ an der Hand der von Ohlmüller⁵⁾ gewählten graphischen Darstellung klargelegt: „Vor dem Rothenburger Wehr schwillt infolge der besonderen Stauverhältnisse, die durch die grössere Schwere des salzhaltigen Wassers bedingt sind, der Salzgehalt zu einem Maximum von fast 80 g im Liter an.“

Wenn wir nach der Ursache für diese ungleichmässige Versalzung der Saale fragen, so wird man wohl nicht mit Unrecht auf die Mansfelder Grubenwässer hinweisen, von denen wir noch unter IV zu sprechen haben. Aber es erscheint nicht überflüssig zu betonen, dass auch ohne Zuthun von Bergbau oder Industrie ähnliche Verhältnisse sich natürlich entwickeln können, wo schwere Soolquellen in ein Flussbett einmünden. Man betrachte folgende Zahlen, welche ich einer grösseren, im Auftrage der Kalibohr-Gesellschaft „Robertshall“ von Dr. E. Jünger ausgeführten Analysenreihe entnehme:

Untersuchungen des Wipperwassers im April 1901 (Milligramme im Liter).

Datum April	Wasserstand	Chlor	Schwefelsäure	Kalk	Magnesia	Härtegrade
6.	normal	55,2	175,2	148,0	54,0	21,2
10.	normal	55,2	178,1	212,0	55,0	26,7
16.	gestiegen durch Regenwasser	57,8	185,0	215,0	58,7	27,4
20.	normal	57,8	178,1	213,0	55,0	26,8
22.	normal	50,2	159,1	190,0	50,8	24,1
25.	normal	50,2	175,2	179,0	54,0	23,3

Die nach dem Regen am 16. April beobachteten Gehalte an Chlor, Schwefelsäure, Kalk, Magnesia sind absolut die höchsten aus der ganzen von März bis Mai reichenden, 15 Wasserproben umfassenden Analysenreihe! Mit Ausnahme dieses Regentages war bei der Probeentnahme der Wasserstand immer normal.

⁴⁾ Gutachten in Sachen der Stadt Magdeburg gegen die Mansfeld'sche Gewerkschaft, auf Verfügung des Königlichen Amtsgerichtes Halle a. S. erstattet, S. 5 ff.

