

Chemie neue Aufgaben gestellt zu haben, ist Ehrlichs dauerndes Verdienst. Ein allzufrüher Tod hat seinen schöpferischen Ideen ein Ziel gesetzt, doch die Fülle der genialen Anregungen, die er der Nachwelt hinterläßt, wird noch auf lange Zeit hinaus der biologischen Forschung den Stempel seines Geistes aufdrücken. [A. 131.]

## Zum Nachweis der Magnesia aus Kaliabwässern.

Von Dr. OTTO PFEIFFER, Magdeburg,  
Chemiker der städtischen Gas- und Wasserwerke.

(Eingeg. 11./11. 1915.)

Seitdem die Frage der Bestimmung des Chlormagnesiums in Flußläufen, als des wichtigsten Bestandteils der Endlaugen aus der Kalisalzverarbeitung, erstmalig vor 6 Jahren vom Verfasser in dieser Zeitschrift aufgeworfen worden ist<sup>1)</sup>, haben sich die Fachblätter wiederholt mit ihr beschäftigt<sup>2)</sup>. Inzwischen ist mein Verfahren auf eine Grundlage gestellt, die es erlaubt, die Grenzen seiner Anwendbarkeit besser beurteilen zu können. Von einer Mitteilung der Ergebnisse muß ich aber bis auf weiteres absehen, weil zur gleichen Zeit zwei andere Verfahren in den Vordergrund des Interesses gerückt sind, über deren Brauchbarkeit wegen der Tragweite ihrer Auswertung und wegen der Dringlichkeit der Frage erst eine Entscheidung herbeigeführt werden muß.

Es handelt sich um die Verfahren von Precht und von Noll, wie sie von dem zuletzt Genannten in dieser Zeitschrift 1913 (Angew. Chem. 26, I, 320 u. 321 [1913]) beschrieben worden sind. Die beiden Verfahren gehen grundsätzlich verschiedene Wege und bringen auch ganz verschiedene Ergebnisse zum Ausdruck; nämlich das Prechtverfahren bestimmt das Magnesiumchlorid, das Nollverfahren dieses zusammen mit dem Magnesiumsulfat (bleibende Magnesia), was beim Vergleich der beiden Verfahren wohl zu beachten ist.

Wir werden bei der näheren Betrachtung noch den viel schwerer wiegenden Unterschied feststellen, daß man nach Precht die Menge des Magnesiumchlorids wiederfindet, die in das Wasser hineingelangt ist, nach Noll aber von der bleibenden Magnesia nur noch den Anteil, der nach weitgehender gegenseitiger Umsetzung der Salze im Untersuchungsverfahren übrig geblieben ist.

Nach Precht wird die Wasserprobe eingetrocknet und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Was in Lösung geht, wird als Chlormagnesium angesprochen und als solches bestimmt.

Noll kocht die Wasserprobe nur bis zur Abscheidung der Erdalkalibicarbonat ein, was fast vollkommen erreicht ist, wenn von 1 l Probe  $\frac{3}{4}$  l verdampft sind. In der filtrierten Restflüssigkeit, die nur noch ganz geringe Alkalität aufweisen darf, wird nach Abscheidung des Kalkes die Magnesia bestimmt. Ihr Betrag bringt zweifellos zutreffend die Menge Magnesia zum Ausdruck, die in der Restflüssigkeit an Chlor und Schwefelsäure gebunden war. Mehr aber nicht. Es ist durchaus nicht erlaubt, zu folgern, wie der Urheber des Verfahrens geltend macht, daß die ursprüngliche Wasserprobe die Chloride und Sulfatmagnesia in den nämlichen Mengen enthalten hätte, wie sie nach dem weitgehenden künstlichen Eingriff in der Restflüssigkeit noch vorhanden sind. Vielmehr muß es nach der heute allgemein anerkannten Anschauung als ausgemacht gelten, daß die Salze in wässrigen Auflösungen zum größten Teil in Ionen gespalten sind, daß sie als Salze überhaupt nicht zu fassen sind, und daß sich das Salzgleichgewicht nach jeder Zustandsänderung verschiebt. Es liegt auf der Hand, daß durch die Verdickung der Salzlösungen durch das Einkochen und die Ausscheidung

der Carbonate eine völlige Verschiebung des Salzgleichgewichts stattgefunden haben muß. Noll hat selbst in mühevollen Arbeiten nachgewiesen, von welcher Art die Umsetzungen sind, die in wässrigen Auflösungen vor sich gehen können, wobei die umkehrbare Gleichung  $MgCl_2 + Ca(HCO_3)_2 \rightleftharpoons CaCl_2 + Mg(HCO_3)_2$  eine Hauptrolle spielt. Aber er macht Halt vor dem zwingenden Schluß, daß dieses Gleichgewicht bei jeder Veränderung der Mutterlösung eine andere Größenordnung annimmt, und daß die Restflüssigkeit, in der er die bleibende Magnesia bestimmt, nicht einen Grenzfall, sondern nur einen Übergang von der ursprünglichen Wasserprobe bis zum Trockenrückstand darstellt.

Aber selbst wenn es möglich wäre, durch irgendein Untersuchungsverfahren die wirklichen Salz mengen in dem stark ionisierten Wasser zu erfassen, so wäre praktisch mit deren Kenntnis nichts anzufangen. Wir prüfen die Wirkungen von Magnesiumchlorid und Magnesiumsulfat auf den Geschmack des Trinkwassers, des Tees, des Kaffees, auf die Lebewesen in den Flüssen, auf das Pflanzenwachstum, auf die Gerbung des Leders, auf den Dampfkesselbetrieb im Speisewasser usw., durch Zusatz bestimmter Salz mengen zu diesem und jenem Wasser. Ob und wie weit dabei die Salze in Ionen gespalten oder miteinander in Wechselwirkung getreten sind, so daß etwa die ursprünglichen Mengen gar nicht mehr vorhanden sind, berührt uns in keiner Weise. Ja sogar würde uns der Nachweis der wirklichen Salz mengen in einer durch Endlaugen versalzten Flußwasserprobe nicht einmal erlauben, anzugeben, wieviel von den Magnesia salzen dem Wasser hinzugefügt werden muß, um die beobachteten Wirkungen hervorzubringen, da wir ja stets weniger finden als hinzugeflossen war.

