

- a) 289,
- b) 391,
- c) 605,

es wurde gefunden das Molekulargewicht 599.

In anderen Fällen berechnete sich für die Annahme c) 689, gefunden wurde 632. In einem dritten Falle wurde berechnet für c) 1700, gefunden 1653 als Molekulargewicht.

Diese Zahlen beweisen mit voller Sicherheit, daß in den erhitzten Produkten weder Lacton, noch Lactid, sondern nur „Polyricinusölsäuren“ neben unveränderter Ricinusölsäure vorliegen.

Daß beim Erhitzen von Ricinusölsäure immer ein Teil dieser Säure unverändert bleibt, wurde dadurch nachgewiesen, daß die Erhitzungsprodukte in die Bariumsalze umgewandelt wurden; dabei läßt sich das Bariumricinat als krystallinische, in Äther unlösliche Substanz leicht rein darstellen, während die Bariumpolyricinate amorphe, bernsteinähnliche Substanzen sind.

Bei stark erhitzten Produkten tritt die Ricinusölsäure selber sehr zurück. Es ließ sich ein solches Produkt von der Säurezahl 59,5 durch Lösen in Äther und fraktioniertes Fällen mit Alkohol in zwei Teile zerlegen, von denen der eine in Alkohol löslich war; er bildete ein gelbliches Öl von der Säurezahl 84,6 und bestand aus schwach polymerisierten Säuren (Di- bis Tetraricinusölsäure). Dies Produkt ist in der Tabelle III als Polyricinusölsäure A. bezeichnet. Der zweite Teil zeigte die Säurezahl 31,3 und war in Alkohol unlöslich, er bildete ein dunkelgelbes, sehr zähes Öl und bestand aus einem Gemisch von Hexa- und Heptaricinusölsäure. In der Tabelle ist er als Polyricinusölsäure B. aufgeführt.

Hiernach ist die Gegenwart von Lacton oder Lactiden in den Erhitzungsprodukten der Ricinusölsäure vollkommen ausgeschlossen. Dieselben bestehen vielmehr ausschließlich aus einem Gemische von sog. Polyricinusölsäuren, das sind Estersäuren, bei denen das alkoholische Hydroxyl der Ricinusölsäure mit dem Carboxyl eines zweiten Moleküls unter Wasseraustritt verbunden ist. Es kann somit ein Erhitzungsprodukt der Ricinusölsäure praktisch niemals die Säurezahl 0 bekommen, und die Verwendung der Produkte als Schmieröle ist ausgeschlossen.

Ganz ähnlich wie Ricinusölsäure verhält sich Ricinellaidinsäure, nur daß sie beim Erhitzen auf gleiche Temperaturen und bei Gegenwart der gleichen Katalysatoren stärkere Zersetzung erleidet.

IV.

Die Resultate dieser Arbeit sind folgende:

1. Ricinusölsäure spaltet beim Erhitzen Wasser ab; dabei geht die Acidität bis auf 50% des ursprünglichen Wertes herunter; flüchtige Zersetzungprodukte außer Wasser entstehen bei Temperaturen bis 150° nicht.

2. Ricinusölsäure liefert beim Erhitzen in Gegenwart von Spuren von Schwefelsäure Produkte, deren Acidität schließlich nur 25% des Ausgangsmaterials beträgt; die Acidität 0 wird aber nie erreicht.

3. Die Produkte der Erhitzung von Ricinusölsäure sind sog. Polyricinusölsäuren, d. h. Estersäuren, bei denen das alkoholische Hydroxyl des einen Moleküls mit dem Carboxyl eines anderen verestert ist. Es wurde nachgewiesen, daß alle anderen Umwandlungsmöglichkeiten ausgeschlossen sind.

4. Das Erhitzungsprodukt ist nicht einheitlich, sondern ein Gemisch von schwer oder gar nicht trennbaren Polyricinusölsäuren mit mehr oder weniger unverändertem Ausgangsmaterial.

5. Die hochmolekularen Säuren sind in Alkohol unlöslich; ihre Bariumsalze sind bernsteinartig und lösen sich in Äther.

Die niedrigmolekularen Säuren lösen sich in Alkohol, ihre Bariumsalze sind in Äther schwer löslich.

Eine genaue Trennung der einzelnen Polyricinusölsäuren gelingt nicht.

6. Von den verwendeten Katalysatoren haben Neutralsalze wenig Einfluß, wenn sie nicht Säuren abspalten; ebenso wenig organische Säurechloride. Spuren von starken Säuren, besonders Schwefelsäure, beschleunigen die Re-

aktion. Organische Basen wirken als negative Katalysatoren.

7. Ricinellaidinsäure verhält sich ähnlich wie Ricinusölsäure, wird aber durch Erhitzen leichter zersetzt. [A. 84.]

Die Differenzierung der Magnesiahärte im Wasser unter besonderer Berücksichtigung der Verhärtung der Flußwässer durch die Endlaugen der Chlorkaliumfabriken.

(Mitteilung aus dem staatlichen Hygienischen Institut Hamburg (Direktor Professor Dr. Dunbar; Abteilungsvorsteher Professor Dr. Kister.)

Von Dr. H. NOLL.

(Eingeg. 8.5. 1918.)

Über dieses Thema liegt wenig Literatur vor. Vor einiger Zeit habe ich in einer Veröffentlichung: „Über die Differenzierung der Magnesiahärte in Carbonat- und Nichtcarbonathärte, sowie über den Nachweis von Alkalicarbonaten im Wasser“¹⁾ darauf hingewiesen, daß eine Differenzierung der Magnesiahärte im Wasser in Carbonat- und Nichtcarbonathärte von Pfeiffer²⁾ versucht wurde. Die Methode wurde damals von Hermann Emden und Richard Senn³⁾ nachgeprüft und von diesen für den genannten Zweck als nicht empfehlenswert bezeichnet. Neuerdings sind die Pfeifferschen Versuche von E. Bosshard und W. Burawzow⁴⁾ noch einmal wieder aufgenommen worden. Auch diese Autoren haben sich dahin ausgesprochen, daß das Pfeiffersche Verfahren zu einer auch nur annähernden Bestimmung des Chlormagnesiumgehaltes in Gemengen verschiedener Salze nicht tauglich sei, daß aber die beim Erhitzen des Trockenrückstandes entweichende Salzsäuremenge einen Maßstab für das Korrosionsvermögen des Wassers zu liefern scheine. Die Verfasser schlagen dann einen anderen Weg vor, das in dem Abdampfrückstand eines Wassers enthaltene Chlormagnesium zu bestimmen. Hierauf werde ich bei meinen weiteren Ausführungen noch einmal zurückkommen.

In meiner obengenannten Veröffentlichung hatte ich vorgeschlagen, zwecks Differenzierung der Magnesiahärte das Wasser von 1000 auf 250 ccm einzukochen und aus den in der Einkochung gefundenen Resthärten an Kalk und Magnesia den Wert für die Nichtcarbonathärte der Magnesia festzustellen. Die Brauchbarkeit der Methode begründete ich darauf, daß die gegenseitigen Umsetzungen der im Wasser vorhandenen Salze in einem natürlichen, organische Substanz enthaltenden Wasser geringer seien als in einem Wasser, welches man sich künstlich durch Auflösen von Salzen in destilliertem Wasser hergestellt hätte. Daß nach der von mir vorgeschlagenen Methode nur Näherungswerte erhalten werden können, habe ich damals betont.

Die Ausführung der Methode ist folgendermaßen:

1 l des eventuell filtrierten Wassers wird in einem 2 l-Kolben auf etwas unter 250 ccm eingekocht. Dann wird die heiße Flüssigkeit unter Nachspülen mit ausgekochtem destillierten Wasser in einen 250 ccm-Meßkolben gebracht, zur Marke aufgefüllt und bis zum anderen Morgen beiseite gestellt. Die Flüssigkeit wird nun durch ein quantitatives Filter in einen 250 ccm-Meßkolben filtriert (ohne Auswaschen des Filters) und mit ausgekochtem destillierten Wasser zur Marke aufgefüllt. In 100 ccm der Flüssigkeit wird dann die Alkalität unter Verwendung von Methylorange bestimmt und in den restierenden 150 ccm Kalk und Magnesia. Die für die Alkalitätsbestimmung verbrauchten Kubikzentimeter $1/10$ -n. Schwefelsäure werden mit 2,5 und die erhaltenen Befunde an CaO und MgO mit $5/3$ multipliziert. Ist das Wasser arm an Kalk und Magnesia, so kann die Alkalität direkt in den 250 ccm Restflüssigkeit

¹⁾ Chem.-Ztg. 36, 997 (1912). Angew. Chem. 23, 2025—2029 (1910).

²⁾ Angew. Chem. 22, 435 (1909).

³⁾ Angew. Chem. 22, 2038—2040, 2236—2238 (1909).

⁴⁾ Angew. Chem. 26, I, 70 (1913).

bestimmt und die ganze Menge dann für die Bestimmung des Kalkes und der Magnesia verwendet werden, da die Bestimmung der Alkalität die weitere Bestimmung von Kalk und Magnesia nicht stört. Eine Multiplikation mit 2,5 resp. mit $\frac{5}{8}$ ist in diesem Falle natürlich nicht nötig, die gefundenen Werte können direkt für die Berechnung eingesetzt werden.

