

Zur Bestimmung des Chlormagnesiums im Wasser.

Von HERMANN EMDE und RICHARD SENST.

Mitteilung aus dem chemisch-pharmazeutischen Institut
der Technischen Hochschule zu Braunschweig.

(Eingeg. 21./7. 1909.)

In einer Prozeßsache handelte es sich um die Frage, ob Brunnen durch die Abwässer einer Fabrik, die Carnallite auf Chlorkalium verarbeitet, verunreinigt seien oder nicht. Die Kaliendlaugen enthalten bekanntlich neben Chlorkalium und Chlornatrium als Hauptbestandteil Chlormagnesium. Es war also wichtig zu wissen, ob und wieviel Chlormagnesium in den Brunnenwässern enthalten war.

In dieser Zeitschrift¹⁾ hat nun kürzlich Pfeiffer ein Verfahren zur direkten Bestimmung des Chlormagnesiums in Wasser angegeben. Es gründet sich auf die Annahme, daß Chlormagnesium bei mäßigem Erhitzen (auf 400—450°) alles Chlor mit dem Krystallwasser in Form von Salzsäure abspaltet, während alle anderen Chloride bestehen bleiben.

Wir haben uns leider überzeugen müssen, daß dieses Verfahren unbrauchbar ist.

Vorausgeschickt sei, daß wir nach den Angaben Pfeiffers zum Erhitzen anfangs ein Sandbad mit 0,5 cm hoher Sandschicht benutzten, dessen Temperatur mit Hilfe eines elektrischen Pyrometers überwacht wurde. Es war uns jedoch nicht möglich, so eine einigermaßen konstante Temperatur zu erzielen, einmal wegen der Schwankungen des Gasdrucks, dann wegen der beträchtlichen Wärmestrahlung; Steckte die Porzellanröhre des Thermoelementes in der oberen Sandschicht, so zeigte das Millivoltmeter unter Umständen 100° weniger an, als wenn die Röhre 2—3 mm tiefer in den Sand hineingesteckt war. Wir verwandten daher zu den nachfolgenden Versuchen einen Muffelofen aus Ton, der mit einer Kombination aus fünf Bunsenbrennern erhitzt wurde; unter die eigentliche Muffel war eine Asbestplatte geschoben. Die Temperatur wurde bei jedem einzelnen Versuche mit Hilfe eines Stickstoff-Quecksilberthermometers, über 520° mit Hilfe eines elektrischen Pyrometers überwacht. Auf diese Weise konnte selbst bei erheblichen Schwankungen des Gasdrucks die Temperatur, auf welche der Trockenrückstand erhitzt wurde, innerhalb etwa 20° konstant erhalten werden.

Bei dieser Versuchsanordnung war es uns nun nicht möglich, die grundlegenden Versuche Pfeiffers mit den Ergebnissen zu reproduzieren, die er fand. Je 5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lösung von

- a) Chlormagnesium,
- b) Chlormagnesium + Chlornatrium,
- c) Chlormagnesium + Chlortcalcium,
- d) Chlormagnesium + Chlornatrium
+ Chlortcalcium

wurden in einer Porzellan- oder Platinschale eingedampft, der Rückstand einige Zeit bei 130—140°

nachgetrocknet, um Verluste durch Abspringen zu verhüten, dann eine Stunde lang auf der jeweils angegebenen Temperatur erhalten, hierauf mit Wasser aufgenommen und nach Mohr mit Silbernitrat und Kaliumchromat titriert. Pfeiffer fand in allen vier Fällen einen Chlorverlust, der 5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃ entsprach, so daß er folgern konnte, daß jedesmal das Chlormagnesium das gesamte Chlor abgegeben hätte, während die übrigen Chloride unverändert geblieben wären.

Unsere Ergebnisse lauten anders:

a) Chlormagnesium.

	und verbrauchten danach	
	ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO ₃	
5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. MgCl ₂ wurden erhitzt auf	I	II
420—440°	0,65	0,7
490—500°	0,48	0,45
550—580°	0,1	0,1

b) Chlormagnesium + Chlornatrium.

	und verbrauchten danach	
	ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO ₃	
5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. MgCl ₂ + 5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaCl wurden erhitzt auf	I	II
420—450°	5,4	5,4
470—480°	4,4	4,45
500—520°	4,0	4,1

c) Chlormagnesium + Chlortcalcium.