In dieser Hinsicht steht der Nachweis des Chlormagnesiums nach Precht auf ganz anderer Grundlage. Zweifellos werden bei der Behandlung der Wasserprobe auch bei diesem Verfahren die nämlichen Verschiebungen im Gleichgewicht der Salze eingeleitet, wie bei dem Einkochen nach Noll. Da aber die Verdampfung weiter geht, nämlich bis zur Trocknis und noch bei Gegenwart der Carbonate, so enden die Umsetzungen bei anderen Bodenkörpern.

Insbesondere kommt die obengezeigte Umsetzung erst bei ihrem linksseitigen Ausdruck zur Ruhe. Es wird also nicht nur das anfänglich aus Magnesiumchlorid gebildete Calciumchlorid in das Magnesiumsalz zurückverwandelt, sondern diese Umsetzung ergreift auch das aus beliebiger Quelle in das Wasser gelangte Calciumchlorid, das demnach in der Gestalt von Magnesiumchlorid in die Erscheinung tritt.

Aus dieser mehrfach erhärteten Tatsache ist dem Prechtverfahren ein hauptsächlichlicher Einwand erwachsen, der aber sein Gewicht verliert angesichts des Umstandes, daß die Zuflüsse von Chlorcalcium zu den Flüssen im wesentlichen auf einige wenige Ammoniaksodafabriken im Elbegebiet zurückgehen, deren Leistungen sich feststellen lassen. Überdies wird das Chlorcalcium von namhaften Gutachtern in seinen Hauptwirkungen dem Chlormagnesium gleichgeachtet, so daß seine Mitbestimmung im Flußwasser nicht einmal unangelegen kommt. — Andere Umsetzungen kommen bei dem Prechtverfahren nicht in Betracht, und abgesehen von dieser einen, die noch Zink und Hollandt als eine Störung bezeichnet hatten, sind die Genannten doch auf Grund ihrer am Hygienischen Institut in Bremen angestellten Versuche zu dem entscheidenden Ergebnis gelangt, daß dieses Verfahren „für praktische Zwecke durchaus brauchbare Werte“ liefert (a. a. O., S. 187). Andererseits verwerfen sie das Nollsche Verfahren, wegen der Umsetzungen, die sich beim Einkochen des Wassers vollziehen (S. 189). Daß es auch zu umständlich und zeitraubend sei, kann daneben als weiterer Fehler nicht mehr in Betracht kommen.

Wenn mithin in Rücksicht auf Umsetzungen gegen das Prechtverfahren kaum noch etwas zu erinnern ist, während alle Erwägungen gegen die Brauchbarkeit des Verfahrens von Noll sprechen, so sollte man weitere theoretische Ausführungen für überflüssig halten und nur noch den praktischen Versuch mit Wässern von bekanntem Endlaugenzusatz sprechen lassen. Der Ansicht schien vor Zeiten Herr

<sup>1)</sup> Pfeiffer, Angew. Chem. 22, 435 und 2040 [1909].

<sup>2)</sup> Emde und Senst, Angew. Chem. 22, 2038 und 2236 [1909]; Heyer, Angew. Chem. 24, 145 [1911]; Noll, Chem.-Ztg. 36, 997 [1912]; Angew. Chem. 26, I, 320 [1913]; Kali 8, 438 [1914]; Precht, Angew. Chem. 26, III, 151 [1913]; Kali 9, Heft 1 [1915]; Zink und Hollandt, Kali 7, 185 und 601 [1913]; Reimer, Kali 7, Heft 9 [1913].

Prof. Dr. Noll selbst zu sein, indem er am Hygienischen Institut zu Hamburg unter Prof. D u n b a r s Leitung vergleichende Versuche zwischen den beiden wetteifernden Verfahren veranlaßte, mit der ausdrücklichen Begründung, daß über die von beiden Seiten angezweifelte Brauchbarkeit der Verfahren Klarheit geschaffen werden sollte durch Untersuchung eine Reihe von Wasserproben, deren Zubereitung ihm selbst vorbehalten blieb. Entscheidend waren die Befunde aus Proben von noch nicht versalztem Elbwasser (vor Zufluß der Saale bei Tochheim) mit Zusätzen von Kaliendlauge von bekanntem Gesamtgehalt an Magnesia. Die Versuchsergebnisse, an denen die Herren des Hygienischen Instituts in Hamburg, außerdem Direktor Dr. H a r t w i g vom Nahrungsmittel-Untersuchungsamt in Halle sowie der Verfasser beteiligt waren, sind in dem 2. Gutachten D u n b a r s über „die Abwässer der Kaliindustrie“ (München, Oldenbourg 1914) auf S. 15 abgedruckt. Ich gebe nachstehend die Ergebnisse mit Elbwasserproben wieder, unter Beschränkung auf die Durchschnittszahlen und in der etwas durchsichtigeren Darstellung, indem ich die Befunde nach P r e c h t nicht vergleiche mit den der Probe zugesetzten Gesamt mengen an bleibender Magnesia (aus Chlorid und Sulfat), sondern nur mit der Chloridmagnesia, die in den Endlaugen

chlorid und Magnesiumsulfat her, um nicht mehr auf die Schätzung des Chlorids angewiesen zu sein. Von der als  $\frac{1}{100}$  Endlaugen bezeichneten Auflösung wurden abgemessene Mengen, einerseits zu unversalztem Elbwasser, andererseits zu künstlich zusammengesetztem Wasser hinzugefügt.