In dem ursprünglichen Wasser wird der Gesamtgehalt an CaO und MgO bestimmt und die Alkalität festgestellt, d. h. der Verbrauch an $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure in Kubzentimetern pro 1 l.

Die Bestimmung der Nichtcarbonathärte der Magnesia geschieht folgendermaßen:

1. **Direkt:** Die Nichtcarbonathärte der Magnesia wird in der obigen Einkochung direkt gefunden, und zwar als MgO. Werden die so festgestellten Milligramme von dem Gesamt-magnesiaengehalt des Wassers abgezogen, dann restiert die Menge Magnesiumcarbonat als MgO, die im Wasser vorhanden ist.

2. **Indirekt:** Bei der indirekten Bestimmung der Nichtcarbonathärte der Magnesia wird die in der obigen Restflüssigkeit gefundene Menge an CaO von dem Gesamtgehalt des im Wasser vorhandenen Kalkes abgezogen. Die dabei übrig bleibende Menge Kalk, die den Carbonatkalk des Wassers als CaO darstellt, wird durch 2,8 dividiert, wodurch die Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure gefunden werden, die dem Wasser im vorhandenen Calciumcarbonat entsprechen. Diese von den bei der Bestimmung der Gesamtalkalität des Wassers verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure abgezogen, lassen die Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure übrig, die für Magnesiumcarbonat in Frage kommen. Werden diese mit 2 multipliziert, so erhält man das im Wasser vorhandene Magnesiumcarbonat als MgO in Milligrammen. Nach Abzug dieses von dem Gesamt-magnesiaengehalt restiert die Nichtcarbonathärte der Magnesia des Wassers als MgO in Milligrammen.

Be merkungen: 1. Da geringe Mengen von Magnesiumcarbonat beim Einkochen des Wassers auf 250 ccm in Lösung bleiben können, so wird die direkt gefundene Magnesiahärte um ein geringes zu hoch gefunden. Bleiben dagegen kleine Mengen Calciumcarbonat in Lösung, so wird die Nichtcarbonathärte des Kalkes ebenfalls etwas zu hoch gefunden. Dieses kleine Plus muß bei der weiteren Berechnung die Nichtcarbonathärte der Magnesia etwas zu niedrig ausfallen lassen. Aus diesem Grunde ist es angezeigt, aus den beiden Magnesiaresthärten, aus der direkt gefundenen und aus der indirekt gefundenen, das Mittel zu nehmen.

2. Ist das Wasser sehr arm an Salzen, so erhöht sich die Lölichkeit des Calciumcarbonats, und die aus dem Restkalk berechnete Nichtcarbonathärte der Magnesia kann im Vergleich zu der direkt gefundenen niedriger ausfallen resp. negative Werte ergeben. In solchen abnormalen Fällen ist die direkt gefundene Nichtcarbonathärte der Magnesia richtiger als die aus dem Restkalk berechnete.

3. Enthält ein Wasser sehr viel Gips, so daß beim Einkochen des Wassers auf 250 ccm dieser ausfällt, so muß die aus dem Restkalk berechnete Nichtcarbonathärte der Magnesia natürlicherweise ganz falsch, viel zu niedrig ausfallen. In solchen Fällen, die außerordentlich selten vorkommen, muß das Wasser verdünnt werden (500 : 1000 oder 250 : 1000); dann wird die Einkochung vorgenommen, und die erhaltenen Werte werden mit 2 resp. 4 multipliziert.

4. Fällt die Nichtcarbonathärte des Kalkes und der Magnesia sehr gering und die Alkalität in der Restflüssigkeit viel höher aus, als den in Lösung gebliebenen Erdalkalien entspricht, so liegt ein alkalischer Säuerling vor. Die in der Restflüssigkeit verbliebenen kleinen Mengen an Erdalkalien sind in diesem Falle Carbonatverbindungen und können nicht als Nichtcarbonathärte angesehen werden.

Nach den neueren Anschauungen, die auf physikalisch-chemischer Basis beruhen, bleibt beim Auflösen eines Salzes im Wasser, namentlich bei geringen Salzmengen nur ein kleiner Teil des Salzes in Form von Salzmolekülen vorhanden, wohingegen sich der größere Teil in Form von Ionen im Wasser vorfindet, so daß von einer Salzlösung im wahren Sinne des Wortes keine Rede sein kann. Trotz dieser in einwandfreier Weise festgestellten Tatsache ist es aber

immerhin nicht möglich, ohne weiteres in einem Wasser, welches ein kompliziertes Salzgemisch enthält, festzustellen, welche Ionen und Salzmoleküle sich befinden, und in welchen Mengen sie vorhanden sind. Aus diesem Grunde haben es auch im Deutschen Bäderbuch⁵⁾ die Autoren für zweckmäßig erachtet, bei den Analysen der Quellen neben den festgestellten Ionen auch ziffernmäßig eine vermutliche Gruppierung der Salze anzuführen. In Anbetracht dieser Verhältnisse dürfte es nicht unberechtigt erscheinen, wenn von dem einen oder anderen Versuche darüber angestellt werden, auf praktischem Wege für bestimmte Zwecke eine Methode festzulegen, die über das Vorhandensein von bestimmten Salzen im Wasser einen annähernden Aufschluß gibt. Diejenige Methode, mit der man Werte erhalten kann, die sich den natürlichen Verhältnissen am meisten nähern, muß als die brauchbarste bezeichnet werden.

Das rapide Anwachsen der Kaliindustrie hat natürlich eine dementsprechende Vermehrung der bei der Chlorkaliumfabrikation restierenden unbrauchbaren Laugen zur Folge gehabt. Diese unter dem Namen „Endlaugen“ bezeichneten Abfallstoffe werden, soweit sie nicht technisch verwendet werden, was aber nur zu einem geringen Teile möglich ist, den Flußläufen zugeführt. Die Endlaugen enthalten große Mengen von Chlormagnesium nebst kleineren Mengen Magnesiumsulfat; sie tragen infolgedessen zur Verhärtung des Wassers bei, welches dadurch sowohl für den Genuss als auch für technische Zwecke unbrauchbar werden kann. Die Frage über den Verbleib der Magnesiumsalze, insbesondere des Chlormagnesiums in den Flüssen ist verschiedentlich ventilirt worden, wobei man bis jetzt allerdings noch zu keinem übereinstimmenden Ergebnis gekommen ist. Von der einen Seite wird behauptet, daß das Chlormagnesium teilweise durch Versickerung in den Boden verschwindet oder sich zum Teil in harmlose Verbindungen umsetzt, von der anderen Seite wird angenommen, daß es zum großen Teil in den Flußläufen verbleibt, ohne nennenswerte Umsetzungen zu erfahren. Die von mir ausgearbeitete und oben erwähnte Methode ist zwecks Klärung dieser Frage zur Verwendung gekommen. Die damit erzielten Ergebnisse sind von Professor Dunbar für ein Gutachten⁶⁾, welches die Endlaugenfrage der Chlorkaliumfabriken betrifft, benutzt worden. Vergleichende Untersuchungen des Saalewassers bei Grizehne mit dem damit korrespondierenden Wasser aus der Elbe bei Hamburg haben gezeigt, daß die durch die Saale der Elbe zugeführten Chlormagnesiummengen zum großen Teile bis nach Hamburg gelangen.

Da die von mir vorgeschlagene Methode für Massenbestimmungen in ihrer jetzigen Ausführung, worauf ich später noch wieder zurückkommen werde, etwas umständlich ist, so wurde von Professor Dr. Precht in Hannover der Vorschlag gemacht, eine von ihm seinerzeit angegebene Methode⁷⁾, die zur Feststellung des Chlormagnesiumgehaltes in Kalisalzen dient, auf ihre Brauchbarkeit für Wasseruntersuchungen zu prüfen. Aus diesem Grunde habe ich noch einmal eine Reihe von Versuchen angestellt, die darüber Aufschluß geben sollten, ob die von Prof. Precht empfohlene Methode zur Lösung der Endlaugenfrage besser geeignet wäre, als die von mir in Vorschlag gebrachte. Die beiden Methoden unterscheiden sich insofern wesentlich voneinander, als mit der Prechtschen Methode nur das Chlormagnesium, dagegen mit meiner Methode die gesamte Nichtcarbonathärte der Magnesia gefunden wird. Die Vorschrift der Prechtschen Methode nach einer brieflichen Mitteilung lautet folgendermaßen: „500 ccm (ev. weniger) des zu untersuchenden Wassers werden in einer flachen, blauemailierten Porzellanschale von etwa 12 cm Durchmesser auf dem Wasserbade eingedampft. Man verwendet dazu die gleichen Porzellanschalen wie zur Kalibestimmung nach der Perchloratmethode. Die Porzellanschale wird mit dem Rückstand im Trockenschrank $\frac{1}{2}$ Stunde auf 110° erhitzt, nach dem Erkalten mit etwa 20 ccm 96%igem Alkohol übergeossen und mittels eines Glasstabes mit knie-

⁵⁾ Verlag von J. J. Weber, Leipzig.

