

phore und der verschiedenen Atomgruppen sukzessive zu verfolgen.

Ich möchte deshalb an alle Fabriken organischer Farbstoffe die Bitte richten, mir Proben von Farbstoffen zur Weiterführung dieser Versuche zu überlassen. Die untersuchten Farbstoffe wurden mir in liebenswürdigster Weise von den Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. in Elberfeld und der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik zur Verfügung gestellt.

Siegburg.

Bestimmung des Chlormagnesiums im Wasser.

Von Dr. Pfeiffer,

Chemiker der städt. Gas- und Wasserwerke, Magdeburg

(Eingeg. 1./2. 1900.)

Eine Anzahl von Tagewässern Mittel- und Norddeutschlands, welche die Kaliumsalz führenden Gebiete durchfließen und demgemäß die Endlaugen abführen müssen, die sich aus der Gewinnung und Veredlung dieser Salze ergeben, sind infolgedessen reich an Magnesiumsalzen und dadurch in ihrer Verwendbarkeit zu Genuß- und gewerblichen Zwecken oft stark beeinträchtigt. Dabei kommt die Verhärtung des Wassers erst in zweiter Linie in Betracht, weil sie sich im allgemeinen nur um wenige Grade erhebt; für den Trinkwassergebrauch macht sie als solche überhaupt nichts aus. Um so mehr macht sich der Einfluß der Endlaugenbestandteile auf die Genußfähigkeit des Wassers geltend zufolge einer spezifischen Geschmackswirkung, welche nicht der Magnesia schlechthin sondern nur ihrer Chlorverbindung und etwa noch dem Sulfat zukommt. Die Kaliendlaugen enthalten aber in 1 cbm im wesentlichen 380 kg Chlormagnesium, daneben 33 kg Magnesiumsulfat und verschwindende Mengen anderer Salze.

Nach den sehr eingehenden physiologischen Versuchen von Rubner und Schmidtman¹⁾ liegt die Geschmacksschwelle für Chlormagnesium bei dem Verdünnungsgrad 90—110 mg/l, aber noch bei 30 mg/l macht sich ein unangenehmer Nachgeschmack bemerkbar. Mit Recht verwirft daher der Reichsgesundheitsrat in einem Gutachten²⁾ das, wenn auch nur bis zur äußersten Geschmacksschwelle verunreinigte Wasser, als nicht mehr hygienisch einwandfrei für den Trinkgebrauch.

Demgegenüber ist das Magnesiumcarbonat und Bicarbonat, als natürlicher Bestandteil aller Grund- und Tagewässer, auf die Geschmacksempfindung

¹⁾ Gutachten der Königl. wissenschaftl. Deputation für das Medizinalwesen über die Einwirkung der Kalindustriearbässer auf die Flüsse“. Vierteljahrsschrift für gerichtl. Medizin und öffentl. Sanitätswesen, **21**, Suppl., S. 1—25. — Rubner, ebenda, **24**, 1—28, 79—119.

²⁾ „Über den Einfluß der Ableitung von Abwässern aus Chlorkaliumfabriken auf die Schunter, Oker und Aller“. Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte, **25**, Heft 2, 1907.

eher von wohlthätigem Einfluß, wie das Beispiel am Apollinarisbrunnen deutlich lehrt. Dieses köstliche Tafelgetränk verdankt seinen Wohlgeschmack nicht zuletzt einem Gehalt von 150 mg/l Magnesia, welche als Bicarbonat vorhanden ist, beiläufig 21 Härtegraden entsprechend. Wenn man aber das Carbonat durch Neutralisation mit Salzsäure in Chlormagnesium verwandelt, so ist das Wasser schlechterdings nicht mehr zu trinken; es schmeckt bitter, zusammenziehend, mit längere Zeit anhaltendem Nachgeschmack, kurz mit allen das Chlormagnesium kennzeichnenden Geschmackseigenschaften. Daß nicht das Chlorion für sich solche Wirkung auslöst, geht ohne weiteres aus dem Umstand hervor, daß die äquivalente Menge Chlornatrium, nämlich 141 mg/l, nicht einmal an dem rein salzigen Geschmack wahrgenommen werden kann. Hierzu würde es etwa der achtfachen Kochsalzmenge bedürfen.