Zu der Behandlung der Proben nach dem P r e c h t schen Verfahren empfehle ich dringend, darauf zu achten, daß die Temperatur beim Trocknen nicht über  $110^\circ$  sich erhebt, wogegen man sich am besten durch Anwendung eines Toluoltrockenschrankes schützt. Das Ablösen des Trockenrückstandes mit Alkohol läßt sich erheblich erleichtern mit Hilfe eines sandigen Radiergummi<sup>3)</sup>, mit dem man auch zweckmäßig den abgelösten Rückstand zerreibt, um die eingeschlossenen Teile herauszuholen. Die Filtration des Alkoholauszuges kann erheblich abgekürzt werden, wenn man das Papierfilter naß in dem Trichter anlegt, mit konz. Alkohol das Wasser verdrängt und das Trichterrohr durch ein Saugrohr von  $\frac{1}{2}$  m Länge und 2 mm Weite verlängert. Um einen krystallinen Magnesianiederschlag zu erhalten, braucht man den Alkoholauszug vor der Fällung nur mit Wasser zu verdünnen und anzuwärmen.

Einer Anregung des Herrn Geheimrat Prof. Dr. S c h e n c k von der Technischen Hochschule in Breslau Folge gebend

Reihenzeichen	a	b	c	d	e	f	g	h	i	k	l	m	n	o
Angewandte Probe	1 l Elbwasser von Tochheim ohne Zusatz				1 l Elbwasser von Tochheim mit 12,5 ccm $\frac{1}{100}$ Endlauge enthaltend 18,2 mg MgO als Chlorid, 1,8 mg MgO als Sulfat, zusammen 20,0 mg MgO bleibend				1 l Elbwasser von Tochheim mit 25 ccm $\frac{1}{100}$ Endlauge, enthaltend 36,4 mg MgO als Chlorid, 3,6 mg MgO als Sulfat, zusammen 40,0 mg MgO bleibend				1 l Elbwasser von Tochheim mit 37,5 ccm $\frac{1}{100}$ Endlauge, enthaltend 54,6 mg MgO als Chlorid, 5,5 mg MgO als Sulfat, zusammen 60,1 mg MgO bleibend.	
Untersuchungsverfahren . . . . .	P r e c h t				N o l l				P r e c h t				N o l l	
Art des Kochgefäßes . . . . .	—	Porzellan-Retorte	Schott-Geräte-glas	Gewöhl. Glas	—	Porzellan-Retorte	Schott-Geräte-glas	Gewöhl. Glas	—	Porzellan-Retorte	Schott-Geräte-glas	Gewöhl. Glas	—	Porzellan-Retorte
Einkochzeit in Stunden . . . . .	—	$1\frac{1}{2}$	$1\frac{3}{4}$	$2\frac{1}{4}$	—	$1\frac{1}{2}$	$2\frac{1}{4}$	$2\frac{1}{4}$	—	$2\frac{1}{4}$	$2\frac{1}{2}$	—	$1\frac{3}{4}$	$2\frac{1}{2}$
Alkalität ccm $\frac{1}{10}$ -n. in 1 l der Restflüssigkeit . . . . .	—	2,9	3,0	4,1	—	2,2	1,7	1,5	—	2,0	1,6	—	2,6	1,2
Kalkgehalt mg in 1 l der Restflüssigkeit . . . . .	—	22,5	26,0	27,9	—	37,5	39,0	39,8	—	37,9	41,1	—	38,9	39,6
Gefunden . . . . .	—	—	—	—	statt 19,0	18,5	—	—	statt 37,2	34,6	—	—	statt 55,4	54,3
mg/l MgO aus Chlorid . . . . .	0,8	—	—	—	19,0	18,5	—	—	37,2	34,6	—	—	55,4	54,3
mg/l MgO bleibend . . . . .	—	0	0	0	20,0	—	9,3	7,9	40,0	—	29,5	26,3	60,1	49,8

etwa  $\frac{9}{10}$  ausmacht, und die ja nach P r e c h t allein bestimmt wird. Andererseits mußte bei dem Vergleich mit dem Noll'schen Verfahren ein Betrag von 1,1 mg bleibende Magnesia hinzugezählt werden, die in dem Elbwasser schon vor dem Endlaugenzusatz gefunden wurde. — (Von den Befunden mit Wasserproben aus der Elster wird später die Rede sein.)

#### I. Elbwasser von Tochheim mit 10 cm, 20 cm und 40 ccm Kaliendlauge im Liter.

##### A. Befunde nach P r e c h t.

- 15,6 mg Chlorid-Magnesia, statt 14,7 mg
- 28,1 mg Chlorid-Magnesia, statt 29,5 mg
- 58,1 mg Chlorid-Magnesia, statt 59,0 mg

##### B. Befunde nach N o l l.

- 10,9 mg bleibende Magnesia, statt 17,5 mg
- 21,7 mg bleibende Magnesia, statt 33,9 mg
- 48,9 mg bleibende Magnesia, statt 66,6 mg

Also auch der praktische Versuch entschied völlig zugunsten des Verfahrens nach P r e c h t, und Herr Prof. Dr. Noll würde sich in Widerspruch zu dem von ihm selbst aufgestellten Arbeitsplan setzen, wenn er sich dieser Einsicht länger verschließen wollte. Da trotzdem seine vorher bemerkten Einwendungen nicht verstummt sind, ohne daß sie durch neue Gesichtspunkte erweitert wären, so wiederholte ich die Versuche, wobei einige Nebenfragen mit berücksichtigt werden konnten. Zunächst stellte ich eine künstliche Endlauge von bekanntem Gehalt an Magnesium-

prüfte ich das Noll'sche Verfahren hinsichtlich des Einflusses, den das Glas des Kochgefäßes auf das Ergebnis ausübt, indem bei gewöhnlichen Gläsern weitgehende Umsetzungen zwischen den Bestandteilen des Wassers und denen des Glases vor sich gehen sollten, auf Kosten der Magnesia, die gegen Kalk getauscht würde. Versuche durch Verkochen der Wasserprobe aus einer Porzellanschale führten zu Mißerfolgen, da die Zersetzung der Bicarbonate stets mangelhaft blieb. Dagegen befriedigte die Anwendung einer Porzellanretorte<sup>4)</sup> von etwa  $2\frac{1}{2}$  l Nutzinhalt vollkommen. Da man jedoch den Flüssigkeitsinhalt nicht sehen kann, so kühlte ich die Dämpfe in einem Liebigkühler und brach die Kochung ab, wenn etwas über 750 ccm in einem vorgelegten Meßgefäß verdichtet waren. Bei dieser Arbeitsweise blieb ich der Sicherheit wegen auch beim Kochen aus Glaskolben. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in der Zusammenstellung II enthalten.