⁶⁾ Die Abwasser der Kaliindustrie; Verlag von R. Oldenbourg, München und Berlin 1913.

⁷⁾ Z. anal. Chem. 18, 439 (1879).

formig abgeplattetem Ansatze sorgfältig zerrieben. Nach kurzer Klärung wird die überstehende Flüssigkeit durch ein mit Alkohol angefeuchtetes Filter filtriert, das Zerreiben und Dekantieren noch zweimal in derselben Weise wiederholt, der Rückstand auf das Filter gespült und mit Alkohol sorgfältig nachgewaschen. Zum Zerreiben und Auswaschen des Rückstandes sollen bei jeder Bestimmung 125 ccm 96%igen Alkohols verbraucht werden. Das alkoholische Filtrat wird mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und die Magnesia in der üblichen Weise mit Natriumammoniumphosphat gefällt und als Magnesiumpyrophosphat gewogen. Das aus verdünnter alkoholischer Lösung gefallte Ammoniummagnesiumphosphat ist viel voluminöser, als wenn man die Magnesia aus wässriger Lösung fällt. Will man einen krystallinischen Niederschlag erhalten, so muß man das alkoholische Filtrat verdampfen und den Rückstand mit Wasser aufnehmen. Auf die Richtigkeit der Resultate hat die Abänderung jedoch keinen Einfluß.“

Bevor ich vergleichende Untersuchungen mit natürlichen Wässern unter Benutzung der beiden Methoden anstelle, vergewisserte ich mich über die Alkohollöslichkeit der außer Chlormagnesium in Frage kommenden Calcium- und Magnesiumverbindungen bei Anwendung der Prechtischen Methode. Die Ergebnisse, die auf Tabelle I zusammengestellt sind, zeigen, daß Chlorcalcium sich fast quantitativ, die übrigen Salze dagegen in so kleinen Mengen gelöst hatten, daß dadurch die Richtigkeit der mit der Prechtischen Methode erhaltenen Befunde nicht in erheblicher Weise beeinflußt werden konnte. Sodann wurde die Einwirkung der für die Anwendung der beiden Methoden in Frage kommenden in destilliertem Wasser gelösten Salze aufeinander festgestellt. Die Ergebnisse darüber befinden sich auf den Tabellen II und III. Für die Prechtische Methode konnten natürlich nur solche Umsetzungen in Frage kommen, bei denen alkohollösliche Salze gebildet resp. solche in unlösliche Salze umgesetzt wurden. Für manche Umsetzungen war nur meine Methode und für manche waren beide Methoden geeignet. Die bei Anwendung der Prechtischen Methode erzielten Befunde befinden sich auf Tabelle II. Sie zeigen, daß beim völligen Eindampfen einer Auflösung zweier Salze entweder die beiden Salze gar keine Umsetzung erfahren oder vollständig umgesetzt werden. Kleine Mengen an Kalk oder Magnesia werden fast immer im Alkohol gefunden, diese sind aber so gering, daß man aus ihnen nicht mit Sicherheit auf eine Umsetzung der beiden Salze schließen kann; sie decken sich ungefähr mit den Löslichkeitsverhältnissen der Calcium- und Magnesiumverbindungen, die auf Tabelle I wiedergegeben sind. Da es nun als feststehende Tatsache gilt, daß beim Auflösen von 2 Salzen in Wasser sich 4 Salze bilden, die teils als Salzmoleküle, teils in Ionen gespalten vorhanden sind, so zeigen die bei Anwendung der Prechtischen Methode erhaltenen Ergebnisse, daß aus ihnen nicht auf die etwa in einem Wasser vorhanden gewesenen Gleichgewichtszustände geschlossen werden kann. Es gibt eben bei der Prechtischen Methode nur eine völlige Umsetzung oder gar keine Umsetzung der Salze. Wenn man die nach meiner Methode erzielten Ergebnisse ansieht, die sich auf Tabelle III befinden, so zeigen diese, daß die Umsetzungen sich bis zu Gleichgewichtszuständen vollziehen, und daß bei großen Unterschieden in den Mengenverhältnissen der Salze die Umsetzungen quantitativ verlaufen oder in umgekehrter Richtung vonstatten gehen können. Bei molekularen Mengen an Calciumsulfat und Magnesiumbicarbonat (Tabelle III, Nr. 5) bildeten sich aus 76% des Magnesiumbicarbonats Magnesiumsulfat, dagegen wurden bei einem Gemisch aus Magnesiumsulfat und Calciumbicarbonat (Tabelle III, Nr. 6) in molekularen Mengen nur 19,9% des Magnesiumsulfats in Magnesiumcarbonat umgesetzt. Bei Einwirkung von Chlorcalcium auf Magnesiumbicarbonat (Tabelle III, Nr. 1 und 2) wurden bei molekularen Mengen 87% des Magnesiumbicarbonats, bei der fünffachen molekularen Menge an Chlorcalcium das ganze Magnesiumbicarbonat in Chlormagnesium umgewandelt. Bei der Einwirkung von Chlormagnesium auf Calciumbicarbonat (Tabelle III, Nr. 3 und 4) wurden bei molekularen Mengen 24,2% des Calciumbicarbonates in Chlorcalcium, bei der fünffachen molekularen Menge an

Chlormagnesium 69% des Calciumbicarbonats in Chlorcalcium umgesetzt. Wurden diese letzten Umsetzungsversuche von Chlorcalcium mit Magnesiumbicarbonat und umgekehrt von Chlormagnesium mit Calciumbicarbonat nach der Prechtischen Methode ausgeführt, so setzte sich Chlorcalcium mit Magnesiumbicarbonat vollständig um, wohingegen Chlormagnesium mit Calciumbicarbonat gar keine Umsetzung erfuhr; es fand sich das ganze Chlormagnesium im Alkohol wieder. Diese Ergebnisse dürften aber einen deutlichen Beweis dafür liefern, daß die in Salzlösungen entsprechenden Gleichgewichtszustände resp. die durch Massenwirkung bedingten Umsetzungen der Salze, sich bei Anwendung der Prechtischen Methode nicht kennzeichnen. Die Methode ist daher für die Bestimmung des Chlormagnesiums in Salzen brauchbar, aber nicht für die Bestimmung des Chlormagnesiums in Wässern, die noch Salze enthalten, die sich mit Chlormagnesium umsetzen können. Daß sich aber eine Reihe von Umsetzungen in den Flußläufen vollziehen, bei denen die obengenannten Gesetze in Kraft treten, dürfte wohl nicht zu bestreiten sein. So zeigen die mit meiner Methode erzielten Ergebnisse beim Bodewasser vom 16./9. 1912 (Tabelle IV, Nr. 7), daß die Nichtcarbonathärte des Kalkes gleich der Gesamtkalkhärte, also kein Calciumcarbonat vorhanden war, daß aber das Magnesiumcarbonat des Bodewassers eine beträchtliche Höhe von 42,7 mg MgO i. L. erreicht hatte. Am 5./7. 1912 wies das Bodewasser ebenfalls kein Calciumcarbonat auf, sondern nur Magnesiumcarbonat in einer Höhe von 75,7 mg MgO i. L. An demselben Tage enthielt das Oberwasser der Bode bei Oschersleben i. L. 15,55 mg MgO als Carbonat und 41,37 mg CaO als Carbonat. Nach diesen Zahlen scheinen sich die oben beschriebenen Umsetzungen durch Massenwirkung des im Unterlauf der Bode in großen Mengen vorhandenen Chlormagnesiums ausgelöst zu haben. Die auf den Tabellen II und III bezeichneten Befunde müssen den beiden Methoden zugrunde gelegt werden. Wenn man auf Tabelle II die unter den Nummern 4—7 und 8 eingetragenen Befunde ansieht, so sprechen diese nicht für eine Umsetzung des Magnesiumsulfates mit Chlornatrium, wohingegen die Produkte, die man erwarten könnte, Natriumsulfat und Chlormagnesium, sich glatt in Magnesiumsulfat und Chlornatrium umsetzen. Da nun in ein Oberflächenwasser alle möglichen Salze hineingelangen, und dadurch die verschiedensten Umsetzungen der Magnesiaverbindungen hervorgerufen werden können — es kann aus Chlormagnesium, Magnesiumsulfat, aus Magnesiumsulfat wieder Chlormagnesium usw. gebildet werden —, so würde ich es für zweckmäßig halten, zwecks Feststellung der Versalzung von Flüssen durch Abwässer aus Kaliwerken eine Methode zu wählen, die nicht bloß die Chlormagnesiummengen, sondern die gesamte Nichtcarbonathärte der Magnesia angibt, da den in Frage kommenden Salzen wohl gleiche Nachteile bezüglich des Geschmackes zukommen dürften. Zu welchen Verschiebungen in den Befunden die Salze untereinander führen können, möchte ich an einem Beispiel zeigen. 1 Liter Wasser, in dem sich Calciumsulfat = 46 mg CaO, Chlormagnesium = 32,4 mg MgO und 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natriumbicarbonatlösung befanden, wurde auf 250 ccm eingekocht und nach dem Erkalten filtriert. Die Resthärte in dem Filtrat betrug 25,3 mg CaO und 27,4 mg MgO. Durch die Natriumbicarbonatlösung waren also beide Salze zum Teil umgesetzt worden. Das Calciumsulfat war verringert um 21,5 mg CaO und das Chlormagnesium um 5 mg MgO. An Natriumbicarbonatlösung waren also verbraucht für CaO: $\frac{21,5}{2,8} = 7,7$ ccm und für MgO: $\frac{5}{2} = 2,5$ ccm. Die Nichtcarbonathärte der Magnesia betrug 27,4 mg MgO. Bei Anwendung der Prechtischen Methode mußten die Befunde folgendermaßen ausfallen. Beim Eindampfen der obigen Lösung bildet das Natriumbicarbonat mit dem Calciumsulfat so viel Natriumsulfat, wie 7,7 ccm einer $\frac{1}{10}$ -n. Lösung entspricht. Dieses setzt sich weiter mit dem Chlormagnesium um unter Bildung von Magnesiumsulfat und Chlornatrium, und zwar mußte das Chlormagnesium um $7,7 \times 2 = 15,4$ mg MgO verringert worden sein. Gefunden wurden nach Precht im alkoholischen Auszuge 12,24 mg MgO, theoretisch hätten