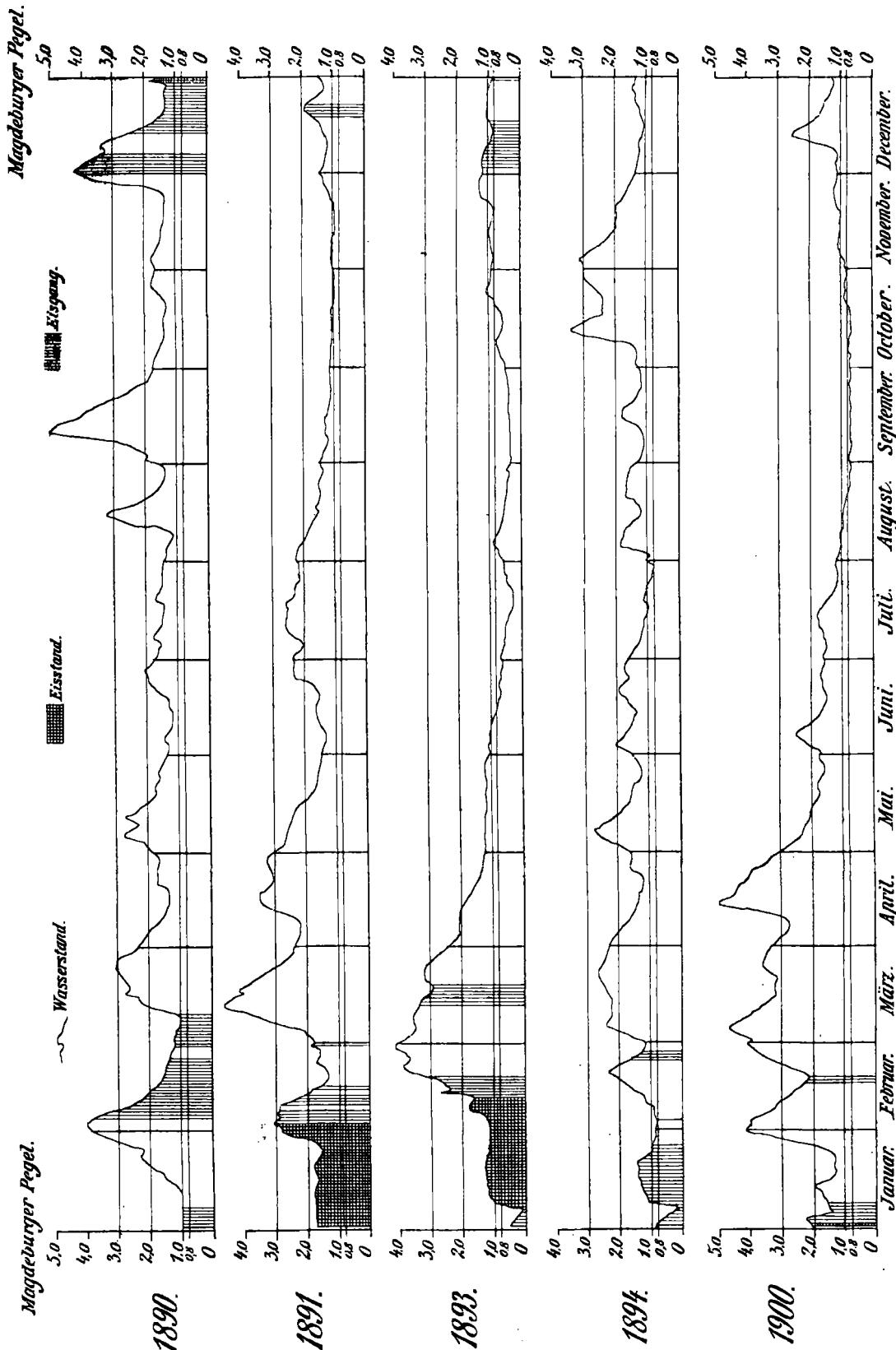
⁵⁾ Arbeiten des Reichsgesundheitsamtes, Band XII, 285 bis 310.

Laugenansammlungen, welche beträchtlich genug sind um sogar gelegentlich eine Versalzung des Hochwassers herbeizuführen, sind natürlich höchst unerwünscht. Während Chlormagnesium wie Chlornatrium in geringen Mengen auf die Pflanzen- und Thierwelt des Wassers einen wohlthätigen, belebenden Einfluss ausüben, ihnen als Nährsalze dienen und die Resorption der organischen Nährstoffe erleichtern, indem sie durch ihre antiseptischen Eigenschaften deren Fäulniss verhindern, muss der plötzliche Übergang aus dem weichen fliessenden Wasser in die darunter stagnirende schwere Lauge ätzend und vernichtend wirken. Und übersteht ein Organismus diesen Stoss, gewöhnt er sich wirklich rasch genug an die meerwasserartige Beschaffenheit des neuen Mediums, so sprengt der durch Salzresorption erhöhte osmotische Druck seine Zellen, wenn wieder unvermittelt Süßwasser hinzuströmt. Dazu kommt, dass diese Laugenansammlungen sich nicht nur bei Hochwasser in Bewegung setzen werden, sondern auch aus anderen Ursachen zu sehr viel ungelegerener Zeit, z. B. im Winter bei Niedewasser, wenn nachdrängende Eisschollen das Flussbett ausfüllen. In einem derartigen Zusammentreffen unglücklicher Umstände haben wir offenbar eine der Hauptursachen für die Magdeburger Wassercalamität am Anfang der 90er Jahre zu erblicken. Die beistehende graphische Darstellung der Elbwasserstände bei Magdeburg mag dies erläutern. 1890 und 1900 sind Jahre normalen Winterwasserstandes mit viel bzw. wenig Eisgang; 1891 hat einen langen Eisstand. Niemals vorher noch nachher ist aber während des Januareisgangs ein so aussergewöhnlich niedriger Elbwasserstand beobachtet worden wie in den Jahren 1893 und 1894. Im Januar 1893 kam dieses Niedrigwasser kurz vor dem Eisstand fast einem völligen Versiegen des Elbstromes gleich und darauf folgte noch ein extrem niedriger Wasserstand vom Juni bis October 1893.