#### II. Elbwasser von Tochheim mit Zusätzen von künstlicher Endlauge.

(Siehe hierzu die obige Tabelle.)

Es bestätigt sich also wieder, daß nur das Verfahren nach P r e c h t die zum Elbwasser hinzugesetzte Magnesia der Endlauge, soweit sie aus dem Chlorid herrührt, mit

<sup>3)</sup> In geeigneter Stangenform, an den Enden ausgekilt, als „feinster Tuschgummi“ von J o h a n n F a b e r überall erhältlich.

<sup>4)</sup> Retorte mit Tubus und Stöpsel von der Königl. Porzellanmanufaktur Berlin, Form Nr. 0,557 und 0,2151.

praktisch hinreichender Genauigkeit wiederfinden läßt. Dagegen blieben die Befunde nach Noll wieder weit hinter den erwarteten Werten zurück. Dabei ist der Einfluß der Verdampfungsgefäße in die Augen springend. Er ist am geringsten bei Porzellan, am größten bei Verwendung von gewöhnlichem Glas, und er geht am weitesten bei Untersuchung von verdünnten Lösungen, wie sie dem Endlaugehaltigen Elbwasser bei Magdeburg zu Zeiten mittlerer Wasserstände entsprechen. In dieser Hinsicht stimmen also die Befunde überein mit den Versuchsergebnissen, die Noll gelegentlich mit Elbwasser von Magdeburg und Hamburg erhalten hat, und die ich durch eigene Vergleichsbestimmungen bestätigen konnte, wie folgt:

### III. Vergleichende Versuche mit Elbwasser nach Zufluß der Saale.

Probetag	Entnahmestelle	Nach Precht mg/l MgO	Nach Noll mg/l MgO	Nachweis
15. III. 13.	Elbe bei Magdeburg	14,6	2,8	Noll, Angew. Chem. 26, I, 326 [1913]. Dunbar, 2. Gutachten S. 18.
6. I. 14.	Elbe bei Hamburg	17,6	6,9	
7. I. 14.	Elbe bei Hamburg	17,3	4,5	

Ich schließe daraus, daß Noll bei den vorstehenden Untersuchungen gleichfalls Kochkolben aus gewöhnlichem Glas verwendet hat. Eine andere Reihe seiner Ergebnisse weist dagegen mehr auf Jenaer Geräteglas hin. Sie bleiben aber unter allen Umständen ebenso weit hinter den erwarteten Werten zurück wie bei den gleichlaufenden Versuchen mit künstlicher Endlauge (Zusammenstellung II). —

Auch bei Anwendung von künstlich zusammengesetztem Wasser mit größerer Kalk- und Magnesiahärtigkeit und höherem Kochsalzgehalt, als ihn das unversalzte Elbwasser aufweist, lassen sich die hinzugefügten Endlauge mengen nach dem Prechtverfahren mit hinreichender Genauigkeit wiederfinden:

IV. Künstliches Oberflächenwasser mit 50 mg/l Kalk als Bicarbonat 50 mg/l Magnesia als Bicarbonat und 150 mg/l Kochsalz mit Zusätzen von a) 12,5 bzw. b) 50 ccm  $\frac{1}{100}$  Endlauge; gefunden nach Precht

- a) 17,5 mg/l Magnesia, statt 18,2 mg/l  
b) 72,5 mg/l Magnesia, statt 72,8 mg/l.

Versuche, in den nämlichen Proben die bleibende Magnesia nach dem Verfahren von Noll zu bestimmen, scheiterten bereits an der Unmöglichkeit, die Bicarbonate durch Auskochen beseitigen zu können. Bei 4 Versuchen bewegte sich die hinterbleibende Alkalität zwischen 3 und 7 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Beobachtungen von Gothe<sup>5)</sup>, die auf eine Anregung Nolls zurückgehen, haben ja gezeigt, daß die Zersetzung der Bicarbonate von Kalk und Magnesia bei Gegenwart von Salzen und organischen Stoffen in der verschiedensten Weise beeinflußt werden kann. Die Schwierigkeit der Zersetzung zeigt sich sogar an reinem Elbwasser, wie aus der Übersicht II hervorgeht. Es ist um so auffälliger, daß gerade bei diesen Proben in der Restflüssigkeit nach Noll keine Magnesia zu finden war; woraus zu schließen ist, daß wohl das Magnesiumbicarbonat vollkommen zersetzt worden ist, nicht aber das Calciumbicarbonat. Noll<sup>6)</sup> glaubte umgekehrt annehmen zu sollen, daß Calciumbicarbonat zuerst von der Zersetzung ergriffen werde.

Übereinstimmend mit den vorstehenden Versuchen ist auch in den bisher veröffentlichten, zahlreichen Elbwasseruntersuchungen, z. B. im 2. Gutachten von Dunbar über die „Abwässer der Kaliindustrie“, nach Noll in allen Fällen stets viel weniger Magnesia gefunden worden als nach Precht. Die wiederholt besprochene Ursache hat Noll selbst durch den Versuch aufgeklärt, indem er die Bildung von Chlorcalcium auf Kosten des Chlormagnesiums nachwies<sup>7)</sup>; allerdings wieder mit der Schlußfolgerung, daß sich das Chlorcalcium von vornherein im Wasser befunden

hätte. Der Versuch besteht in einer Verbindung der beiden in Frage stehenden Untersuchungsverfahren: 1 l des Wassers wird nach Noll auf  $\frac{1}{4}$  l eingekocht, die flüchtige Restflüssigkeit (nicht neutralisiert) nach Precht in der Porzellanschale trocken gedampft. Im Alkoholauszug wird zunächst Kalk bestimmt, der reichlich ausfällt, dann die unzersetzte Magnesia aus Chlorid. Es findet sich, wie ich mich durch die nachstehenden Ergebnisse V. aus eigenen Versuchen selbst überzeugen konnte, daß die Summe von Kalk und Magnesia gleich ist der Magnesia, die man nach Precht auf dem üblichen Wege erhält. Gleichzeitig konnte ich dabei wieder einen weitgehenden Einfluß des Glases auf die Umsetzung feststellen.