gefunden werden müssen $27,4 - 15,4 = 12,0$ mg. Das Chlormagnesium betrug aber in diesem Falle nicht einmal die Hälfte der im Wasser vorhandenen Nichtcarbonathärte der Magnesia. Der Versuch dürfte andererseits wieder zeigen, daß bei Anwendung der Precht'schen Methode eine Umsetzung von Magnesiumsulfat und Chlornatrium nicht eintreten kann, sondern daß die Umsetzung sich gerade in umgekehrter Weise vollzieht. Daß die auf Tabelle II angeführten Umsetzungen sich eventuell bei höherer Temperatur anders gestalten können, dürfte nebensächlich sein. Bei Anwendung einer Methode muß man natürlich mit den für die Methode in Frage kommenden Temperaturen rechnen.

Nach diesen aufklärenden Versuchen, die ich in Rücksicht auf die Bewertung der beiden in Frage kommenden Methoden für unerlässlich hielt, wurde nun noch in einer Reihe von natürlichen Wässern das Chlormagnesium resp. die Nichtcarbonathärte der Magnesia bestimmt. Die Befunde sind in den Tabellen IV und V enthalten. Auf Tabelle VI sind die mit den beiden Methoden erzielten Ergebnisse miteinander verglichen. Bei den unter den Nummern 1 und 2 eingetragenen verhältnismäßig reinen Wässern fiel der Gehalt an Chlormagnesium nach Precht, sowie die Nichtcarbonathärte der Magnesia nach meiner Methode nur sehr gering aus. Die dann folgenden Proben Nr. 3—8 entstammten Flüssen, denen Endlaugen in größerer und geringerer Menge zuflossen. Wenn man bei diesen Wässern die mit den beiden Methoden erzielten Ergebnisse vergleicht, so sieht man, daß die nach der Precht'schen Methode gefundenen Mengen an Chlormagnesium als MgO gerechnet, größer ausfielen, als die nach meiner Methode erhaltene gesamte Nichtcarbonathärte der Magnesia. Das Plus schwankt von 4,96—16,1 mg i. L. Andererseits zeigen die Befunde, daß die nach meiner Methode gefundenen Werte für Magnesiumcarbonat höher liegen, als die Magnesiamenge, die bei Anwendung der Precht'schen Methode sich in dem in Alkohol unlöslichen Rückstande findet und die bei Abwesenheit von Magnesiumsulfat die Menge des Magnesiumcarbonates im Wasser angeben müßte. Die Differenzen betragen 4,99—19,7 mg MgO i. L. Diese können nun entweder dadurch entstanden sein, daß bei dem Precht'schen Verfahren durch das völlige Eindampfen des Wassers und die Erhitzung des Rückstandes sich noch Umsetzungen unter Bildung von Chlormagnesium und unter Verringerung der Carbonathärte vollzogen haben. Andererseits könnte auch in Frage kommen, daß beim Einkochen des Wassers nach meiner Methode eine Umsetzung eines Teils des Chlormagnesiums mit dem Calciumcarbonat stattgefunden hätte, unter Bildung von Chlortcalcium und Magnesiumcarbonat. Wenn man sich nun die Ergebnisse der für die beiden Methoden in Frage kommenden Umsetzungen auf den Tabellen II und III ansieht, so sprechen diese eher dafür, daß beim völligen Eindampfen des Wassers weitere Umsetzungen zur Bildung von Chlormagnesium geführt haben, die beim Einkochen des Wassers auf ein geringeres Volumen nicht in Erscheinung traten. Eine Umsetzung von Chlormagnesium mit Calciumcarbonat bei Benutzung meiner Methode ist nicht anzunehmen, da die entgegengesetzte Umsetzung von Chlortcalcium mit Magnesiumbicarbonat sich im allgemeinen energischer vollzieht. Die bei Anwendung der beiden Methoden erhaltenen Differenzen sind viel zu groß, als daß man die nach meiner Methode erhaltenen niedrigeren Befunde bei sicher vorhandenen Gleichgewichtszuständen auf die genannte Umsetzung zurückführen könnte.

Wie ich schon bereits erwähnt, ist die von mir vorgeschlagene Methode von Professor Dunbar dazu benutzt worden, eine Klärung über den Verbleib der durch die Endlaugen den Flüssen zugeführten Magnesiumsalze herbeizuführen. Da man annähernd weiß, wie groß die Carnallitmengen sind, die täglich im Saalegebiete verarbeitet werden, ebenfalls die der Carnallitverarbeitung entsprechende Menge der Endlaugen kennt, so läßt sich annähernd errechnen, wieviel Chlormagnesium resp. Magnesiumsulfat der Saale zugeführt wird. Da nun eine Reihe von Untersuchungen gezeigt hat, daß das Wasser der Oberläufe der in Frage kommenden Flüsse, abgesehen von einigen Ausnahmen, frei von Nichtcarbonathärte der Magnesia ist, so muß sich umgekehrt aus dem Gehalt an Nichtcarbonathärte der Mag-

nesia in einer Wasserprobe, die der Saale kurz vor ihrer Mündung entnommen ist, unter Berücksichtigung der Abflußmengen ungefähr die täglich verarbeitete Menge an Carnallit berechnen lassen. Wenn man nun an der Hand der auf Tabelle VI eingetragenen Befunde Berechnungen darüber anstellt, so ergeben sich bei einer am 1/10. 1912 aus der Saale entnommenen Wasserprobe unter Berücksichtigung der Abflußmengen nach der Precht'schen Methode 88 000 dz Carnallit, dagegen nach meiner Methode nur 79 300 dz. Diese beiden Werte differieren allerdings nicht so sehr voneinander, so daß sie praktisch, beide zu verwenden wären. Berechnet man nun aus den nach meiner Methode erhaltenen Befunden an Nichtcarbonathärte der Magnesia in einigen Wasserproben bei Hamburg, unter Berücksichtigung der Zeit, die das Wasser braucht, um von der Saalemündung bis nach Hamburg zu kommen, und unter Berücksichtigung der Abflußmengen der Elbe bei Hamburg, die den Magnesiabefunden entsprechenden Carnallitmengen, so ergeben sich folgende Werte:

8/10. 1912 : 58 600 dz Carnallit
9/10. 1912 : 60 400 " " "
10/10. 1912 : 60 000 " "

Der Zuwachs an Chlormagnesium durch Einleitung von Endlaugen auf der Strecke von der Saalemündung bis Hamburg war zu dieser Zeit so gering, daß er vernachlässigt werden konnte. Nach Angaben von Sachverständigen soll das Wasser von Magdeburg bis Hamburg ca. 7—10 Tage gebrauchen, infolgedessen wurden die Befunde von 3 hintereinanderfolgenden Tagen angeführt. Aus diesen Befunden muß man schließen, daß die der Elbe aus der Saale am 1/10. 1912 zugeführte Nichtcarbonathärte der Magnesia eine Verminderung erfahren hat. Daß dieses der Fall ist, dürfte auch wohl mit Sicherheit anzunehmen sein. Wurden nun Proben aus der Elbe bei Hamburg nach beiden Methoden untersucht, so wichen die aus den Befunden an Chlormagnesium resp. an Nichtcarbonathärte der Magnesia berechneten Carnallitmengen wesentlich voneinander ab. Die Ergebnisse von zwei am 17. und 18/10. 1912 entnommenen Wasserproben waren folgende:

17/10. 1912	{	Precht: 115 500 dz Carnallit
		Noll: 55 800 " "
18/10. 1912	{	Precht: 116 200 " "
		Noll: 62 000 " "

