

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1902. Heft 34.

## Ueber das Verhalten des Chlormagnesiums im Flusswasser.

Von Dr. Otto Pfeiffer, Chemiker der städt. Gas- und Wasserwerke Magdeburg.

Während die wohl begründete Lehre von der Selbstreinigung der Flüsse eine Reihe von Vorgängen umfasst, welche auf die Aufzehrung der organischen Verunreinigungen durch den Fluss hinauslaufen, hat es bislang an Beobachtungen ähnlicher Erscheinungen gefehlt, aus welchen ein allmähliches Verschwinden auch der gewöhnlichen anorganischen Bestandtheile im Laufe des Flusses erschlossen werden könnte. Die Stimmen mehren sich aber in letzter Zeit, dass eine derartige Selbstreinigung denkbar sei, wenigstens im Hinblick auf das Chlormagnesium, welches mit den Endlaugen der Kalifabriken in grossen Mengen nach den Flussläufen geräth und daselbst in mannigfacher Hinsicht unbequem wird. Man erkennt leicht die Vaterschaft der neuen Lehre; an positiven Beweisen hat es aber gefehlt, bis kürzlich H. Erdmann eine Reihe bezüglicher Beobachtungen über diesen Gegenstand, unter gleicher Überschrift wie für gegenwärtige Zeilen, in dieser Zeitschrift (S. 449) bekannt gegeben hat. Wenn auch zugegeben werden muss, dass die Wahrnehmungen des Verfassers in hohem Grade dazu geeignet sind, eine Selbstreinigung der Flüsse von Chlormagnesium glaubhaft erscheinen zu lassen, so können die abgeleiteten Schlussfolgerungen doch nicht unwidersprochen bleiben, in Rücksicht auf einige gegensätzliche Thatsachen. Insbesondere scheint mir die Übertragung der in ihrer Allgemeinheit gewiss zuverlässigen Laboratoriumsversuche Erdmann's auf die im Elbestrom vorhandenen Verhältnisse nicht in dem Maasse statthaft, wie dies der Herr Verfasser wünscht.

Derselbe mischt Flusschlammwasser der Spree, Saale, Bode und Elbe mit Kaliendlauge und findet nun durchgehends eine mit der Zeit fortschreitende Verminderung des Chlormagnesiumgehaltes, der (nach zehntägigem Schütteln der Probe) bis um 22,5 Proc. zurückgeht. Um dem Einwande vorzugreifen, dass diese Art der Selbstreinigung im Flusse selbst versage, Angesichts der starken Verdünnung des wirksamen Schlammes, werden

die Versuche wiederholt mit Trübwässern von natürlichem, ganz geringem Schlammgehalt und einem Zusatz von 34 bis 66 mg Chlormagnesium in 100 ccm. Erdmann findet jetzt bereits nach einstündigem Schütteln den folgenden Rückgang der Magnesiumgehalte: für Wasser der Saale 24,7 Procent, Bode 2,4 Procent, Elbe 4,1 Procent.

Dieses Ergebniss muss im Hinblick auf die anscheinend erheblichere Wirksamkeit des Saalewassers befremden, um so mehr, als Erdmann selbst gerade eine Spalte zuvor als bemerkenswerth hervorhebt, „dass der Schlamm der Saale und der Bode, welche in ihrem Laufe bereits viel Chlormagnesium aufnehmen, weniger wirksam erscheint, als derjenige der Spree und Elbe.“ — Der Unterschied der Wirkungswerte zwingt also fast zu der Annahme eines Versehens. Ich finde diese Vermuthung bestätigt durch eine Nachprüfung mit Trübwater der Saale, das ich an der von Erdmann bezeichneten Entnahmestelle (Bernburg, oberhalb der Mühle, in der Nähe des Schlosses) am 25. Juli entnommen, mit Chlormagnesium versetzt und unter denselben übrigen Maassnahmen wie der vorgenannte Verfasser untersucht habe, mit dem einzigen Unterschied, dass die Hauptprobe 24 Stunden (anstatt nur einer) im Schüttelapparat belassen wurde.