V. 1 l Elbwasser von Tochieim mit 12,5 ccm  $\frac{1}{100}$ -n. Endlauge, entsprechend 18,2 mg/l MgO aus Chlorid und 1,8 mg/l MgO aus Sulfat, nach Noll konzentriert und nach Precht weiter behandelt.

Verfahren	a	b	c	d
	Precht direkt	Noll-Precht ohne Rücksicht auf Chlorcalcium	Noll- Precht Kalk besonders gefällt	Noll- Precht
Kochgefäß. . . . .	—	Gewöhnliches Geräteglas		Porzellan- retorte
Kalk aus $\text{CaCl}_2$ . .	—	16,2	14,6	11,2
Magnesia aus $\text{MgCl}_2$	18,5	—	4,9	9,5
Zusammen als MgO	—	$\infty$ 16,2	15,3	17,5

Der Versuch lehrt nichts weiter, als daß das beim Verkochen des Wassers nach Noll gebildete Chlorcalcium als solches abgefangen werden kann mit Hilfe des Prechtverfahrens, und daß ferner bei Anwendung von gläsernen Kochgeräten die Zersetzung des Chlormagnesiums noch weiter geht. In dieser Hinsicht ist bemerkenswert, daß nach den vereinigten Verfahren die gleichen Mengen Magnesia im Alkoholauszug gefunden wurden, wie bei dem üblichen Verfahren nach Noll (Zus. II, h und f) nämlich 4,9 bzw. 3,9 nach Verkochen in gewöhnlichem Glas, und 9,5 bzw. 9,3 nach Verkochen in Porzellan.

Nun erhebt Noll noch den Einwand, daß nach dem Verfahren von Precht das Magnesiumsulfat nicht mitbestimmt wird<sup>8)</sup>. Tatsächlich findet man in Wässern, die ihrer Natur nach sulfatreich sind, z. B. im Wesergebiet, mehr Magnesia nach dem Nollverfahren als nach dem von Precht. Das beweist zunächst gar nichts, weil unter allen Umständen die bleibende Magnesia, d. i. die Summe von Chlorid und Sulfat mehr betragen müßte, als die Chloridmagnesia allein. Wenn bei den sulfatärmeren Wässern im Elbgebiet nach Noll scheinbar das umgekehrte der Fall ist, so erkennen wir den Grund in der Unzulänglichkeit des Verfahrens, bei dem sich das Chlormagnesium größtenteils der Bestimmung entzieht. Es ist selbstverständlich, daß auch bei den sulfatreichen Wässern die nämlichen Umsetzungen stattfinden müssen. Der Fehler wird nur verdeckt, weil man den Gehalt an Magnesiumsulfat gewöhnlich nicht kennt. Noll hat aber selbst einen einfachen Weg zu seiner annähernden Bestimmung vorgeschlagen<sup>9)</sup>, den ich mit einer kleinen Abänderung wohl mit dem gleichem Erfolg betreten habe: Man zieht den Trockenrückstand nach Precht erst mit Alkohol aus zur Bestimmung des Chlormagnesiums und sodann mit wenig ausgekochtem, heißem Wasser zur Abscheidung des Kalkes und nachfolgenden Bestimmung des Magnesiumsulfats. Ich sehe ab von einer Zusammenstellung der Ergebnisse, die in Anwendung auf künstliche Wässer von bekannter Zusammensetzung stets hinter den erwarteten Werten zurückgeblieben sind; haftet doch dem Verfahren im Grunde derselbe Fehler an, wie dem Nollschen, da hier wie dort mit wässrigen Auflösungen gearbeitet wird, wobei Umsetzungen stattfinden können, die zu einem Verlust von Magnesia führen. Gleichwohl leistet das Verfahren recht viel zur Klärung der hier aufgeworfenen Frage. Als bezeichnendes Beispiel nenne ich Versuche mit Elsterwasser vom Wasserwerk Halle bei Beesen, das bei

<sup>5)</sup> Chem.-Ztg. 39, 305 und 326 [1915].

<sup>6)</sup> Chem.-Ztg. 36, 997 [1912].

<sup>7)</sup> Kali 8, 440 [1914].

<sup>8)</sup> Kali 8, 447 [1914]; Schlußfolgerungen.

<sup>9)</sup> Angew. Chem. 26, I, 324, Abs. 2 [1913].

den früheren gemeinschaftlichen Untersuchungen am Hygienischen Institut in Hamburg allerdings zu wenig verständlichen Ergebnissen geführt hatte. Jedenfalls war die auffällige Tatsache festgestellt, daß dieses Wasser ohne Endlaugenzusatz nach Noll 13,2 mg/l Magnesia, nach Precht nur 2,9 mg/l Magnesia aufwies. Die Vermutung ging dahin, daß infolge der Gegenwart von Natriumsulfat im Elsterwasser beim völligen Eintrocknen nach Precht ein großer Teil des Magnesiumchlorids in alkoholunlösliches Sulfat verwandelt worden sein könnte. An die Gegenwart von größeren Mengen natürlichen Magnesiumsulfats war damals nicht gedacht, sie scheint aber durch meine nachstehenden Versuchsergebnisse bewiesen.

#### VI. Elsterwasser vom 24./7. 1915, nach Precht.

3,9 mg/l Magnesia aus Chlorid (Alkoholauszug)

21,4 mg/l Magnesia aus Sulfat (Wasserauszug)

Zus. 25,3 mg/l bleibende Magnesia.