	I. und verbrauchten danach	
	ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO ₃	
5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. MgCl ₂ + 5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. CaCl ₂ wurden erhitzt auf	I	II
420—440°	5,4	5,4
470—480°	4,4	4,45
500—520°	4,0	4,1

II.

	und verbrauchten danach	
	ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO ₃	
5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. MgCl ₂ + 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. CaCl ₂ wurden erhitzt auf	I	II
420—450°	10,2	10,1
480—500°	8,15	8,2

III.

	und verbrauchten danach	
	ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO ₃	
10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. MgCl ₂ + 5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. CaCl ₂ wurden erhitzt auf	I	II
420—450°	6,15	6,2
450—500°	5,2	5,3

d) Chlormagnesium + Chlornatrium + Chlortcalcium.

	und verbrauchten danach	
	ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO ₃	
5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. MgCl ₂ + 5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaCl + 5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. CaCl ₂ wurden erhitzt auf	I	II
420—450°	9,6	9,6
470—480°	9,2	9,3
480—500°	9,05	9,0
500—520°	8,95	9,05

Demnach gibt Chlormagnesium nicht schon bei einstündigem Erhitzen auf 400—450°, sondern erst bei erheblich höherer Temperatur, etwa zwischen 550—600°, das gesamte Chlor ab (Versuchsreihe a). Weiter sind Chlornatrium und besonders Chlortcalcium beim Erhitzen auf mehr als 500°, und Chlortcalcium auch bei 400—450° nicht beständig

¹⁾ 22, 435 (1909).

(Versuchsreihen b, c, d). Dies wird bestätigt durch folgende Versuche mit Chlornatrium und Chlorcalcium für sich:

e) Chlornatrium.

5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaCl wurden erhitzt auf	und verbrauchten danach ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO ₃	
	I	II
420—450°	5	5
500—520°	4,65	—
550—570°	4,3	4,4

f) Chlorcalcium.

5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. CaCl ₂ wurden erhitzt auf	und verbrauchten danach ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO ₃	
	I	II
430—450° ($\frac{3}{4}$ Std.)	4,4	4,6
430—460° (1 Std.)	3,85	3,9
520—560° (1 Std.)	0,7	1,0

Nach diesen Ergebnissen erscheint es selbst bei Kombinationen, die aus den Chloriden allein bestehen, aussichtslos, auf das verschiedene Verhalten beim Erhitzen eine genaue Bestimmungsmethode des Chlormagnesiums gründen zu wollen. Dagegen lassen sich aus der Chlorabgabe bei 400 bis 450° immerhin vielleicht rohe qualitative Schlüsse auf den Gehalt an Chlormagnesium ziehen, vorausgesetzt, daß die Menge des Chlormagnesiums im Verhältnis zu der der andern Chloride nicht zu gering ist (Versuchsreihe c II).

Für die Wasseranalyse sind aber qualitative Schlüsse nicht zulässig.

Die Vorschrift Pfeiffers zur direkten Bestimmung von Chlormagnesium in Wasser lautet: „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 abzuspalte 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 Platschale und dampft abermals ein, so daß der Trockenrückstand im wesentlichen nur den Boden der Schale bedeckt. Diesebettet man sodann in ein Sandbad bei 0,5 cm hoher Schicht von feinem Stubensand, unter Aufböschung an den Seiten, und erhitzt nun mit einem Muenckebrenner eine Stunde lang auf 400—450°, welche Temperatur nach einmaliger Einregelung mittels eines elektrischen 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 ursprünglichen Chlorgehalt ergibt sich die Menge des Chlormagnesiumgehalts, indem 1 Teil Chlorverlust 1,344 Teile Chlormagnesium entsprechen.“ —

Ganz abgesehen davon, daß nach den oben mitgeteilten Versuchen einem Teile Chlorverlust nicht 1,344 Teile Chlormagnesium entsprechen, muß man gegen jene Art der Bestimmung des

Chlormagnesiums im Wasser theoretische Bedenken äußern.

In Wasser sind die salzartigen Bestandteile weitgehend in Ionen dissoziert. Wie sich die Ionen beim Eindampfen zu Salzen gruppieren, hängt von der Konzentration und der Temperatur ab. Dampft man also ein Wasser zur Trockne, so erhält man als Rückstand ein Gemisch verschiedener Salze, die durchaus nicht mit denjenigen identisch zu sein brauchen, die vom Wasser auf seiner Wanderung aufgenommen worden sind. Ein hartes Wasser z. B., das viel Calcium- und Magnesiumbicarbonat enthält, sei durch Jauche oder sonstige wirtschaftliche Abwässer mit Alkalichloriden, vielleicht auch mit Calciumchlorid, verunreinigt worden. Neutralisiert man ein solches Wasser nach den Angaben Pfeiffers mit Schwefelsäure und dampft es zur Trockne, so wird sich im Trockenrückstande Chlormagnesium finden, trotzdem es gar nicht als solches ins Wasser hineingelangt ist, und man wird eine entsprechende Chlorabgabe des Trockenrückstandes beim Erhitzen auf 400—450° beobachten. Folgende Versuche mit Magnesiumsulfat + Chlornatrium (g) und mit Magnesiumsulfat + Chlornatrium + Chlorcalcium (h) beweisen das:

g) Magnesiumsulfat + Chlornatrium.