Milligramm Chlormagnesium in  
100 ccm Trübwater der Saale:

Ursprünglich	a) 44,4	b) 44,9
Nach 24 stündigem		
Schütteln	a) 44,6	b) 44,5

Die Trübe des Wassers hat also nicht den geringsten Einfluss auf den Chlormagnesiumgehalt ausgeübt; und wenn man dieses Ergebniss ergänzt durch die von Erdmann selbst für Bode- und Elbewasser festgestellten Befunde, so bleibt für die Selbstreinigung des Flusses nichts mehr übrig.

Erdmann ist nun zwar der Ansicht, dass die Chlormagnesiumlaugen mit dem auf dem Flussbett ruhenden dicken Schlamm des Flusses, in welchen sie sich gerade ergießen, direct in innige Berührung kommen, wegen ihrer Schwere, und dass sie sich daher rasch umsetzen. Unter ganz besonderen Umständen mögen sich die Vorgänge dieser Art gestalten; so bei der Einmündung der

Schlenze in die Saale, auf welches von Erdmann gewählte Beispiel ich noch zurückkommen werde. In allen anderen Fällen kann eine Unterschichtung der in ein strömendes Wasser sich ergieissenden Endlaugen schwerlich angenommen werden.

Irgend welcher bemerkenswerthe Einfluss des Flussschlammes auf den Chlormagnesiumgehalt des Wassers müsste sich ferner durch eine bedeutende Anhäufung von Magnesia im Schlamm zu erkennen geben. Dies ist jedoch nach den von Erdmann selbst vorgenommenen Schlammwasser - Untersuchungen keineswegs der Fall. Derselbe findet nämlich in je 100 ccm Flussschlammwasser der

	Saale	Bode	Elbe
mit Glührückstand	8,3	15,3	3,7 g
insgesammt . . .	0,0254	0,0177	0,0127 g MgO
davon im Filtrat . . .	0,0109	0,0031	0,0014 g -
also im Schlamm . . .	0,0145	0,0146	0,0113 g -
bezogen auf Glüh-			
rückstand . . .	0,18	0,09	0,31 Proc. -

In der Annahme, dass das untersuchte Flussschlammwasser das ganze Strombett erfüllt hätte, dass ferner der anorganische Bestandtheil desselben ursprünglich keine Magnesia enthalten hätte, dass endlich das Wasser seinen gesammten Magnesiagehalt sofort an den Flussschlamm abgegeben hätte; — selbst unter diesen denkbar günstigsten Voraussetzungen würde der Schlamm im Falle der Elbe doch nur eben hingereicht haben, um schon nach achtmaliger Erneuerung des Wasserbestandes den angegebenen Magnesiagehalt aufzunehmen. An irgend welche nachhaltige Wirkung ist also gar nicht zu denken.

Auch die directen Beweise des Rückganges der Magnesia in Flussläufen, welche Erdmann unter Abschnitt IV seiner Veröffentlichung zu erbringen sucht, sind in mehrfacher Hinsicht anfechtbar. Schon die Fassung der diesem Abschnitt vorangestellten These kann in ihrer Allgemeinheit nicht anerkannt werden: dass nämlich die Härte chlormagnesiumhaltiger Gewässer stromabwärts ziemlich schnell abnehme. Es ist nun allerdings der Vorbehalt eingeschaltet: „falls keine neuen Zuflüsse hinzukommen“; es ist dabei aber offenbar nur an die sichtbaren Zuflüsse gedacht. Welche bedeutende Rolle den Grundwasserströmen für die Wasserführung der Flüsse zukommt, geht z. B. hervor aus den von Thiem für die Stadt Magdeburg angestellten Erhebungen in der Elbaue, südwärts der Saale, zum Zwecke einer Grundwasserversorgung. Wo sich aber die Wasserführung des Flusses unübersehbar verändert, werden alle Speculationen über die Einzelbestandtheile im Salzgehalt des Wassers unsicher.

Der in These IV ausgesprochene Satz liesse sich z. B. auch in Bezug auf den Kochsalzgehalt der Elbe behaupten, welcher bei Barby um ein ganz Beträchtliches höher ist, als an der etwa 25 km stromabwärts gelegenen Schöpfstelle des Magdeburger Wasserwerkes. Der scheinbare Zurückgang des Chlors, für welches ja eine Selbstreinigung ganz ausgeschlossen ist, erklärt sich hier aus sehr einfachen Gesetzen der Wasserbewegung, indem das oberhalb Barby in die Elbe einfließende, an Chloriden sehr reiche Saalewasser sich erst ganz allmählich mit der Elbe vermischt, so zwar, dass noch in Magdeburg am linken Flussufer gewöhnlich doppelt so viel Chlor angetroffen wird, wie am rechten<sup>1)</sup>.