IV. Falls keine neuen Zuflüsse hinzukommen, nimmt die Härte chlormagnesiumhaltiger Gewässer stromabwärts ziemlich schnell ab.

Dieser Satz ist bereits von K. Kraut⁶⁾ auf Grund seiner namentlich im hannöverschen Salzgebiet gemachten Erfahrungen aufgestellt worden. Ein treffliches Beispiel bietet die Zusammensetzung der Saale oberhalb und unterhalb der den Schlüsselstollen mit einem Gehalt von $144\frac{1}{2}$ kg fester Salze pro Secunde

⁶⁾ Die Kalifabrik der Provinz Hannover und die Abwässer der Chlorkaliumfabriken (Berlin 1898), 24.



zuführenden Schlenze. Die Proben entnahm ich am 7. Januar 1901 bei mässigem Frost. Saale oberhalb und unterhalb der Mansfelder Salzzuflüsse.

	Saale bei Trebitz	Schlenze bei Friedeburg	Saale 200 m unterhalb der Schlenze- mündung
Gesammtrückstand im Liter . . .	840 mg	140137 mg	5017 mg
Kalk (CaO) . . .	170 mg	1752 mg	224 mg
Magnesia (MgO) .	58 mg	829 mg	63 mg
Härtegrade	25°	291°	31°

Unter der Annahme dass der Kalkgehalt nach der Vermischung der Wässer eine nachträgliche Änderung nicht mehr erlitten habe, ergiebt sich aus diesen Zahlen eine Abnahme des Gesammtrückstandes (vgl. oben unter II) von 3 Proc., der Magnesia von 80 Proc., der Gesammthärte von 33 Proc.:

	Berechnet	Gefunden	Selbst- reinigungs- effect	Proc.
	mg	mg	Proc.	
Rückstand . . .	4319	4177	97	3
Kalk (CaO) . . .	54	54	100	0
Magnesia (MgO) .	25	5	20	80
Härte	9,0	6	67	33

Die auf das Verschwinden der Magnesia und auf die Abnahme der Härte bezüglichen Zahlen bieten auch dann nahezu das gleiche Bild, wenn man den Selbstreinigungs-effect in Bezug auf das Gesammtückstandsgewicht gleich Null setzt und die Annahme zulässt, dass nach der Versalzung noch eine Kalkaufnahme aus dem Boden stattgefunden habe:

	Berechnet	Gefunden	Selbst- reinigungs- effect	Proc.
	mg	mg	Proc.	
Rückstand . . .	4177	4177	100	+ 0
Kalk (CaO) . . .	52	54	103	- 3
Magnesia (MgO) .	24	5	21	+ 79
Härte	8,6	6	69	+ 31.

Die Wahrheit dürfte zwischen beiden Annahmen in der Mitte liegen. Jedenfalls ist die Thatsache festzuhalten, dass Flussläufe unter günstigen Umständen bereits auf ganz kurze Entfernung rund 80 Proc. der in Form von Chlormagnesium zugeführten Magnesia und reichlich 30 Proc. der von demselben Abwasser herrührenden Härte wieder durch Selbstreinigung verlieren können.

Das grosse praktische Interesse, welches derartigen Beobachtungen zukommt, machte es wünschenswerth, diese Vorgänge auch im Laboratoriumsexperiment nachzuahmen. Die Versuche, welche ich nach dieser Richtung hin angestellt habe, sind zwar keineswegs erschöpfend; es sei mir aber doch gestattet,