Diese Differenzen in den Befunden sind aller Wahrscheinlichkeit nach darauf zurückzuführen, daß der nach Precht gefundene Chlormagnesiumgehalt im Saalewasser, wie auch im Elbwasser infolge Umsetzung des Magnesiumcarbonates zu hoch gefunden wurde. Der hierdurch entstandene Fehler markierte sich bei Berechnung der Carnallitmengen nach dem Saalewasser den meiner Methode gegenüber erhaltenen Werten nur in geringem Maße, weil die Magnesiawerte sehr hoch liegen. Nach Precht wird in diesem Falle die Nichtcarbonathärte der Magnesia um ca. 10% zu hoch gefunden; dagegen mußte der durch die Precht'sche Methode bedingte Fehler bei den verhältnismäßig kleinen Magnesiamengen im Elbwasser bei Hamburg enorme Differenzen ergeben, die über 100% hinausgehen können. Auch diese Berechnungen weisen schon darauf hin, daß bei Benutzung der Precht'schen Methode durch das völlige Eindampfen des Wassers Umsetzungen vorstatten gehen müssen, die zur Bildung von Chlormagnesium führen. Wie sich diese Umsetzungen vollziehen, will ich dahingestellt sein lassen; aller Wahrscheinlichkeit nach dürfte dafür Chlortcalcium mit in Frage kommen, welches entweder Fabriken entstammt oder durch Umsetzungen entstehen kann. Ein Teil davon dürfte sich mit Magnesiumsulfat umsetzen, und der Rest, der sich im Gleichgewicht den anderen Salzen gegenüberhält, könnte beim Eindampfen des Wassers eine weitere Umsetzung des Magnesiumcarbonates herbeiführen. Im Überschuß ist Chlortcalcium dem Magnesiumcarbonat gegenüber sowohl im Saalewasser, als auch in den beiden Elbwasserproben nicht vorhanden gewesen, denn andernfalls hätte es sich beim Ausziehen der Rückstände mit Alkohol in diesem finden müssen. Die bei diesen Versuchen gefundenen Kalkmengen, die auf Tabelle V verzeichnet sind,

sind aber so gering, daß sie ebensogut auf andere Kalksalze zurückgeführt werden können.

Bei den zuletzt beschriebenen Flußwässern hatte sich gezeigt, daß die Befunde an Chlormagnesium nach Precht stets höher ausfielen als die Befunde der Nichtcarbonathärte der Magnesia nach meiner Methode. Vergleicht man nun diese Ergebnisse mit denen, die unter 9 und 10 auf Tabelle VI eingetragen sind, so zeigt sich, daß bei diesen Wässern, die der Werra und der Leopoldshaller Wasserleitung entnommen wurden, die Ergebnisse umgekehrt liegen, was darauf begründet ist, daß diese Wässer Magnesiumsulfat enthalten. Da dieses in Alkohol unlöslich ist, mußten sich die nach der Precht'schen Methode erhaltenen Befunde niedriger stellen, ebenfalls mußte die Carbonathärte eine scheinbar höhere sein. Zwecks Feststellung des Magnesiumsulfatgehaltes in Wässern, die auch Chlormagnesium enthalten, empfiehlt es sich, die beiden Methoden zu kombinieren. Ungefähr Werte für Magnesiumsulfat können erhalten werden, wenn man den Chlormagnesiumgehalt durch Ausziehen des Abdampfrückstandes mit Alkohol nach Precht bestimmt und den so gefundenen Gehalt von der nach meiner Methode gefundenen Nichtcarbonathärte der Magnesia in Abzug bringt. Oder man bestimmt das Chlormagnesium nach Precht und zieht den mit Alkohol ausgezogenen Rückstand hinterher mit heißem Wasser aus und differenziert die Magnesiumverbindungen in der so erhaltenen Lösung nach meiner Methode, wobei das in geringeren Mengen in Lösung gegangene Magnesiumcarbonat beim Einkochen wieder zur Ausscheidung kommt. Den Wert für Magnesiumcarbonat findet man, wenn man Chlormagnesium + Magnesiumsulfat von dem Gesamtagnesia gehalt des Wassers in Abzug bringt. Als ich das Leopoldshaller Leitungswasser nach diesem Verfahren untersuchte, erhielt ich folgende Ergebnisse:

Alkoholische Lösung nach Precht Milligramm i/Liter	Rückstand vom Alkoholauszug mit heißem Wasser extrahiert und nach Noll differenziert		Rückstand vom Auszuge mit heißem Wasser		
	CaO	MgO	Milligramm i/Liter	CaO	MgO
1,4	42,98	98,0	46,8	122,0	2,5 (3,1)

Der Gesamtgehalt an Magnesia im Leopoldshaller Leitungswasser wurde mit 92,88 mg im Liter ermittelt. Gefunden wurden nach dem letzten Verfahren $42,98 + 46 + 2,5 = 91,48$ mg. Der im letzten Rückstande gefundene Wert für MgO dürfte ein wenig höher liegen, da das beim Ausziehen mit heißem Wasser gelöste und beim Einkochen wieder ausgeschiedene Magnesiumcarbonat bei diesem Veruche nicht weiter berücksichtigt wurde. Durch Abzug der Nichtcarbonathärte von der Gesamthärte der Magnesia restieren für Magnesiumcarbonat 3,1 mg. Die im Alkohol gefundene Magnesia = 42,98 mg MgO kommt einem Chlormagnesiumgehalt von 102,1 mg gleich; die im I. Rückstande gefundene Magnesia = 46,8 mg entspricht, wenn man die ganze Menge auf Magnesiumsulfat berechnet, 140,4 mg. Der dann noch übrigbleibende Rest von 2,5 (3,1) mg MgO würde auf Magnesiumcarbonat fallen. Die so gefundenen Mengen nähern sich den Werten, die von Prof. Heyer gefunden und von ihm in einer Arbeit⁸⁾: „Das Herzoglich Anhaltische Wasserwerk bei Leopoldshall“, veröffentlicht worden sind.

Die bis jetzt beschriebenen Wässer, von denen sich das Werrawasser und das Leopoldshaller Leitungswasser den anderen gegenüber dadurch kennzeichnen, daß sie neben Chlormagnesium auch Magnesiumsulfat enthielten, hatten das überein, daß die Untersuchung der Wässer nach der Precht'schen Methode keinen Anhalt dafür bot, daß in ihnen Chlorcalcium vorhanden war, da die im Alkohol gefundenen Kalkmengen zu klein waren, als daß man nach ihnen das Vorhandensein von Chlorcalcium hätte annehmen können. Trotzdem schließen diese Ergebnisse nicht aus, daß Chlorcalcium doch vorhanden gewesen und beim Eindampfen mit Magnesiumcarbonat umgesetzt worden ist, worüber ich mich oben schon ausgesprochen habe. Im Werrawasser und im Leopoldshaller Leitungswasser konnte kein Chlorcalcium gefunden werden, da sich dieses mit Magnesiumsulfat leicht umsetzt, und Magnesiumsulfat in

reichlichen Mengen gefunden wurde. Sind die Chlorcalciummengen, die durch Abwässer in einen Fluß hineingelangen oder sich durch sonstige Umsetzungen gebildet haben, so groß, daß die in Frage kommenden Umsetzungen nicht ausreichen, das Chlorcalcium ganz zum Verschwinden zu bringen, so muß es sich natürlich im Alkohol vorfinden. Ein solcher Fall konnte hier im Institut festgestellt werden. Auf einem Versuchspumpwerk X fand sich ein Wasser, welches, nach meiner Methode untersucht, frei von Nichtcarbonathärte der Magnesia war, eine niedrige Nichtcarbonathärte des Kalkes = 8,33 mg CaO und einen niedrigen Chlorgehalt von 14 mg im Liter aufwies. Es wurden dort auf Veranlassung von Prof. Dünbar der wasserführenden Schicht größere Mengen Chlormagnesium zugeführt. Der Versuch sollte darüber Aufschluß geben, ob das in den Boden gelangte Chlormagnesium sich als solches oder in Chlorcalcium umgewandelt in den Brunnen wiederfinden würde. Die Ergebnisse befinden sich auf Tabelle IV unter Nr. 11 und 12. Nach der Zuführung des Chlormagnesiums hatte die Nichtcarbonathärte des Kalkes im Wasser um 126 mg CaO zugenommen, ebenfalls war die Nichtcarbonathärte der Magnesia um 97,15 mg MgO gestiegen. Die Differenz im Chlorgehalt betrug 326 mg. War die erhöhte Nichtcarbonathärte des Wassers nun auf Chlorcalcium und Chlormagnesium zurückzuführen, so mußten sich aus den Differenzen in den Kalk- und Magnesiabefunden Chlormengen berechnen, die mit dem Chloranstieg im Wasser übereinstimmten.

$$\begin{array}{rcl} 126 \text{ mg CaO entsprechen } 159,8 \text{ mg Chlor,} \\ 97 \text{ „ MgO } & & 172,2 \text{ „ „} \\ & & \hline \\ & & \text{Zusammen: } 332,0 \text{ mg Chlor.} \end{array}$$

Der erhöhte Chlorgehalt deckt sich also sehr gut mit der Erhöhung der Nichtcarbonathärte an Kalk und Magnesia. Bei diesem Wasser, welches nur sehr geringe Mengen Calciumsulfat und Magnesiumcarbonat enthielt, mußte sich bei Anwendung der Precht'schen Methode das Chlorcalcium im Alkohol vorfinden. Die damit erhaltenen Befunde, die auf Tabelle V unter Nr. 12 eingetragen sind, zeigen, daß 125 mg CaO als Chlorcalcium und 93,38 mg MgO als Chlormagnesium im Alkohol gelöst waren.