Im Besonderen weist Erdmann auf die Magnesiagehalte der Schlenze, sowie der Saale oberhalb und unterhalb dieses Zuflusses hin, und er rechnet aus den Analysenergebnissen der 3 verglichenen Wässer eine Reinigungswirkung in Bezug auf die Magnesia von 80 Proc. heraus. — Ich komme bei der Nachrechnung zu einem ganz anderen Werth. Wenn man nämlich die Rückstands- oder die Kalkmengen vergleicht, so findet man ein Mischungsverhältniss von Saale- und Schlenzwasser wie 100 zu 3. Der Magnesiagehalt der Saale unterhalb der Schlenzemündung würde sich dann zu 83 mg/l berechnen, während Erdmann's Analyse bloss 63 mg/l feststellt; also ein Unterschied von nur 24 Proc., und nicht 80.

Wenn also in dem von Erdmann gewählten Beispiel ein Zurückgang des Magnesiumgehaltes bis zu 24 Proc. zugegeben werden kann, so sind doch die ganz ungewöhnlichen, im Stromgebiet der Elbe nicht mehr wiederkehrenden Verhältnisse nicht ausser Acht zu lassen, welche dieses Ergebniss gezeigt haben könnten. Die Schlenze mit ihren salzreichen Fluthen ergießt sich an einer Stelle in die Saale, wo dieselbe durch das etwa 3 km flussabwärts gelegene Wehr bei Rothenburg gestaut ist, bis zu einer 5 m überschreitenden Tiefe. Die in dieses Becken einfließende Soole hält sich deshalb vorwiegend am Boden des ruhenden Wassers, wie besonders aus den Aufzeichnungen Hellriegel's<sup>2)</sup> hervorgeht:

Chlorgehalt 130 m vor dem Wehr in der Mitte der Saale: an der Oberfläche 1,9 g — 1 m tief 2,6 g — 1,5 m tief 35,6 g — 5 m tief 41,2 g Chlor im Liter. Hier war also die Bedingung gegeben, magnesiareiches

<sup>1)</sup> Journ. f. Gasbel. 1898, S. 716.

<sup>2)</sup> Hellriegel, Schwankungen im Salzgehalt der unteren Saale, S. 323.

Wasser mit dem Flussschlamm in Berührung zu bringen. Schon 2 km unterhalb des Wehres, bei Georgsburg, ist nach Ohlmüller<sup>3)</sup> die Durchmischung des Wassers vollzogen, und es kann von hier ab nach den Wahrnehmungen über die fehlende Wirksamkeit der Trübwässer eine weitere Ausscheidung von Chlormagnesium schwerlich stattfinden, was für die bei der Saale obwalten den Verhältnisse von um so grösserer Bedeutung ist, als erst mit der weiter stromabwärts eimündenden Bode die magnesia-reichen Kaliendlaugen aus dem Stassfurter Industriegebiet dem Flusse einverleibt werden.

Von der Selbstreinigung der Flüsse von Chlormagnesium als einer allgemeinen Erscheinung zu sprechen, dürfte nach vorstehenden Ausführungen als verfrüht bezeichnet werden.

### Bestimmung des Kalkes und der Magnesia in Wasser.

Von A. Grittner.

Im Jahre 1841 liess sich Clark<sup>1)</sup> ein Verfahren patentiren, nach welchem die Härte des Wassers mit gewöhnlicher Seifenlösung bestimmt werden kann. Campbell<sup>2)</sup> untersuchte diese Methode und fand, dass der Kalk und die Magnesia gleiche Mengen Seifenlösung verbrauchen, wenn wir ihre Lösungen getrennt untersuchen; sobald aber ein Gemenge ihrer Lösungen vorliegt, weniger Seifenlösung verbraucht wird, als der Summe der Bestandtheile entspricht. Schneider<sup>3)</sup> bestätigte diese Beobachtung mit der Bemerkung, dass die Bestimmung nur dann gelingt, wenn neben dem Kalk die Menge der Magnesia sehr gering ist und die Summe beider auch ein gewisses Maass nicht übersteigt. Mit der Zunahme der Härte und der Magnesia wird das Resultat schlechter, wie folgende Beispiele zeigen. Ein Wasser, welches 0,3642 g Kalk und 0,0763 g Magnesia enthielt, gab mit Seifenlösung 35,69° Härte statt der berechneten 47,1°. Ein zweites Wasser enthielt 0,0886 g Kalk und 0,0226 g Magnesia, was 12,0° Härte entspricht und mit Seifenlösung wurden nur 8,02° erhalten.