Bei der Untersuchung von mit Kaliendlauge verunreinigtem Trinkwasser kommt es also nicht so sehr auf die Bestimmung der Magnesia in ihrer Gesamtheit als auf die des Chlormagnesiums an. Einen direkten Weg dazu hat es bis jetzt nicht gegeben. Die Berechnung aus der Vollanalyse beruht auf Annahmen und ist daher unsicher, abgesehen von der Weitläufigkeit des Verfahrens. — In dem unterschiedlichen Verhalten des Chlormagnesiums, bei mäßigem Erhitzen mit dem Krystallwasser alles Chlor in Form von Salzsäure abzuspalten, während alle andern Chloride bestehen bleiben, glaubte nun Verf. den Weg für eine direkte Bestimmung vorgezeichnet zu finden. Der Ausfall grundlegender Versuche spricht für die Richtigkeit dieser Ansicht. Je 5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lösungen von Kochsalz, Chlorkalium und Chlormagnesium wurden für sich allein oder gemischt in einer Platinschale eingedampft und sodann $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde lang auf 400—450° erhitzt. Dann wurde das zurückbleibende Chlor durch Titration gemessen. a) 5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $MgCl_2$, wie angegeben behandelt, zeigte keine Chlorreaktion mehr; alles Chlormagnesium war also zersetzt. b) 5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $NaCl + 5$ ccm $\frac{1}{10}$ -n. $MgCl_2$ zeigte nur noch 5 Äquivalente Chlor an; das Chlormagnesium war zersetzt, Chlornatrium unzersetzt. c) 5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $MgCl_2 + 5$ ccm $\frac{1}{10}$ -n. $CaCl_2$ verhielt sich genau wie zuvor. d) 5 ccm $NaCl + 5$ ccm $CaCl_2 + 5$ ccm $MgCl_2$ zeigte noch 10 Äquivalente Chlor an; Chlormagnesium war also zersetzt, Chlorkalium und Chlornatrium unzersetzt. — Die Wasseruntersuchung gestaltet sich demgemäß wie folgt:

Nach Bestimmung des Chlorgehalts, durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung und chromsaurem Kalium, als Indicator wird eine zweite Probe in einer Porzellanschale mit $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure und ganz wenig Dimethylamidoazobenzol als Indicator genau neutralisiert, um die basische Wirkung des Calciumcarbonats, welches die später vom Chlormagnesium abzuspalten Salzsäure binden würde, aufzuheben. Die Größe der Wasserprobe wird so bemessen, daß zur Titration des Chlors etwa 5—8 ccm Silberlösung verbraucht werden. Man dampft ein, spült den Rückstand mit wenig Wasser in eine geräumige Platinschale und dampft abermals ein, so daß der Trockenrückstand im wesentlichen nur den Boden der Schale bedeckt. Diese bettet man sodann in ein

Sandbad bei $1\frac{1}{2}$ cm hoher Schicht von feinem Stubensand, unter Aufböschung an den Seiten, und erhitzt nun mit einem Muenckebrenner 1 Stunde lang auf $400\text{--}450^\circ$, welche Temperatur nach einmaliger Einregelung mittels eines el. Pyrometers leicht festzuhalten ist. Der Erhitzungsrückstand wird wieder in die vorher benutzte Porzellanschale zurückgespült, zur Titration des noch vorhandenen Chlors. Aus dem Unterschied gegen den ursprüng-

lichen Chlorgehalt ergibt sich die Menge des Chlormagnesiumgehalts, indem 1 Teil Chlorverlust 1,344 Teile Chlormagnesium entsprechen. — Einige Beispiele von derartigen Untersuchungen des Elbwassers, welches zur Trinkwasserversorgung Magdeburgs dient, seien im nachstehenden mitgeteilt, unter gleichzeitiger Angabe des gesamten Magnesiumgehaltes und seines Anteils an der Chlorverbindung.

	2/5. 07	2/7. 08	19/11. 08	26/11. 08	7. 1. 09	28. 1. 09
Chlorgehalt des Wassers, Milligramm in 1 l .	133,0	330,4	648,0	686,0	816,0	552,0
Nach Erhitzen auf $400\text{--}450^\circ$	117,3	287,0	602,0	602,0	745,5	462,0
Unterschied der Chlormenge	15,7	43,4	46,0	84,0	70,5	60,0
Daraus berechnetes Chlormagnesium	21,1	58,3	61,8	112,8	94,7	80,6
Entsprechende Menge Magnesia	8,9	24,7	26,2	47,8	40,1	34,2
Magnesiumgehalt des ursprünglichen Wassers .	20,3	41,4	62,1	78,0	72,0	50,9
Davon also als Chlormagnesium	43,9%	59,7%	42,2%	61,3%	55,7%	67,1%

Es zeigt sich also in den untersuchten Fällen, daß etwa die Hälfte der Magnesia des Elbwassers in der Form der Chlorverbindung vorliegt, was mit anderweitigen Berechnungen ganz im Einklang steht³⁾.