sich jetzt darüber zu berichten, da die mannigfachen Aufgaben meines Berufes mich nöthigten, diese Versuche einstweilen zu unterbrechen. Auch glaube ich schon aus dem Grunde nicht länger schweigen zu sollen, weil neuerdings von der „Königlich wissenschaftlichen Deputation für das Medicinalwesen“, also von sehr autoritativer Seite die Ansicht ausgesprochen worden ist, dass sich solche Vorgänge der Selbstreinigung überhaupt im Laboratoriumsexperiment nicht beweisen liessen⁷⁾) und die Specialfachliteratur trotz der anfänglich ausgesprochenen Zweifel⁸⁾ sich allmählich dieser Ansicht anzuschliessen beginnt⁹⁾). Eine nähere Durchsicht der Arbeit von Rubner und Schmidtman ergiebt freilich sofort, dass die Anschaungen der Herren Referenten leider sehr wenig von chemischem Geiste durchdrungen sind. „Im Flusswasser“, so sagen Rubner und Schmidtman, „giebt es keinen Einfluss, welcher die gebundene Schwefelsäure auszuscheiden vermöchte“. Hat die deutsche Medicinische Wissenschaft der Arbeiten Hoppe-Seyler's über Cellulosegährung wirklich so vollkommen vergessen, dass ihre berufenen Vertreter eine solche Behauptung aufstellen können? Müssen wir sie erst auf die ausländischen Forscher¹⁰⁾ hinweisen, welche diese Untersuchungen auf das Eifrigste fortsetzen?

Nicht nur die Spaltung der Cellulose in Methan und Kohlensäure sondern auch die damit verbundene Reduction der im Wasser gelösten oder suspendirten Sulfate ist ein gewaltiger, geradezu gebirgsbildender Process. Davon zeugen einerseits die so überaus verbreitet vorkommenden mehr oder minder dolomitischen Mergel und Kalksteine, andererseits die sedimentären Schwefelablager-

⁷⁾ Rubner und Schmidtman, Über die Einwirkung der Kaliindustrieabwasser auf die Flüsse, Vierteljahresschrift für gerichtliche Medicin 1901, Supplementheft S. 10.

⁸⁾ „Das Wasser“, referirende Zeitschrift über Leistungen und Fortschritte der gesammten Wasserwissenschaft 1901, 204.

⁹⁾ „Können Abwässer aus Kalifabriken und ähnlichen Betrieben in öffentlichen Gewässern durch die unter der Bezeichnung Selbstreinigung bekannten Vorgänge ganz oder theilweise abgeschieden oder sonst beseitigt werden?“ Dasselbst 1902, 31.

¹⁰⁾ Omelianowski (Tageblatt der 11. russischen Naturforscherversammlung Petersburg, Januar 1902) führt nicht weniger als 10 Forscher an, die über diesen Gegenstand gearbeitet haben und sagt in russischer Sprache ungefähr Folgendes:

„Die Auflösung der Cellulose als Ergebniss der Einwirkung von Mikroorganismen zeigt sich als einer der mächtigsten natürlichen Vorgänge, die unaufhörlich auf dem Erdball weiter gehen“. — Vgl. a. den Aufsatz desselben Verfassers, der in deutscher Sprache in dem laufenden Jahrgange des Centralblattes für Bacteriologie (2. Abtheilung) erschien ist.

rungen, um deren Bildung sich namentlich die schwefelwasserstoffabsorbirenden und Schwefel in ihren Zellen ablagernden Begiatoen verdient machen (Winogradski¹¹). Nach Zopf¹²) erzeugt ein während einiger Sommerwochen „blühender“ See pro Hektar mindestens 20 kg Schwefel jährlich. Zur Bildung des freien Schwefelwasserstoffs, dessen die in Rede stehenden Algen und Bacterien zur Unterhaltung ihrer Lebensenergie bedürfen, trägt aber nicht unwe sentlich das Chlormagnesium bei, welches sich mit dem durch Gypsreduction entstehenden Schwefelcalcium bekanntlich sehr leicht und glatt umsetzt nach der Gleichung:

$$\text{MgCl}_2 + \text{CaS} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Mg(OH)}_2 + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$$