Gleiche Abweichungen fand auch Fleck<sup>4)</sup>, der zugleich beobachtete, dass die Schaumbildung in Wasser, welches viel organische

Substanzen enthält, früher eintritt. Letztere Beobachtung kann auch ich mit dem Hinzufügen bestätigen, dass dies auch bei stark alkalischem Wasser eintritt.

Sowohl Reichardt<sup>5)</sup> als auch auf dessen Aufforderung Ludwig befassten sich mit der Methode von Clark, keiner erhielt aber befriedigende Resultate, obwohl Kali- wie auch Natronseifenlösungen angewendet wurden. Tromsdorf<sup>6)</sup> verwendete zur Härtebestimmung Kaliseife, welche aus Bleiseife erhalten wurde, und von ihm stammt auch die jetzt noch verwendete Vorschrift zur Herstellung der Seifenlösung. Tromsdorf ging mit der Anwendung der Seifenlösung zur Titration soweit, dass er auf diese Weise nicht nur den Kalk und die Magnesia, sondern auch die Schwefelsäure bestimmen wollte. Er hatte aber die Richtigkeit der erhaltenen Zahlen durch die Gewichtsanalyse nicht geprüft. Mohr<sup>7)</sup>, der bekanntlich ein grosser Freund der maassanalytischen Methoden war, zählt die Härtebestimmung mit Seifenlösung zu den unsichersten und schlechteren Methoden.

Mit der Seifenlösung soll man nicht nur die gesammte, sondern auch die bleibende Härte bestimmen können. Diese Resultate können aber nicht richtig sein, denn ein Theil der kohlensauren Magnesia bleibt sogar bei alkalischem Wasser in Lösung, so dass wir auch bei solchem Wasser bleibende Härte finden können, welches Chlor und Schwefelsäure nur in Spuren enthält, und bei geringer Härte der Gesamttrückstand hauptsächlich aus kohlensaurem Natron besteht, wie fast jedes artesische Wasser in Ungarn.

L. W. Winkler<sup>8)</sup> will die Methode von Clark so vervollständigen, dass er den Kalk und die Magnesia bestimmt, letztere ohne vorherige Fällung des Kalkes, wie es Tromsdorf gethan hatte. Winkler geht von reiner Kaliumoleatlösung aus und giebt zuerst zum Wasser eine Lösung von Seignettesalz und Kaliumhydroxyd, wobei sich nur der Kalk mit der Kaliumoleatlösung umsetzt. Versetzt man aber das Wasser mit ammoniakalischer Ammonchloridlösung, so bildet der Kalk wie auch die Magnesia Oleate. In beiden Fällen wird in alkalischer Lösung titriert, wodurch die hydrolytische Dissociation des Kaliumoleates vermieden wird. Bereits Faist<sup>9)</sup> arbeitete in alkalischer Lösung, indem er das Wasser vor der Titration mit Sodalösung versetzte.

<sup>1)</sup> Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt, XII, 285 ff.

<sup>2)</sup> Jahresberichte der Chemie 1850, 608.

<sup>3)</sup> Jahresberichte der Chemie 1850, 610.

<sup>4)</sup> Jahresberichte der Chemie 1856, 564.

<sup>4)</sup> Dingler 185, 226.

<sup>5)</sup> Zeitschrift f. anal. Chemie 10, 288.

<sup>6)</sup> Zeitschrift f. anal. Chemie 8, 333.

<sup>7)</sup> Mohr, Titrilmethoden 1886, 651.

<sup>8)</sup> Magyar kémiai folyóirat 1901, 17. Zeitschrift für anal. Chemie 1901, 82.

<sup>9)</sup> Jahresberichte der Chemie 1852, 781.