Prof. Dr. Heyer schreibt in seiner bereits erwähnten Arbeit: „Das Herzoglich Anhaltische Wasserwerk bei Leopoldshall“, daß er sich der von Reichardt in seinem Gutachten von 1869 beschriebenen Methode des Eindampfens zwecks Differenzierung der Magnesiahärte bedient habe. Diese Methode von Reichardt war mir, als ich eine Arbeit: „Die temporäre Härte des Wassers“⁹⁾ veröffentlichte, nicht bekannt. Ich hatte damals schon das Einkochen des Wassers von 1000 auf 250 ccm in Vorschlag gebracht und ebenfalls auf den verzögernden Einfluß der organischen Substanzen in Rücksicht auf die Umsetzung der im Wasser vorhandenen Salze aufmerksam gemacht. Die Befunde bezüglich der Nichtcarbonathärte der Magnesia, die Prof. Heyer mit der Methode des Eindampfens bei dem Leopoldshaller Leitungswasser erhalten hat, stimmen verhältnismäßig gut mit meinen Ergebnissen überein. Dagegen haben die Heyer'schen Versuche mit dem Apollinariswasser zu Ergebnissen geführt, die über die Zusammensetzung des Wassers ein falsches Bild geben dürften. Nach Heyer müßte das Apollinariswasser dem Leopoldshaller Wasser ungefähr entsprechen. Bei dem Apollinariswasser, bei dem die Alkalicarbonate in großem Überschuß vorhanden sind, muß es als ausgeschlossen gelten, daß beim Eindampfen die von Heyer gefundenen Mengen an Nichtcarbonathärte der Magnesia restieren können. Die erhaltenen Befunde müssen auf irgend einen unglücklichen Umstand bei der Bestimmung zurückgeführt werden. Ich fand beim Einkochen des Apollinariswassers — von 1000 auf 250 ccm — 11,4 mg MgO als Resthärte, wohingegen bei Wässern, die neben Carbonathärte auch Nichtcarbonathärte enthalten, die Alkalität in der Regel 1—2 ccm $1/10$ -n. Schwefelsäure pro 1 l gleichkommt, woraus sich nur einige Milligramme Magnesiumcarbonat als MgO berechnen. Da ich nun die Restalkalität im Apollinariswasser mit 177,75 ccm $1/10$ -n.-

⁸⁾ Angew. Chem. 24, 145 (1911).

⁹⁾ Angew. Chem. 23, 2025 ff. (1910).

Schwefelsäure feststellen konnte, so würde, falls die Nichtcarbonathärte an Magnesia $11,4 \text{ mg MgO}$ betrüge, eine $5,7 \text{ ccm } \frac{1}{10}\text{-n}$. Schwefelsäure entsprechende Menge Natriumcarbonat genügen haben, um eine Umsetzung in Magnesiumcarbonat und Chlornatrium resp. Natriumsulfat herbeizuführen. Es würde dann noch eine $172,05 \text{ ccm } \frac{1}{10}\text{-n}$. Schwefelsäure entsprechende Menge Alkalicarbonat übrig bleiben. Daß nun bei diesen Mengenverhältnissen die gefundene Magnesiaresthärte ganz oder zum Teil Nichtcarbonathärte darstellt, muß als ganz ausgeschlossen gelten. Hat doch Prof. Heyer selbst bei seinen Versuchen über die Umsetzung von Chlornatrium resp. Natriumsulfat mit Magnesiumcarbonat nur so geringe Mengen an Magnesia im Alkohol gefunden, daß er danach eine Umsetzung dieser Alkalosalze mit Magnesiumcarbonat für ausgeschlossen hält. Diese Ergebnisse decken sich ja auch mit meinen Befunden. Die hohen Befunde an Chlormagnesium = $43,95 \text{ mg}$ im Liter, die Prof. Heyer mit der Alkoholmethode beim Apollinariswasser erhalten hat, veranlaßten mich, diesen Versuch noch einmal nachzuprüfen. Zwei Proben von je 250 ccm Apollinariswasser, von denen die eine Probe genau mit Schwefelsäure neutralisiert wurde, wurden auf dem Wasserbade eingedampft, dann $\frac{1}{2}$ Stunde bei 110° im Trockenschrank erhitzt und nach dem Erkalten mit 96% igem Alkohol ausgezogen. Die Ergebnisse waren folgendermaßen:

	Milligramme CaO und MgO / Liter	
	CaO	MgO
a) neutralisiertes Wasser	—	4,3
b) nicht neutralisiertes Wasser	0,4	1,0

Die gefundenen Werte zeigen, daß der von Prof. H e y e r im Apollinariswasser gefundene Chlormagnesiumgehalt von 104,28 mg im Liter als unrichtig bezeichnet werden muß. Auch die von Prof. H e y e r angegebenen Werte, die für wasserlösliche Magnesia nach der R e i c h a r d t schen Methode festgestellt wurden, nämlich 48,6 mg im Liter, aus denen Prof. H e y e r nach Abzug des nach P f e i f f e r festgestellten Chlorverlustes von 15,9 mg einen Rest von 39,57 mg $MgO = 116,52$ mg Magnesiumsulfat berechnet, müssen als unrichtig angenommen werden. Das Apollinariswasser ist frei von Nichtcarbonathärte und ist mit dem Leopoldshaller Wasser nicht zu vergleichen. Die hohen Mengen an Chlormagnesium, die Prof. H e y e r im Alkoholauszug gefunden hat, sind schon aus dem Grunde auffallend, weil beim Eindampfen des Wassers und beim nachherigen Trocknen des Rückstandes bei 110° Chlormagnesium gar nicht neben Natriumsulfat, welches beim Neutralisieren des Wassers in großer Menge gebildet wird, bestehen kann, sondern quantitativ in Magnesiumsulfat und Chlornatrium umgesetzt wird, wie die von mir erhaltenen Ergebnisse auf Tabelle II unter Nr. 9—11 zeigen. Beim Einhalten der oben angegebenen Temperaturen kann eine Umsetzung von Magnesiumsulfat mit Chlornatrium nicht in Frage kommen, und wenn es der Fall sein sollte, dann könnte die Menge nur außerordentlich klein sein. Beim nicht neutralisierten Apollinariswasser wurden von mir im Alkoholauszuge nur Spuren von Magnesia gefunden, weil keine Umsetzungen in Frage kamen, die Chlormagnesium hätten bilden können.

Was die Methode von E. B o s s h a r d und W. B u r a w - z o w¹⁰⁾ betrifft, so unterscheidet sie sich von der von Prof. P r e c h t vorgeschlagenen dadurch, daß die Autoren zum Ausziehen des Chlormagnesiums an Stelle von 96%igem Alkohol ein Gemisch aus gleichen Volumteilen Alkohol und Äther in Vorschlag bringen, worin Chlormagnesium löslich, Natriumchlorid aber unlöslich sein soll. Die alkoholische Lösung soll, mit Wasser stark verdünnt, auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und in aliquoten Teilen dieser Flüssigkeit der als Calcium- und Magnesiumchlorid vorhandene Chlorgehalt einerseits und der Calciumgehalt andererseits bestimmt werden. Aus den sich ergebenden Differenzen im Chlorgehalt wird dann das Chlormagnesium berechnet. Nach dem von den Autoren beigefügten Zahlenmaterial scheint die Methode brauchbar zu sein, es läßt sich das nicht ohne weiteres bestimmt sagen, da die Autoren keine Kalkbefunde angegeben haben, und man sich aus den Chlorbefunden allein kein richtiges Urteil bilden kann.

Wenn die Autoren beim Vorschlagen dieser Methode sagen: „Die genaue Bestimmung des in dem Abend am prück-s-ta-n-d eines Wassers enthaltenen Magnesiumchlorids kann dagegen auf anderem Wege vorgenommen werden“ usw., so ist nicht daran zu zweifeln, daß das Magnesiumchlorid richtig gefunden wird, und ihre Methode der von Prof. Precht vorgeschlagenen Methode gegenüber vorzuziehen ist, weil sie einfacher auszuführen ist. Dies gilt nach meinen Feststellungen allerdings auch nur für Salzgemische, denn bei Anwendung der Methode zwecks Feststellung der im Wasser vorhandenen Salze haften ihr dieselben Fehler an wie der Precht'schen Methode.