5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. MgSO ₄ + 5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaCl wurden erhitzt auf	und verbrauchten danach ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO ₃	
	I	II
420—450°	3,14	3,0

h) Magnesiumsulfat + Chlornatrium + Chlorcalcium.

5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. MgSO ₄ + 5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaCl + 5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. CaCl ₂ wurden erhitzt auf	und verbrauchten danach ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO ₃	
	I	II
420—450°	4,6	4,7
470—480° ($\frac{1}{2}$ Std.)	4,75	4,78
500—520° ($\frac{1}{2}$ Std.)	4,7	4,6

Nach Pfeiffer müßte man aus diesen Resultaten schließen, daß bei der Lösung von Magnesiumsulfat und Chlornatrium (g) etwa 40%, bei der Lösung von Magnesiumsulfat + Chlornatrium + Chlorcalcium (h) sogar 100% des Gesamt镁niums als Chlormagnesium in der Lösung enthalten wäre, während in Wirklichkeit überhaupt kein Chlormagnesium als solches in die Lösungen hineingelangt ist.

Zur Entscheidung der Frage, die uns zur Nachprüfung des Pfeifferschen Verfahrens veranlaßte — ob nämlich die Brunnen durch Chlormagnesium verunreinigt seien —, bleibt somit kein anderer Weg als die Vollaralyse. Sie wurde nicht nur für die Brunnen der Kläger durchgeführt, sondern auch für eine Anzahl Quellen und Brunnen derselben Gegend, die ihrer Lage nach durch die Abwässer der Kalifabrik nicht beeinflußt sein können. Der Vergleich der verdächtigen und der nicht verdächtigen Wässer gestattete in fast allen Fällen eine sichere Entscheidung, selbst da, wo ev. eine weitere Verunreinigung der Brunnen durch wirtschaftliche Abwässer stattgefunden hatte.

Durchaus nicht im Einklange mit den Ergebnissen, die auf diesem mühsamen, aber sicheren Wege gewonnen wurden, stand die Chlorabgabe des

Trockenrückstandes. Wir greifen aus der Zahl der Wässer zwei heraus: I war bestimmt nicht mit Abwässern der Kalifabrik, jedoch mit wirtschaftlichen Abwässern, II stark mit den Abwässern der Kalifabrik, jedoch nicht mit Wirtschaftsabgängen verunreinigt.

Wollte man sich mit Pfeiffer aber auf die Chlorabgabe des Trockenrückstandes beim Erhitzen stützen, so käme man gerade zu dem umgekehrten Resultate, daß Wasser I über die Hälfte seines Magnesiumgehalts einer Verunreinigung durch Kaliendlauge verdankt, dagegen Wasser II etwa ein Viertel:

	I	II
Chlorgehalt des Wassers, mg in 1 l	218,9	1298,0
nach Erhitzen auf 400—450° . . .	94,0	794,3
Unterschied der Chlormenge . . .	124,9	503,7
daraus berechnetes Chlormagnesium	167,7	676,4
entsprechende Menge Mg ⁺⁺ . . .	42,8	172,7
Mg ⁺⁺ -Gehalt des ursprünglichen Wassers	<u>73,4</u>	<u>459,5</u>
Davon also als Chlormagnesium . . .	58,3%	26,6%

Wie wenig Wert dem Chlorverluste für die Bestimmung des Chlormagnesiums beizulegen ist, ergibt sich weiter daraus, daß der Rückstand von 100 ccm des Wassers I nach Zusatz von 5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. MgSO₄-Lösung zwar einen nur wenig geringeren Chlorverlust, dagegen der von 100 ccm des Wassers II nach Zusatz von 5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. MgSO₄ einen um 33% höheren Chlorverlust aufwies.

Entgegnung.

Durch einen Armbuch seit mehreren Tagen an das Bett gefesselt, bin ich leider nicht in der Lage, die Versuche der Herren Emde und Sens zu nachzuprüfen. Dies halte ich auch für gar nicht nötig; an ihrer Zuverlässigkeit hege ich keinen Zweifel. Andererseits möchte ich auch anerkannt wissen, daß meine eigenen Befunde doch nicht auf Zufälligkeiten oder gar auf ungenügender Beobachtung beruhen könnten.