Man sieht also, daß der niedrige Wert für Chloridmagnesia nichts auffälliges an sich hatte, während andererseits nach Noll noch viel mehr (das doppelte) hätte gefunden werden müssen, da dieses Verfahren ja die Summe von Chlorid- und Sulfat- (bleibende) Magnesia zum Ausdruck bringen soll.

Auch konnte ich im Gegensatz zu den früheren Versuchen feststellen, daß zum Elsterwasser hinzugefügte Endlauge nach dem Prechtverfahren im wesentlichen wiedergefunden wird, wie folgt:

#### VII. $\frac{1}{2}$ l Elsterwasser, nach Zusatz von 25 ccm $\frac{1}{100}$ Endlaugen nach Precht.

34,7 mg Magnesia aus Chlorid,

15,4 mg Magnesia aus Sulfat

Zus. 50,1 mg bleibende Magnesia.

Es hätte gefunden werden müssen

36,4 (aus Endlauge) +  $\frac{3,9}{2}$  (aus  $\frac{1}{2}$  l Elsterwasser)

= 38,3 mg Magnesia aus Chlorid

3,7 (aus Endlauge) +  $\frac{21,4}{2}$  (aus  $\frac{1}{2}$  l Elsterwasser)

= 14,4 mg Magnesia aus Sulfat

Zusammen 52,7 mg bleibende Magnesia.

Der kleine Unterschied im Befund an Magnesiumchlorid ist kaum größer, als bei Anwendung von Elbwasser an Stelle des sulfatreichen Elsterwassers (Versuch in der Übersicht II). Sollten aber tatsächlich Alkalisulfate in einem Flußlauf vorkommen, so wäre der dadurch bedingte Fehler um so unbedenklicher, als er nur zu wenig Magnesiumchlorid finden ließe, also die Kaliwerke nicht zu Unrecht belasten würde.

Es hat übrigens den Anschein, daß der Magnesiumsulfatgehalt der Flüsse wechselnd und meist größer ist, als im allgemeinen angenommen wird. Das ist von Bedeutung, wenn man aus dem Gehalt der Flußläufe an bleibender Magnesia auf die Menge der eingeleiteten Endlaugen bzw. des verarbeiteten Carnallits rückschließen will. Da sich im Carnallit die beiden Magnesiumsalze, Chlorid und Sulfat, ihrer Menge nach etwa wie 10 : 1 verhalten, so ist der Rückschluß nur berechtigt, wenn sich diese Salze in dem untersuchten Flußwasser gleichfalls im Verhältnis von 10 : 1 vorfinden. Im Elsterwasser ist das nicht der Fall, wie wir gesehen haben. Für das Weserwasser und für zahlreiche Zuflüsse zur Weser gilt das nämliche schon in Ansehung der Tatsache, daß in diesen Wässern nach Noll mehr gefunden wird als nach Precht, trotz des Ausfalles an bleibender Magnesia durch die bewiesenen Umsetzungen. Selbst im Elbwasser ist sowohl bereits von Noll als auch von mir ein viel größerer Magnesiumsulfatgehalt im Vergleich zum Chloridgehalt nachgewiesen worden, als dem Verhältnis im Carnallit entspricht, wie folgende Übersicht VIII zeigt. Die zwei ersten Versuchsergebnisse sind den Angaben von Noll entnommen, der unterscheidet zwischen „Magnesia im Alkoholauszug“ (Chlorid) und „Magnesia im Rückstand vom Alkoholauszug“ (Sulfat).

#### VIII. Magnesia aus Chlorid und Sulfat im Elbwasser nach Precht.

Tag der Probe	Entnahmestelle	mg/l MgO aus Chlorid	mg/l MgO aus Sulfat	Vielfaches des Chloridgehaltes
15. III. 1913	Magdeburg	14,6	8,4	1,3
28. III. 1913	Hamburg	14,8	10,4	1,4
24. VI. 1915	Magdeburg	16,1	9,6	1,7
1. VII. 1915	"	18,5	10,9	1,7
12. VIII. 1915	"	13,8	5,8	2,4
9. IX. 1915	"	6,5	4,0	1,6
7. X. 1915.	"	6,2	3,4	1,8

In allen diesen Fällen wäre es weit gefehlt, aus der bleibenden Magnesia des Flußwassers Rückschlüsse auf die eingeleiteten Endlaugemengen ziehen zu wollen, weil die Voraussetzung, daß in dem untersuchten Flußwasser zehnmal soviel Magnesiumchlorid wie Magnesiumsulfat vorhanden sei, keinesfalls zutrifft. In anderen Flußgebieten ist aber der Unterschied noch viel größer. Wenn demnach die Berechnung der verarbeiteten Carnallitmengen aus den Noll'schen Befunden bei sulfatreichen Flüssen zu glaubhaften Ergebnissen geführt hat, so ist der Grund un schwer im Ausgleich zweier Fehler zu erkennen: Was einerseits zuviel berechnet wird in der falschen Voraussetzung, daß sich die Magnesiumsalze im Flußwasser im nämlichen Mengenverhältnis vorfinden, wie im Carnallit, wird andererseits zu wenig gefunden infolge der Mangelhaftigkeit des Noll'schen Verfahrens.

Dabei muß noch mit der Tatsache gerechnet werden, daß beim Einkochen der Wasserprobe nach Noll nicht nur ein Teil des Magnesiumchlorids durch Umsetzung verschwindet, sondern auch ein Teil des Magnesiumsulfats. Wenn man nämlich die Restflüssigkeit aus den Proben der Versuchsreihe V. weiterprüft, wie geschehen ist, und nun auch den Rückstand vom Alkoholauszug mit Wasser auszieht, so findet man in diesem Auszug nur noch Spuren von Sulfatmagnesia. Die bezüglichen Werte waren für b und c (Gerätglas) 0,2 bzw. 0,1 mg/l MgO, für d (Porzellanretorte) 0,4 mg/l MgO. Es hätten 1,8 mg/l MgO aus Sulfat gefunden werden müssen. Daß der Fehler nicht an der Nachbehandlung des Wassers nach Precht, sondern an der vorangegangenen nach Noll liegt, ist durch den direkten Versuch nach Precht bewiesen; ich fand nämlich bei drei entsprechenden Versuchen: 1,7–2,2–1,4 mg/l MgO, also im Mittel die erwartete Menge.