Auf Grund meiner obigen Ausführungen halte ich für die Differenzierung der Magnesiahärte im Wasser, namentlich für laufende Untersuchungen zwecks Feststellung der Versalzung der Oberflächenwässer, die Methode des Einkochens für die zweckmäßigste, da diese Methode den natürlichen Verhältnissen am nächsten kommt. Ein zu weites Einkochen wie nach Reichardt, bis auf 20 ccm, ist ebensowenig empfehlenswert, wie das völlige Eindampfen; das Einkochen darf nur so weit geschehen, bis die Carbonate fast gänzlich zum Ausfallen gebracht worden sind. Würde man meine Methode für die Untersuchung von Oberflächenwässern in größerem Umfange benutzen wollen, so möchte ich vorschlagen, da sie in ihrer jetzigen Ausführung ziemlich umständlich ist, sie dahin zu vereinfachen, daß man die betreffenden Wässer von 1000 auf 250 ccm einkocht, nach dem Erkalten filtriert und in der Restflüssigkeit nur die Alkalität und die Magnesia bestimmt. Die Ausführung der Alkalitätsbestimmung empfiehlt sich immer, da sie zeigt, ob noch Carbonate in nennenswerter Menge in Lösung geblieben sind. Für die Alkalitätsbestimmung können die ganzen 250 ccm verwendet werden, indem man die Flüssigkeit mit einigen Tropfen Methylorange versetzt und mit $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure titriert und dann nach dem Ausfällen des Kalkes die Magnesia bestimmt. Die von mir vorgeschlagene Berechnung der Magnesiaresthärte aus der Kalkresthärte hat nur den Zweck, den direkt gefundene Wert an Magnesiaresthärte, der immer der maßgebendste ist, zu kontrollieren. Bei der Berechnung aus der Kalkresthärte können dadurch Fehler entstehen, daß in salzarmen Wässern Calciumcarbonat in größerer Menge gelöst bleibt, wodurch die Nichtcarbonathärte an Kalk zu hoch gefunden wird, andererseits kann diese dadurch zu niedrig ausfallen, daß in stark gipshaltigen Wässern der Gips beim Einkochen ausfällt. Derartige Fälle sind aber verhältnismäßig selten und kennzeichnen sich in den Befunden. Bei der Differenzierung der Nichtcarbonathärte der Magnesia habe ich auf Nitratverbindungen keine Rücksicht genommen, da in den von mir untersuchten Wässern diese in der Regel fehlten oder in so geringer Menge vorhanden waren, daß man sie vernachlässigen konnte.

Das von verschiedenen Autoren vorgeschlagene Verfahren, die Wässer bei Anwendung der Alkoholmethode zunächst zu neutralisieren, wurde von mir, wie oben angeführt, beim Bestimmen der Nichtcarbonathärte der Magnesia im Apollinariswasser angewendet. Dadurch wurden kleine Mengen an Magnesia im Alkoholauszuge gefunden, die im Wasser sicher nicht vorhanden waren. Auch bei verschiedenen anderen Wässern habe ich unter Anwendung der Precht'schen Methode Versuche ausgeführt, mit neutralisierten und nicht neutralisierten Wässern. Ich habe dabei öfters wesentliche Abweichungen in den Befunden feststellen können; teils fielen die Befunde höher, teils niedriger aus, so daß ich das Neutralisieren nicht für zweckmäßig halte. Durch das Neutralisieren wird der Einfluß der Nichtcarbonathärte auf die Carbonate beseitigt, es können aber dadurch andere Unzuträglichkeiten herbeigeführt werden. Bei Anwesenheit von Chlorcalcium im Wasser würde auch trotzdem durch Umsetzung dieses mit dem Magnesiumsulfat Chlormagnesium gebildet werden.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die oben beschriebenen Methoden zur Differenzierung der Magnesiahärte im Wasser können auf große Genauigkeit keinen Anspruch machen, sie geben sämtlich nur annähernde Werte. Die mit der von mir vorgeschlagenen

¹⁰⁾ Angew. Chem. **26**, I, 70 (1913).

Methode erzielten Ergebnisse kennzeichnen am besten das natürliche, durch Gleichgewichtszustände und Massenwirkung bedingte Verhältnis der im Wasser vorhandenen Salze.

Die von mir empfohlene Methode eignet sich für laufende Untersuchungen, wenn man sie dahin vereinfacht, daß man

in der Restflüssigkeit nur die Alkalität und die Magnesia bestimmt. Die so gefundenen Magnesiawerte können als Vergleichswerte benutzt werden. Durch Kombination der Precht'schen Methode und meiner Methode ermöglicht es sich, eine annähernde Differenzierung der Nichtcarbonathärte der Magnesia vorzunehmen.

Tabelle IV. Differenzierung der Magnesiahärte in Wässern nach der Noll'schen Methode.

Lfd. Nr.	Datum der Entnahme	Bezeichnung der Wasserprobe	Gesamtgehalt an		Alkalität: Verbrauch an 1/10-n. H_2SO_4 pro 1 l	Alkalität: 1/10-n. Schwefelsäure 1 cm	1000 ccm auf 250 ccm eingekocht und nach dem Erkalten filtriert		Carbonathärte der Magnesia als MgO mg l. l. Berechnet aus der		Nichtcarbonathärte der Magnesia als MgO mg l. l. Berechnet aus der	
			CaO mg l. l.	MgO mg l. l.			CaO mg l. l.	MgO mg l. l.	CaO Resthärte	MgO Resthärte	CaO Resthärte	MgO Resthärte
1.	29. X. 1912	Elbe bei Breitenhagen (Tochheim)	37,6	8,7	11,5	2,5	20,8	0,5	11,0	8,2	0 Mittel:	0,5 0,25
2.	9. X. 1912	Fulda bei Hannöv.-Münden	42,2	14,5	15,5	2,0	16,6	1,2	12,6	13,3	1,9 Mittel:	1,2 1,55
3.	15. III. 1913	Elbe bei Magdeburg R. Ufer	52,0	24,34	14,0	1,7	45,0	4,32	23,0	20,02	1,34 Mittel:	4,32 2,83
4.	17. X. 1912	Elbe bei Hamburg . .	52,0	31,68	14,5	1,25	40,0	12,6	20,4	19,08	11,28 Mittel:	12,6 11,94
5.	18. X. 1912	" " " . . .	56,0	33,1	15,0	1,25	40,0	12,0	18,6	21,1	14,5 Mittel:	12,0 13,25
6.	28. III. 1913	" " " . . .	67,6	25,2	18,0	1,4	41,0	11,34	17,0	13,86	8,2 Mittel:	11,34 9,8
7.	16. IX. 1912	Bode bei Nienburg . .	144,0	256,3	21,0	1,5	143,3	212,4	41,5	43,9	214,8 Mittel:	212,4 213,6
8.	1. X. 1912	Saale bei Grizehne . .	172,0	167,0	22,5	1,5	137,2	142,7	20,14	24,3	146,9 Mittel:	142,7 144,8
9.	10. XII. 1912	Werra bei Hannöv.-Münden	112,0	91,9	31,0	1,0	57,0	68,8	20,6	23,1	71,3 Mittel:	68,8 70,05
10.	3. XII. 1912	Leopoldshaller Leitungswasser	216,0	92,88	54,0	1,0	77,5	85,79	9,0	7,09	83,88 Mittel:	85,79 84,8
11. ¹⁾	19. X. 1912	Brunnen X vor Zusatz von MgCl_2	84,0	10,8	33,0	1,75	8,33	0,9	12,0	9,9	0 Mittel:	0,9 0,45
12. ²⁾	29. XI. 1912	Brunnen X nach Zusatz von MgCl_2	221,2	101,4	31,0	0,8	134,3	93,8	0	7,6	101,4 Mittel:	93,8 97,6

Tabelle VI. Vergleiche von Ergebnissen über die Bestimmung des Chlormagnesiums in Wässern nach Precht und über die Differenzierung der Nichtcarbonathärte der Magnesia in Wässern nach Noll.

Lfd. Nr.	Datum der Entnahme	Bezeichnung der Wasserprobe	Magnesialegehalt des im Alkohol unlöslichen Rückstandes nach Precht		Carbonathärte der Magnesia nach Noll	In Alkohol gelöstes Chlormagnesium nach Precht	Nichtcarbonathärte der Magnesia nach Noll	Differenz des nach Precht gefundenen Chlormagnesiums im Vergleich zu der Nichtcarbonathärte der Magnesia nach Noll		Differenz des Magnesialegehaltes des im Alkohol unlöslichen Rückstandes nach Precht im Vergleich zu der Carbonathärte nach Noll	
			mg MgO	mg MgO				mg MgO	mg $\text{MgO} +$ oder -	mg MgO	mg $\text{MgO} +$ oder -
1.	29. X. 1912	Elbe bei Breitenhagen (Tochheim)	7,64	9,6	2,52	0,25	+ 2,27	- 2,15			
2.	9. X. 1912	Fulda bei Hannöv.-Münden	10,8	12,95	4,32	1,55	+ 2,87	- 2,15			
3.	15. III. 1913	Elbe bei Magdeburg, Rechtes Ufer	8,36	21,5	14,60	2,83	+ 11,77	- 13,14			
4.	17. X. 1912	Elbe bei Hamburg . . .	3,78	19,74	24,5	11,94	+ 12,56	- 15,96			
5.	18. X. 1912	" " " . . .	4,68	19,85	25,02	13,25	+ 11,77	- 15,17			
6.	28. III. 1913	" " " . . .	10,44	15,43	14,76	9,8	+ 4,96	- 4,99			
7.	16. IX. 1912	Bode bei Nienburg . . .	23,0	42,7	229,7	213,6	+ 16,1	- 19,7			
8.	1. X. 1912	Saale bei Grizehne . .	7,6	22,17	160,6	144,8	+ 15,8	- 14,57			
9.	10. XII. 1912	Werra bei Hannöv.-Münden	37,53	21,85	54,36	70,05	- 15,69	+ 15,69			
10.	3. XII. 1912	Leopoldshaller Leitungswasser	52,56	8,04	43,2	84,8	- 41,6	+ 44,52			
11.	19. X. 1912	Brunnen X vor Zusatz von MgCl_2	—	—	—	—	—	—			
12.	29. XI. 1912	Brunnen X nach Zusatz von MgCl_2	6,84	3,8	93,38	97,6	- 4,22	+ 3,04			

¹⁾ Der Chlorgehalt des Wassers betrug 14 mg l. l. ²⁾ Der Chlorgehalt des Wassers betrug 340 mg l. l.