Die Unterschiede der beiderseitigen Ergebnisse sind nach meiner Überzeugung auf die völlig abweichende Versuchsanordnung, deren sich die Kritiker meines Verfahrens bedienten, zurückzuführen. Zweifellos waren die Temperaturverhältnisse in einer Muffel, deren Hohlraum 450° zeigte, ganz andere, als der auf einem Sandbad stehenden Platinenschale, deren Temperatur durch Erhitzen des Sandes auf 450° geregelt wurde. Schwierigkeiten ergeben sich aus dieser Art der Temperaturregelung, wie ich sie angewandt habe, jedoch nicht; vorausgesetzt, daß man die nackten Drähte des Pyroelements direkt unter den Platinboden verlegt. Es war mir bei der kurzen Abfassung meiner Methode nicht eingefallen, daß man etwa das Element auch mit den Porzellanröhren in dem nur 0,5 cm tiefen Sandbad verlegen könnte, wie es die Herren Gegenberichterstatter erst versucht hatten.

In der Frage der Ionisierung wässriger Salzlösung befinden sich die Herren Emde und Sens wohl in einem Irrtum, indem sie annehmen, daß sich beispielsweise Magnesiumbicarbonat mit Alkalichlorid unter Bildung von Magnesiumchlorid umsetze. So entstände also daneben Alkalicarbonat? Das widerspräche sowohl der alten wie der neuen Theorie. Der scheinbar gelungene Nachweis durch den Versuch: Eindampfen von Magnesiumsulfat mit

Chlornatrium oder Chlorcalcium, beruht auf einer Täuschung, wie ich mich selbst vor einiger Zeit überzeugen konnte, nachdem in einer Verwaltungsstreitsache der nämliche Einwand gegen meine Methode mit den nämlichen Beweismitteln erhoben war. Auch mir lieferte die erste Nachprüfung die ungünstigen Ergebnisse, wie sie jetzt die Herren Emde und Sens vorbringen. Die Ursache fand ich jedoch alsbald in der Schwerlöslichkeit des erhitzen Magnesiumsulfats, welches hartnäckig Chlornatrium einschließt. Durch wiederholte Behandlung des Rückstandes mit heißem Wasser ließ sich das Chlor restlos ausziehen. Es ist also auch nach dieser Richtung gegen die Methode nichts einzubinden.

Dr. Pfeiffer.

Newe Farbstoffe und Musterkarten.

Von P. KRAIS-Tübingen.

(Eingeg. 30.9. 1909.)

Vom 1./3. bis 1./10. ist folgendes eingelaufen (vgl. S. 484).

Badische Anilin- und Soda-fabrik.

Oxaminrot BN, eine neue Marke, die klarer und etwas gelber ist, als das alte Oxaminrot.

Indanthren-Kryogen-Alizarinfarbstoffe, Indigo und Küpenrot. Eine Baumwollgarnmusterkarte mit 408 Färbungen dieser echtesten Farbstoffe.

Indanthrenviolett RR extra Teig. Prospekt und Musterkarte für Baumwollgarn. Ein sehr lebhaftes rötlches Violett, besonders auch für Apparatenfärberei empfohlen.

Ätzdrucke mit Rongalit C auf Indigo rei n. B. A. S. F. Prospekt und Musterkarte mit 4 Mustern.

Cyananthrol 3 G pat. Ein neuer Egalisierungsfarbstoff, der grüner ist, besser egaliert und die Nuance bei künstlichem Licht besser hält als die Marke BGA.

Leopold Cassella & Co.

Diaminechtviolett FFR und FFB, zwei hervorragend lichte direkte Baumwollfarbstoffe von besonderer Lebhaftigkeit. Auch für Halbwolle und Kunstseide geeignet.

Imedialgelb olive 5 G, Imedialdinalindogen RLC konz. und BLC konz. Drei neue Schwefelfarbstoffe von gleicher Echtheit wie die bekannten Immedialfarben.

Farbstoffe für Halbwollfärberei. Ein Musterbuch mit 300 Färbungen auf Halbwollstückware, teils in einem, teils in zwei Bädern gefärbt.

Brillantlanafuchsins SL, gibt noch lichtechtere und wesentlich lebhaftere Färbungen als die älteren Lanafuchsinsmarken.

Chemische Fabrik vorm. Sandoz.

Xylenlichtgelb 2 G, ein saurer Wollfarbstoff, der an Lichtechnheit die ältere 3 G-Marke noch übertrifft.

Thionalbrillantgrün GG, ein sehr lebhaft grüner Schwefelfarbstoff von guter Echtheit.