Durch diesen letzteren Vorgang ändert sich die Härte des Wassers zunächst nicht. Dass aber das hierbei entstehende Chlorcalcium in den natürlichen Gewässern zerlegt werden könne, sind Rubner und Schmidtma nn geneigt zuzugeben; sie erinnern selbst an das „kohlensaure oder doppeltkohlensaure Alkali, welches in manchen Flüssen vorkommt“. Vorübergehend wird das Chlor offenbar häufig an Ammonium gebunden¹³), bis sich unter dem Einflusse der Pflanzentätigkeit die in den Gesteinen vorliegende mächtige und nie versiegende natürliche Alkalquelle genügend erschliesst. Namentlich die Feldspathe kommen hier in Betracht. Die emsigste Zersetzungstätigkeit entwickeln nicht nur die Landpflanzen, sondern auch die Wasserpflanzen bis zu den kleinsten ergrünenden Organismen herab an solchem Gestein; wird es doch gerade den letzteren in der für die Resorption besonders günstigen Form feinsten Schlammes dargeboten. Sie bemächtigen sich des Kalis, dessen sie für ihre Lebensfunktionen bedürfen; das in etwa der gleichen Menge vorhandene Natron entlassen sie mehrwärts. Fänden diese Natronmassen in den natürlichen Gewässern keine Erdalkalichloride, mit denen sie sich zu harmlosem Seesalz umsetzen, wie traurig würde es da wohl um die hygienische Beschaffenheit unserer Flussläufe bestellt sein, von welchen jetzt schon „manche“ kohlensaures Alkali enthalten, weil sie aus den stetig anwachsenden Ortschaften unerhörte Mengen alkalischen Schmutzes aufzunehmen haben!

¹¹) Vgl. H. Erdmann, Zeitschr. f. Naturwissenschaften 1887, LX, 602.

¹²) W. Zopf, daselbst 1887, LX, 85.

¹³) Vgl. über die Vertheilung des Ammoniaks und der Kohlensäure zwischen den Gewässern, dem Boden und der atmosphärischen Luft die pflanzenphysiologischen Betrachtungen von Berthelot und André, Compt. rend. 1887, CIII, 716.

Auf die fällende Wirkung von Kiesel säurehydrat und von phosphathaltigen Silikaten¹⁴), sowie auf die Bildung unlöslichen Magnesiumaluminats¹⁵), welche bei der Selbstreinigung chlormagnesiumhaltiger Flüsse ebenfalls eine Rolle spielen dürfte, sei hier nur kurz hingewiesen. Wir gehen zu den Versuchszahlen über.

Da bei der Selbstreinigung der Wässer die Mikroorganismen bekanntermaassen eine sehr wichtige Rolle spielen¹⁶), theile ich zunächst meine Versuche mit Flusschlammwasser mit. Die Schlammwasserproben waren entnommen:

1. Der Spree an der Berlin-Charlottenburger Brücke (Garten-Ufer);
2. der Saale bei Bernburg oberhalb der Mühle in der Nähe des Schlosses;
3. der Bode oberhalb Stassfurt;
4. der Elbe bei Rossau oberhalb der Elbbrücke (linkes Ufer).

Zusammensetzung der Flusschlammwässer.

Insgesamt:

	Spree	Saale	Bode	Elbe
Trockenrückstand (100 ccm)	0,9680	10,142	17,470	4,345
Glührückstand	0,7517	8,347	15,318	3,686
Magnesia (MgO)	—	0,0254	0,0177	0,0127.

Filtrirt:

	Spree	Saale	Bode	Elbe
Trockenrückstand (100 ccm)	0,0340	0,1700	0,0442	0,0425
Magnesia (MgO)	0,0054	0,0109	0,0031	0,0014
Härte	15,6	49,7	10,0	13,0.

Die Proben wurden möglichst frisch verwandt; beim Öffnen der verschlossenen Flaschen zeigte sich Druck, der von dem entwickelten Methan herrührte. Je 500 ccm des Schlammwassers wurden mit 5 ccm Chlormagnesiumlauge versetzt und nach einstündigem tüchtigen Durchmischen 100 ccm zur Analyse abfiltrirt. Zur weiteren Untersuchung wurde der Rest noch 48 Stunden im Schüttelapparat durchgemischt, ehe die zweite Probe entnommen wurde; eine dritte Analyse wurde nach weiteren acht Tagen ausgeführt.

Rückgang gelösten Chlormagnesiums durch Selbstreinigung.

(Gehalte an MgCl_2 in Milligrammen pro 100 ccm.)