Tabelle I. Löslichkeitsverhältnisse von Calcium- und Magnesiumsalzen in Alkohol bei Anwendung der Prechtschen Methode.

Art der Salze	Menge der angewandten Salze als CaO und MgO mg	In 125 ccm Alkohol gelöste Menge der Salze als CaO und MgO mg
Calciumkarbonat . . .	16,24	1,0
Magnesiumkarbonat . .	53,8	0,54
Calciumcarbonat + . .	16,24	0,5
Magnesiumkarbonat . .	53,8	1,08
Chlorcalcium	63,7	59,5
Calciumsulfat	39,0	Spuren
Magnesiumsulfat . . .	19,4	1,08

Tabelle II. Einwirkung von in destilliertem Wasser gelösten Salzen aufeinander bei Anwendung der Prechtschen Methode.

Lfd. Nr.	Art der Salze	Angewandte Menge der Salze als CaO und MgO mg	Molekulares Verhältnis der Salze zu einander	Gefundene Mengen an CaO und MgO in Milligrammen im Alkoholauszuge im Rückstande
1.	CaCl ₂ + Mg(HCO ₃) ₂	48,0 34,3	1 : 1	0,2 33,3
2.	MgCl ₂ + Ca(HCO ₃) ₂	32,2 45,35	1 : 1	31,32 0,4
3.	MgCl ₂ + Ca(HCO ₃) ₂	161,0 45,35	5 : 1	155,5 2,0
4.	MgSO ₄ + NaCl	19,44	1 : 1/2	1,44 —
5.	MgSO ₄ + NaCl	19,44	1 : 1 1/2	2,16 —
6.	MgSO ₄ + NaCl	19,44	1 : 12	3,4 —
7.	MgSO ₄ + NaCl	97,2	10 : 1	2,5 —
8.	MgCl ₂ + Na ₂ SO ₄	32,0	1 : 1	2,16 —
9.	MgCl ₂ + Na ₂ SO ₄	32,0	1 : 3	1,54 —
10.	MgCl ₂ + Na ₂ SO ₄	32,0	1 : 10	1,8 —
11.	MgCl ₂ + Na ₂ SO ₄	160,0	5 : 1	125,28 —
12.	MgSO ₄ + CaCl ₂	19,4 27,2	1 : 1	19,4 0,4
13.	MgSO ₄ + CaCl ₂	19,4 81,6	1 : 3	20,7 54,2
14.	MgSO ₄ + CaCl ₂	19,4 272,1	1 : 10	20,9 248,0
15.	MgSO ₄ + CaCl ₂	102,6 28,7	5 : 1	18,0 0,5
16.	MgCl ₂ + CaSO ₄	32,4 45,3	1 : 1	29,7 0,4
17.	MgCl ₂ + CaSO ₄	32,4 226,7	1 : 5	29,4 0,4
18.	MgCl ₂ + CaSO ₄	162,0 45,3	5 : 1	31,0 0,5
19.	Ca(HCO ₃) ₂ + NaCl	24,1	1 : 1	1,0 —
20.	Ca(HCO ₃) ₂ + NaCl	24,1	1 : 5	1,1 —
21.	Ca(HCO ₃) ₂ + NaCl	103,6	5 : 1	1,4 —
22.	Mg(HCO ₃) ₂ + NaCl	22,6	1 : 1	2,4 —
23.	Mg(HCO ₃) ₂ + NaCl	22,6	1 : 10	2,88 —
24.	Mg(HCO ₃) ₂ + NaCl	113,0	5 : 10	2,52 —

Tabelle III. Einwirkung von in destilliertem Wasser gelöster Salze aufeinander bei Anwendung der Nolsschen Methode.

Lfd. Nr.	Art der Salze	Angewandte Menge der Salze als CaO und MgO mg	Molekulares Verhältnis der Salze zueinander	1 Liter der Salzlösung auf 250 ccm eingekocht und nach dem Erkalten filtriert	Alkalität: ccm ^{1/10-n.} Restalkal.: mg · CaO	Restmagnesia: mg · MgO
1.	CaCl ₂ + Mg(HCO ₃) ₂	48,0 34,3	1 : 1	1,0 —	8,4 —	29,9 —
2.	CaCl ₂ + Mg(HCO ₃) ₂	240,0 34,3	5 : 1	0,7 —	183,6 —	36,0 —
3.	MgCl ₂ + Ca(HCO ₃) ₂	32,2 45,35	1 : 1	0,8 —	11,0 —	24,1 —
4.	MgCl ₂ + Ca(HCO ₃) ₂	161,0 45,35	5 : 1	1,0 —	31,3 —	133,75 —
5.	CaSO ₄ + Mg(HCO ₃) ₂	31,6 22,6	1 : 1	0,7 —	9,7 —	17,28 —
6.	MgSO ₄ + Ca(HCO ₃) ₂	41,8 58,5	1 : 1	1,0 —	11,3 —	33,59 —
7.	Ca(HCO ₃) ₂ + Na ₂ SO ₄	20,72	1 : 1	2,5 = 7,0 mg CaO	6,8 —	— —
8.	Mg(HCO ₃) ₂ + Na ₂ SO ₄	22,6	1 : 1	3,3 = 6,6 mg MgO	— —	6,7 —

Tabelle V. Bestimmung des Chlormagnesiums in Wässern nach der Prechtschen Methode.

Lfd. Nr.	Datum der Entnahme	Bezeichnung der Wasserprobe	Kalk- und Magnesiaabfunde im Alkoholauszuge		Kalk- und Magnesiaabfunde im Rückstande vom Alkoholauszuge	
			mg im 1	CaO	mg im 1	CaO
1.	29. X. 1912	Elbe bei Breitenhagen (Tochheim)	2,0	2,52	34,0	7,64
2.	9. X. 1912	Fulda bei Hannöv.-Münden	2,0	4,32	38,0	10,8
3.	15. III. 1913	Elbe bei Magdeburg	0,6	14,6	53,2	8,36
4.	17. X. 1912	Elbe bei Hamburg	2,5	24,5	51,5	3,78
5.	18. X. 1912	" "	2,0	25,05	52,0	4,68
6.	28. III. 1913	" "	1,0	14,76	66,6	10,44
7.	16. IX. 1912	Bode bei Nienburg	2,0	229,7	144,0	23,0
8.	1. X. 1912	Saale bei Grizehne	3,2	160,6	168,0	7,6
9.	10. XII. 1912	Werra bei Hannöv.-Münden	2,0	54,36	114,6	37,53
10.	3. XII. 1912	Leopoldshaller Leitungswasser . . .	0,6	43,2	231,0	52,56
11.	19. X. 1912	Brunnen X vor Zusatz von MgCl ₂	—	—	—	—
12.	29. XI. 1912	Brunnen X nach Zusatz von MgCl ₂	125,0	93,38	98,0	6,84

N a c h t r a g:

In der Zeitschrift „Kali“ 7, 185—189 (1913) ist kürzlich eine Veröffentlichung von Julius Zink und Friedrich Hollaendt: „Über den Nachweis des Magnesiumchlorids in Flusswässern“ erschienen. Die Verfasser haben nach dem oben beschriebenen Prechtischen Verfahren einen Versuch über die Einwirkung von Magnesiumsulfat auf Chlornatrium angestellt, wobei sie bei Verwendung einer in destilliertem Wasser hergestellten Lösung von Chlornatrium = 153 mg Chlor, Magnesiumsulfat = 56 mg Mg und Chlormagnesium = 21,8 mg Mg in den Alkoholauszügen 35,0 und 36,2 mg Mg als Chlormagnesium gefunden haben. Bei Nachprüfung dieses Versuches konnte ich dagegen nur 23,76 und 24,7 mg Mg feststellen, also Werte, die mit meinen oben angeführten Ergebnissen in Einklang stehen.

Auf die von den Autoren angeführten Nachteile, die meiner Methode durch etwaige Umsetzungen beim Einkochen anhaften sollen, weiter einzugehen, erübrigt sich für mich auf Grund meiner obigen Ausführungen.

[A. 97.]