Wenn mithin die Berechnung der Carnallitmengen aus dem Gesamtgehalt des Flußwassers an bleibender Magnesia schon grundsätzlich nicht angeht, so steht nichts im Wege, aus dem sicherer bestimmbaren Chlormagnesiumgehalt nach Precht diese Rückrechnung vorzunehmen, da man den Gehalt des Carnallits an Chlormagnesium mindestens ebenso genau kennt, wie dessen Summe mit dem Sulfat. Will man unterscheiden zwischen den Abflüssen aus der Kaliindustrie und denen der Ammoniaksodafabriken, so muß das der Sodaerzeugung entsprechende Chlorcalcium in Abzug gebracht werden, da es nach Precht mitbestimmt wird.

Wenn andererseits das Magnesiumsulfat als ebenso störend bei den verschiedenen Verwendungen des Flußwassers in Frage kommt, wie das Chlorid — welche Ansicht die meisten Sachverständigen teilen —, so darf es erst recht nicht der Kaliindustrie allein zur Last gelegt werden, indem man es in der bleibenden Härte mitbestimmt, wie Noll anstrebt. Dagegen wäre es in dieser Hinsicht allerdings von Wert, den Magnesiumsulfatgehalt des Flußwassers wenigstens annähernd zu kennen, weil er die Aufnahmefähigkeit des Flusses gegenüber Kaliabwässern begrenzt, indem er deren nachteilige Wirkungen um so eher in die Erscheinung treten läßt, als der Fluß schon von Natur aus belastet war.

Schl u ß f o l g e r u n g e n: Die Ergebnisse nach dem Untersuchungsverfahren von Noll entsprechen weder der Gesamtmenge der Magnesiumsalze, die mit den Kaliabwässern in einen Flußlauf gelangt sind, noch bringen sie die Gleichgewichtszustände der Salze in dem Wasser vor dem Verkochen zutreffend zum Ausdruck. In ersterer Hinsicht bleiben sie weit hinter den wirklichen Werten zurück, in

letzterer Hinsicht fehlt jeder Anhalt dafür, wie weit sie von der Wahrheit entfernt sind.

Selbst wenn es gelänge, die bleibende Magnesia (Chlorid und Sulfat zusammen) im Flußwasser zu bestimmen, so ist es nicht erlaubt, aus dieser Summe auf die entsprechenden Carnallitmengen rückzuschließen, weil in den Flüssen in der Regel viel mehr Magnesiumsulfat im Vergleich zum Chlorid vorhanden ist, als dem Verhältnis im Carnallit entspricht. Das trifft besonders zu für die Flüsse im Wesergebiet.

Nach dem Verfahren von P r e c h t findet man hingegen das mit den Endlaugen den Flüssen zugeführte Chlormagnesium einschließlich dem Chlorcalcium aus den Ammoniaksodafabriken mit hinreichender Genauigkeit, um die entsprechenden Verarbeitungsmengen an Carnallit berechnen zu können. Der auf die Kaliwerke allein entfallende Betrag ergibt sich nach Abzug der anderweitig für die Sodafabriken ermittelten, verhältnismäßig kleinen und im Gegensatz zur Kaliverarbeitung ziemlich gleichbleibenden Menge.

Will man den Zustand des Flußwassers hinsichtlich seiner Versalzung durch Chlormagnesium und das ähnlich wirkende Chlorcalcium erfassen, so liefert das P r e c h t verfahren unmittelbar den zutreffenden Ausdruck. Die Ermittlung des mit ähnlichen Wirkungen behafteten Magnesiumsulfats (Bittersalz) bleibt der besonderen Bestimmung im Rückstand vom Alkoholauszug vorbehalten.

Der Gehalt des Flußwassers an den drei bezeichneten Salzen begrenzt die Aufnahmefähigkeit weiterer Abwassermengen mit den gleichen Salzen, also namentlich der Kalibwasser.

Über den etwaigen Gleichgewichtszustand der Salze im Wasser sagt das P r e c h t sche Verfahren ebensowenig aus wie das N o l l sche. Seiner Kenntnis bedarf es aber nicht, da die Wirkungen der Salze doch nur durch die dem Versuchswasser hinzugefügten Mengen und nicht etwa nach dem unbekannten Grad der Umsetzung und Ionenspaltung beurteilt werden können. [A. 132]

## Studien über Sulfite, Thiosulfate und Polythionate III<sup>1)</sup>.

Von Dr.-Ing. A. SANDER.

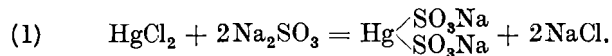
(Eingeg. 3./11. 1915.)

(Mitteilung aus dem chemisch-technischen und elektrochemischen Institut der Technischen Hochschule zu Darmstadt.)

### 8. Einwirkung von Quecksilberchlorid auf schweflige Säure, Sulfite, Thiosulfate und Polythionate.

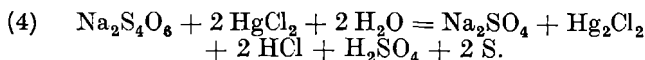
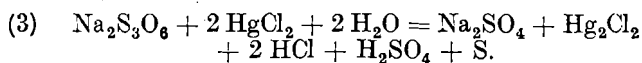
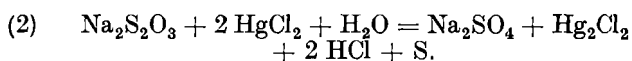
(2. Mitteilung.)