	Spree	Saale	Bode	Elbe
Ursprünglich	374,9	332,1	329,6	309,7
Nach einer Stunde	331,4	284,0	299,6	246,1
Nach 48 Stunden	314,3	284,2	282,6	237,9
Nach 10 Tagen	303,4	284,0	276,7	240,0

Abnahme in Proc.:

Abnahme in 1 Stunde	11,60	14,48	9,10	20,53
Abnahme bei Schluss des Versuches . . .	19,07	14,48	16,05	22,50.

¹⁴) Vgl. Nansen's Abwasserreinigung, Dingl. polyt. Journ. 1887, CCLX, 469.

¹⁵) F. Maxwell Lyte, Chemical News 1886, LIII, 217.

¹⁶) Emich, Wiener Monatshefte VI, 77.

Die Wirksamkeit des Flusschlammes war also in der ersten Stunde durchweg sehr kräftig; dann nahm sie ab, offenbar, weil es in meinem Laboratorium nicht möglich war, die in der Natur vorhandenen günstigen Lebensbedingungen für die Mikroorganismen festzuhalten. Bemerkenswerth ist auch, dass der Schlamm der Saale und der Rode, welche in ihrem Laufe bereits viel Chlormagnesium aufnehmen, weniger wirksam erscheint als derjenige der Spree und der Elbe. Mit der Abnahme der Magnesia stieg mitunter der Kalkgehalt des Wassers während des Versuches ein wenig, die Gesamthärte verminderte sich aber trotzdem beträchtlich.

Knapp¹⁷⁾ fand, dass Hochofenschlacke in Berührung mit Chlormagnesiumlösungen ihr Calcium gegen Magnesium austauscht und Chevalet¹⁸⁾ konnte in einem mit Kesselstein belegten Kessel 60 kg Chlormagnesium so vollständig zur Umsetzung bringen, dass in dem nach 18 Stunden abgelassenen Kesselwasser nur Spuren von Magnesia nachzuweisen waren. Nach diesen Erfahrungen war es nicht ausgeschlossen, dass sich schon bei gewöhnlicher Temperatur selbst bei Abwesenheit von Mikroorganismen eine Einwirkung chlormagnesiumhaltigen Wassers auf die in den Flussläufen vorkommenden natürlichen Silikate nachweisen lassen würde. Ich behandelte daher im Schüttelapparat staubfeines Feldspathpulver (5 g) mit destillirtem Wasser (500 ccm) unter Zusatz von Chlormagnesiumendlauge (5 ccm):

1. Tag.	2. Tag.	3. Tag.
Magnesiumpyrophosphat		
aus 100 ccm . . .	0,4241 g	0,4238 g
	0,4144 g	

Rubner und Schmidtman weisen auf die starke Verdünnung hin, welche die Abscheidung des Chlormagnesiums aus den Flusswässern verhindere. Wie aus vorstehenden Ausführungen ersichtlich, entspricht dies gar nicht den gegenwärtigen Verhältnissen: die Chlormagnesiumlaugen laufen jetzt tatsächlich meist ziemlich concentrirt ein, sinken in dem Flusse sofort zu Boden und setzen sich dort mit dem Schlamm sehr rasch um. Eine Änderung dieses Zustandes zu Gunsten einer stärkeren Verdünnung und wirksameren Verteilung der Laugen erscheint aber wünschenswerth, und es war daher von Interesse, ob wirklich in stärksten Verdünnungen die Selbstreinigung der Flüsse versage. Ich habe dementsprechend Trübwässer mit ganz geringem Schlammgehalt genommen und diesen (je

500 ccm) nur eine äusserst geringe Menge (0,5 ccm) Chlormagnesiumlauge zugefügt.

Selbstreinigung chlormagnesiumhaltiger Trübwässer.

(Milligramme Chlormagnesium pro 100 ccm.)

	Saale	Bode	Elbe
Ursprünglich	35,2	65,9	34,2
Nach einstündigem Schütteln	26,5	64,3	32,8

Die Selbstreinigung der Flüsse von Chlormagnesium lässt sich also entgegen der Angabe von Rubner und Schmidtman in der Natur wie im Laboratoriumsexperiment mit aller Schärfe nachweisen und zwar selbst in Verdünnungen, die weit unter der Geschmacksgrenze liegen.