Zur Harzbestimmung in Sulfitzellstoffen.

Von Dr. ERICH OFFERMANN, Aschaffenburg.

Eingeg. 11./2. 1909.

Über Harzbestimmungen in Sulfitzellstoffen ist in der Fachliteratur wenig zu finden. Speziell fehlen Angaben über die Ausführung der Bestimmung und das anzuwendende Lösungsmittel. Wie das Königl. Materialprüfungsamt in Großlichterfelde auf Anfrage mitteilte, werden daselbst Harz und harzähnliche Körper⁴⁾ in der Weise bestimmt, daß man 20 g lufttrockenen Zellstoff fünf Stunden lang im Soxhlet mit Äther extrahiert und nach dem Verdampfen des Äthers den Rückstand bei $98\text{--}100^\circ$ bis zur Gewichtskonstanz trocknet. Unzweifelhaft ist dieses Verfahren das einzig richtige, wenn es sich tatsächlich nur um die Bestimmung von Harz und harzähnlichen Körpern handelt. Denn dafür kommt nur die Ätherextraktion in Frage. Trotzdem kann man in der Praxis der Anschauung begegnen, daß für eine Harzbestimmung in Zellstoffen anstatt Äther ebensogut Alkohol verwendet werden könne. Diese Ansicht ist aber eine irrümliche, wie aus nachstehenden Analysendaten hervorgeht; die durch die Alkoholextraktion gewonnenen Werte sind beträchtlich höher als die durch die Ätherextraktion erhaltenen.

Zur Untersuchung dienten neun aus verschiedenen Fabriken stammende Primazellstoffe, von denen fünf nach dem Mitscherlich'schen und vier nach dem Ritter-Kellner'schen Verfahren hergestellt waren. Die Stoffmuster wurden zerzupft und zwei Tage in einem ziemlich warmen Raume auf

einer Hürde gelagert. Von jedem dieser annähernd lufttrockenen Stoffe wurden gleichzeitig je drei Proben von ca. 15 g in Wägegläsern gebracht und in der einen der absolute Trockengehalt, in der zweiten der Gesamtalkoholextrakt, in der dritten der Ätherextrakt und darauf in dem mit Äther ausgezogenen Stoff das Alkohollösliche bestimmt. Die Dauer jeder Extraktion betrug 8 Stunden. In allen Fällen betrug der zweite, mit Alkohol gewonnene Extrakt mehr als 40% des Ätherextrakts, in einem Fall war er sogar höher als letzterer. In der folgenden Zusammenstellung der gefundenen Werte habe ich den absoluten Trockengehalt der Zellstoffe angegeben, jedoch die erhaltenen Resultate der Extraktionen gleich auf den gebräuchlichen Lufttrockengehalt von 88% umgerechnet.

Art des Zellstoffs	abs. Trockengehalt %	Gesamtalkoholextrakt %	Ätherlösliches %	Alkohollösliches %
Mitscherlich Ia, fest .	91,33	1,01	0,72	0,30
„ normal .	92,51	0,90	0,50	0,37
„ bleichfääh. .	92,72	1,06	0,52	0,55
„ gebleicht .	92,60	0,78	0,52	0,30
„ fest . .	89,94	1,19	0,62	0,55
Ritter-Kellner Ia, fest .	93,30	0,84	0,59	0,25
„ normal .	92,19	0,93	0,62	0,28
„ bleichfähig .	92,93	0,72	0,49	0,27
„ gebleicht .	93,10	0,93	0,67	0,34

Zur Schwefelbestimmung in Kohlen und Koks.

Von Dr. M. HOLLIGER.

(Eingeg. d. 1./1. 1909).

Die an verschiedenen Orten angewandten Methoden zur Bestimmung des Schwefelgehaltes von Kohlen und Koks geben zum Teil recht abweichende Resultate. Da die exakte Ermittlung des Schwefelgehaltes von Brennstoffen technisch wichtig ist, habe ich eine vergleichende Untersuchung der gebräuchlichsten Bestimmungsverfahren unter-

³⁾ Vgl. Pfeiffer, Zeitschrift f. d. ges. Wasserwirtschaft 1908, 77; ferner S. 371, 391.