In meiner früheren Veröffentlichung unter dieser Überschrift<sup>2)</sup> habe ich bereits darauf hingewiesen, daß die Umsetzung von Quecksilberchlorid mit Sulfiten in anderer Weise verläuft, als von F e l d seinerzeit angenommen wurde. Während F e l d nämlich der Meinung war, daß Natriumsulfid mit Quecksilberchlorid überhaupt nicht reagiert<sup>3)</sup>, konnte ich zeigen, daß diese beiden Salze in folgender Weise aufeinander einwirken:

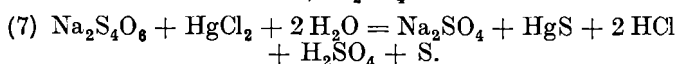
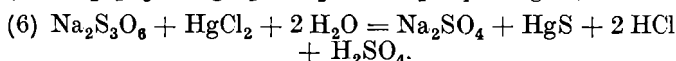
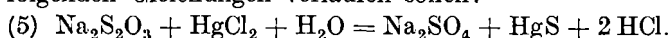


Es entsteht also eine komplexe Verbindung, das quecksilbersulfonsaure Natrium, das schon früher von B a r t h<sup>4)</sup> auf anderem Wege, nämlich durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Natriumbisulfidlösung, erhalten worden war.

Bezüglich der Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Thiosulfate und Polythionate hingegen schloß ich mich der von F e l d<sup>5)</sup> geäußerten Ansicht an, daß das Quecksilberchlorid auf diese Salze oxydierend wirke, und zwar nach folgenden Gleichungen:

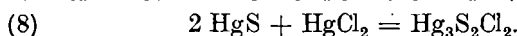


Wenn ich diese Umsetzungsgleichungen als richtig annehme, so geschah es deshalb, weil die Titration der gebildeten freien Säure tatsächlich die durch obige Gleichungen ausgedrückten Werte ergab, nämlich auf 1 Mol. Thiosulfat 2 Äquivalente und auf 1 Mol. Polythionat 4 Äquivalente freie Säure. Bei näherem Studium dieser Reaktionen kamen mir jedoch einige Bedenken; vor allem ist nicht recht einzusehen, warum Thiosulfate und Polythionate mit wenig Quecksilberchlorid so ganz anders reagieren sollen als mit einem Überschuß von Quecksilberchlorid. F e l d gibt nämlich an, daß die Umsetzung nach Gleichung 2, 3 und 4 nur bei Überschuß von Quecksilberchlorid vor sich geht, wogegen mit wenig Quecksilberchlorid die Reaktionen nach folgenden Gleichungen verlaufen sollen:



In diesem Falle erhält man also statt eines weißen Niederschlages einen schwarzen, nämlich Quecksilbersulfid; ferner wird bei dem Thiosulfat und dem Trithionat kein freier Schwefel abgeschieden, sondern nur bei dem Tetra-thionat, und zwar nur ein Atom Schwefel statt der zwei Atome, die die Gleichung 4 verlangt. Die Menge der gebildeten freien Säure ist dagegen in den Gleichungen 5, 6 und 7 die nämliche wie in den Gleichungen 2, 3 und 4.

Unter Berücksichtigung der schon ziemlich weit zurückliegenden Untersuchungen von H e r s c h e l, R o s e und von K e l l e r sowie der ganz ähnlichen Reaktion zwischen Thiosulfat und Silbernitrat kommt man zu dem Resultat, daß die fraglichen Reaktionen nach den Gleichungen 5, 6 und 7 vor sich gehen müssen, während die von F e l d aufgestellten Gleichungen 2, 3 und 4 den Vorgang nicht richtig wiedergeben. Allerdings ist zu bemerken, daß auch die Gleichungen 5, 6 und 7 nur den Endzustand einer verwickelteren Umsetzung darstellen. Die Erscheinung, daß man bei Anwendung von überschüssigem Quecksilberchlorid keinen schwarzen, sondern einen weißen Niederschlag erhält, läßt sich ferner in sehr einfacher Weise erklären, da das frisch gefällte Quecksilbersulfid bekanntlich auf Quecksilberchlorid unter Bildung eines weißen, in Wasser unlöslichen Sulfochlorids einwirkt:



Ehe ich für die Richtigkeit dieser Behauptung den experimentellen Nachweis erbringe, sollen kurz einige frühere Untersuchungen hier angeführt werden, deren Verfasser zum Teil zu demselben Ergebnis gelangten.

Der erste, der die Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Thiosulfat studiert hat, war H e r s c h e l<sup>6)</sup>, der vor fast 100 Jahren beim Versetzen einer verd. Lösung von Calciumthiosulfat mit viel Quecksilberchlorid die Bildung eines gelblichen Niederschlages beobachtete. Diesen Niederschlag hielt er für ein Gemisch von Quecksilberthiosulfat, Kalomel und Schwefel, zugleich bemerkte er, daß die überstehende Flüssigkeit sauer reagierte, und glaubte, daß sie freie Schwefelsäure enthalte. Im Jahre 1834 hat dann H. R o s e<sup>7)</sup> diese Versuche wiederholt und gezeigt, daß der Niederschlag kein Quecksilberthiosulfat enthalten kann, da dieses Salz sehr unbeständig ist und im Moment seiner Entstehung zerfällt. Er erklärte den Vorgang folgendermaßen: „Setzt man eine geringe Menge Quecksilberchlorid zu einem Überschuß von Thiosulfat, so entsteht zwar ein weißer Niederschlag, der indessen sogleich gelb, braun und endlich durch längeres Stehen, oder schneller durch Kochen,

<sup>1)</sup> Vgl. Angew. Chem. 28, I, 9 und 273 [1915].

<sup>2)</sup> Angew. Chem. 28, I, 9 [1915].

<sup>3)</sup> Chem. Industr. 21, 378 [1898].

<sup>4)</sup> Z. physik. Chem. 9, 192 [1892].

<sup>5)</sup> Angew. Chem. 24, 293 [1911].

<sup>6)</sup> Edinburgh Philos. Journ. 1, 28 [1819].

<sup>7)</sup> Pogg. Ann. 33, 240 [1834].