Ein Fluss, dem in seinem Oberlaufe durch natürliche oder künstliche Zuflüsse ein gewisses Quantum Chlormagnesium einverleibt wurde, wird sich daher in seinem Unterlaufe kaum anders verhalten, als ob er die äquivalente Menge Chlornatrium aufgenommen hätte. In der Nähe der Einlaufstelle von Chlormagnesiumlaugen in die Flüsse sind, eine gehörige Verdünnung und Durchmischung vorausgesetzt, neben den vielfach erörterten, hier und da auch übertriebenen ungünstigen Einflüssen auch gar nicht selten günstige Einflüsse auf die Beschaffenheit des Flusswassers zu beobachten. Man kann sogar behaupten, dass diese günstigen Einflüsse überwiegen, wenn es sich um Flüsse handelt, die grosse Massen städtischer Effluvien aufzunehmen haben. Die Dienste, welche in solchen Fällen das Chlormagnesium zur Neutralisation der alkalischen Strassen-schmutzwässer, zur Klärung und Entfärbung¹⁹⁾, zur Verhinderung der Fäulniss²⁰⁾, sowie zur Wiederbelebung der durch ein Übermaass organischer Abfallstoffe betäubten Thiere und Pflanzen thatsächlich leistet, sind seither meist nicht genügend gewürdigt worden. Die ungünstigen Einflüsse überwiegen natürlich bei einem Flusslauf, der der Klärung und Desinfection gar nicht bedarf und dessen Wasser zu Trink- und Tränzkwecken oder zur Bewässerung besonders feiner und zarter Kulturpflanzen Verwendung findet. Bezuglich der Einflüsse des Chlormagnesiums bei dem industriellen Gebrauch des Flusswassers darf ich auf die neuerdings erschienene treff-

¹⁹⁾ Nach E. Reichardt (Arch. Pharm. 1887 (3), XXV, 252) ist gegenüber den färbenden Bestandtheilen gemischter Natur im Flusswasser die Magnesia wirksamer als Kalk.

²⁰⁾ Vgl. die von C. T. Kingzett (Soc. of chem. Industry Journ. 1887, VI, 702) aufgestellten antisep-tischen Werthe der Chloride sowie über die Verwendung von Chlormagnesium zur Reinigung von Abfallwasser und zur Darstellung von Desinfectionsmassen Dammer, Handbuch der anorganischen Chemie II, 418.

¹⁷⁾ Dingl. polyt. Journ. 1887, CCLXV, 184.

¹⁸⁾ Bericht über den dritten Internationalen Congress für angew. Chemie, Wien 1898.

liche Arbeit von J. Pfeiffer²¹⁾ verweisen und die diesbezüglichen Ausführungen der Herren Rubner und Schmidtmann übergehen, die sich bei der Besprechung des Kesselspeisewassers doch wohl auf ein ihnen ferner liegendes Gebiet begeben haben²²⁾.

Zur Analyse und Beurtheilung der Darrmalze.

Von E. Prior.

(Mittheilungen aus der vom Kgl. Bayer. Staate subv. Versuchsstation für Bierbrauerei zu Nürnberg.)

Die Analyse des Darrmalzes, wie sie gegenwärtig an den Versuchsstationen und Brauereilaboratorien üblich ist, bestimmt den Wassergehalt, die Extractausbeute, den Säuregehalt, den Zuckergehalt oder, richtiger gesagt, den Gehalt an reducirenden Kohlehydraten (Achroodextrine und Maltose) im Extract des Malzes als Maltose berechnet.

Um weitere Anhaltspunkte über die Güte und den Charakter des Malzes, welche gleichzeitig Rückschlüsse auf die Art der Herstellung und Schlüsse auf das Verhalten bei der Verwendung in den Brauereien gestatten, zu gewinnen, finden auch die Art der Maischefiltration, der Geruch und Geschmack des Malzes und der Maische, das Verhalten der Würze beim Kochen, sowie ihre Farbe und Beschaffenheit Berücksichtigung.

Ausserdem unterwirft man das Malz noch der sogenannten physikalischen Prüfung, welche sich auf die Bestimmung des Körner- und Hektolitergewichtes, der Korngrösse (Sortirungsprobe), der Anzahl verglaster, harter und mehlinger, der weissen, braunen und verbrannten Körner, sowie des Procentsatzes an Körnern mit ungelösten Spalten und Stellen im Mehlkörper und endlich auf die Ermittlung der Blattkeimlänge erstreckt.

Wenn nun auch der chemische Theil der Malzuntersuchung befriedigende Werthe liefert, soweit es das stets mehr oder weniger heterogene Untersuchungsmaterial gestattet, und in gewisser Richtung sichere Schlüsse zulässt, so giebt doch die physikalische Prüfung, die ohnedies der individuellen Beurtheilung und Geschicklichkeit einen weiten Spielraum gewährt, bei der Prüfung in verschiedenen Laboratorien weniger gut übereinstimmende

²¹⁾ Zeitschrift für angewandte Chemie 1902, 193 bis 207.

²²⁾ Vgl. K. Kraut, „Cum grano salis: Die Kaliindustrie im Leine- und Wesergebiete und das Gutachten der Königl. wissenschaftlichen Deputation für das Medicinalwesen über die Einwirkung der Kaliindustrieabwässer auf die Flüsse“ (Berlin 1902), S. 42.

und damit weniger zuverlässige Ergebnisse. Abgesehen von den oben erwähnten nicht zu bestreitenden Mängeln hat man zu beachten, dass bei der physikalischen Prüfung, namentlich bei der Feststellung der Körnerbeschaffenheit und Blattkeimlänge, eine verhältnissmässig geringe Anzahl Körner verwendet wird, wodurch sich der erwähnte Einfluss, wie von mir angestellte Versuche ergeben haben, in höherem Maasse bemerkbar macht¹⁾.

Nun ist aber gerade die physikalische Prüfung, welche über die sogenannte Lösung und über Fehler beim Trocknen (Schwelken) und Darren des Malzes u. s. w. bisher alleinigen Aufschluss gab, für die Beurtheilung der Güte des Malzes ungemein wichtig; es ist daher in hohem Grade bedauerlich, dass ihre Ergebnisse, was sich nicht bestreiten lässt, an Unsicherheit leiden.

Ausserdem ist die mechanische Prüfung nicht empfindlich genug, um die feinen Unterschiede in der physikalischen Beschaffenheit der Malzstärke, welche die Güte des Malzes bedingt und die Ausbeute in der Praxis beeinflusst, erkennen zu lassen, denn Körner, in welchen sich die mangelhafte Lösung innerhalb gewisser Grenzen durch das ganze Korninnere erstreckt, werden bei der Schnittprobe oft noch mehlig oder bei der Durchleuchtungsprobe noch schwarz erscheinen, obgleich sich die Stärke schon in schwer aufschliessbarem Zustande befindet.

Andererseits aber können Mängel in der physikalischen Beschaffenheit der Malze durch erhöhten Diastasegehalt ganz oder theilweise ausgeglichen werden und fallen dann weniger in die Waagschale. Die übliche Analyse lässt das aber nicht erkennen und führt daher wohl manchmal zu einer Beurtheilung des Malzes, die dasselbe nicht verdiente.

Es ist deshalb schon seit längerer Zeit mein Bestreben gewesen, die chemische Analyse des Malzes zu erweitern bez. zu ergänzen, um auf wissenschaftlichem Wege zu unantastbaren Schlüssen über Charakter und Qualität der Malze zu gelangen, ohne, wie ich gleich hier bemerken will, die bisher geübte physikalische Prüfung, soweit es sich um die Schnitt-, Durchleuchtungs- und Sortirungsprobe handelt, als entbehrlich bezeichnen zu wollen, denn die Ergebnisse der mechanischen Prüfung werden die auf chemischem Wege gefundenen immer bestätigen und ergänzen und zur weiteren Aufklärung beitragen.

Um auf chemischem Wege über die Beschaffenheit des Malzes in der angeführten Richtung Aufschluss zu erhalten, hat man

¹⁾ Siehe meine Abhandlungen über „Die Vorbereitung des Malzes zur Analyse“ im Bayerischen Brauer-Journal XII, 1902, Seite 51.