

# Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, S. 237—240

Aufsatzteil

20. Juni 1916

## Zur Frage der Versalzung der Flüsse durch die Endlaugen aus der Kaliindustrie.

Von Prof. Dr. H. NOLL, Abteilungsvorsteher.

(Mitteilung aus dem staatlichen Hygienischen Institut zu Hamburg,  
Direktor: Prof. Dr. Dunbar.)

(Eingeg. 22.4. 1916.)

Die Frage der Versalzung der Flüsse durch die Abwässer der Kaliindustrie ist von Herrn Professor Dr. Dunbar im Jahre 1913 in einem ausführlichen Gutachten<sup>1)</sup> behandelt worden. Diesem ersten Gutachten ließ Professor Dunbar, nachdem er zu den verschiedenen Kritiken darüber eine Entgegnung<sup>2)</sup> gebracht hatte, ein zweites Gutachten<sup>3)</sup> über das gleiche Thema folgen, in welchem er in der Hauptsache die für die Bestimmung der Nichtcarbonathärte der Magnesia benutzten Methoden bespricht, nach welchen die für seine Gutachten als Unterlagen dienenden Analysenergebnisse erhalten worden waren. Die in Frage kommenden Methoden sind von Herrn Professor Dr. Precht<sup>4)</sup> und mir<sup>5)</sup> ausgearbeitet worden. Herr Professor Dunbar hatte in seinem ersten Gutachten sich ausschließlich auf meine Methode gestützt, wohingegen er in seinem zweiten Gutachten die Ansicht vertritt, daß man mit Hilfe der Prechtschen Methode besser in der Lage sei, die durch die Endlaugen der Chlorkaliumfabriken den Flüssen zugeführten Chlormagnesiummengen zu kennzeichnen.

In einer jetzt kürzlich erschienenen Broschüre: „Die Abwässer aus der Kaliindustrie“<sup>6)</sup> von Professor Dr. J. H. Vogel, welche als eine Ergänzung des von demselben Autor im Jahre 1914 herausgegebenen Buches: „Die Abwässer der Kaliindustrie“<sup>7)</sup>, aufzufassen ist, bespricht der Autor noch einmal eingehend die von Professor Dunbar verfaßten Gutachten und sucht die in diesen ausgesprochenen Schlußfolgerungen zu widerlegen. Da Professor Vogel dabei auch eingehend die Ergebnisse der von Professor Dunbar benutzten Methoden bespricht, sowie an einer von mir gebrachten Veröffentlichung: „Über den Nachweis und Verbleib der den Flußläufen zugeführten Endlaugen aus Chlorkaliumfabriken“, Kritik übt, so möchte ich Veranlassung nehmen, auf seine Ausführungen etwas näher einzugehen. Ich tue das um so lieber, da die Ansicht, die Professor Vogel in seiner Broschüre vertritt, daß ich in meiner eben genannten Veröffentlichung einen völlig entgegengesetzten Standpunkt Professor Dunbar gegenüber eingenommen habe, und dieser daher genötigt sei, zu meinen Ausführungen Stellung zu nehmen, als unzutreffend bezeichnen muß. Wenn ich auch von vornherein nicht in Abrede stelle, daß meine Ansichten sich in einigen Punkten mit denen von Professor Dunbar nicht völlig decken, so möchte ich doch betonen, daß Professor Dunbar und ich gemeinsam bemüht gewesen sind und noch sind, die Endlaugenfrage einer Klärung entgegenzuführen. Um meinen Standpunkt in dieser Frage zu kennzeichnen, bin ich genötigt, auf meine Beteiligung an den Versuchen, den Grad der Versalzung der

<sup>1)</sup> Die Abwässer der Kaliindustrie. Verlag von R. Oldenbourg, München und Berlin 1913.

<sup>2)</sup> Gesundheitsingenieur 37, 405—411 [1914].

<sup>3)</sup> Die Abwässer der Kaliindustrie. Verlag von R. Oldenbourg, München und Berlin 1914.

<sup>4)</sup> Z. anal. Chem. 18, 439 [1879].

<sup>5)</sup> Chem.-Ztg. 36, 997—998 [1912]. Siehe auch: Angew. Chem. 26, I, 320ff. [1913]; Kali 8, 438ff [1914].

<sup>6)</sup> J. H. Vogel, Die Abwässer aus der Kaliindustrie. Ergänzungsheft. Verlag von Gebr. Borntraeger. Berlin W 35, Schöneberger Ufer 12a. 1915.

<sup>7)</sup> J. H. Vogel, Die Abwässer der Kaliindustrie. Verlag von Gebr. Borntraeger, Berlin W 35, Schöneberger Ufer 12a. 1914.

Flüsse festzustellen, etwas näher einzugehen. Als Professor Dunbar es übernommen hatte, ein Gutachten über die Schädigungen der Kaliabwässer zu schreiben, hatte ich meine Methode zur Differenzierung der Magnesiahärte bereits festgelegt. Als diese dann für umfangreiche Untersuchungen des Elbe- und Saalewassers benutzt wurde, ließen sich aus den erhaltenen Befunden an Nichtcarbonathärte der Magnesia unter Berücksichtigung der Abflußmengen der beiden Flüsse Werte errechnen, die zu der Annahme berechtigten, daß, unter Zugrundelegung der damals im Saalegebiet angenommenen Carnallitverarbeitung, der größte Teil der Endlaugen bis nach Hamburg gelangte. Bei diesen Berechnungen waren die der Elbe unterhalb der Saale zugeführten Endlaugen nicht in Betracht gezogen worden.

Diese aus den Analysenergebnissen zu berechnen, dürfte kaum gelingen. Unsere bis jetzt nach dieser Richtung hin angestellten Versuche haben zu keinem positiven Ergebnis geführt. Die Versuche scheiterten daran, weil das Elbwasser oberhalb des Einlaufs der Endlaugen aus dem Burbachkonzern mit dem Saalewasser noch keine vollständige Mischung erfahren hat. Aus diesem Grunde ist es nicht möglich, auch wenn man die Abflußmengen der Elbe dort kennen würde, aus den Analysenbefunden Carnallitmengen zu berechnen, die sich mit den aus den Analysenbefunden des Elbwassers unterhalb des Kanals berechneten vergleichen lassen.

In der Zeit, während welcher Prof. Dunbar sein erstes Gutachten abfaßte, wurde mir von diesem der Auftrag zuteil, die von Professor Precht in Vorschlag gebrachte Methode einer Nachprüfung zu unterziehen. Ich kam dabei zu dem Schluß, daß die Methode zum Nachweis des im Wasser vorhandenen Chlormagnesiums nicht geeignet sei, weil die im Wasser vorhandenen Gleichgewichtszustände der Salze beim völligen Eindampfen der Wässer wieder aufgehoben würden und dadurch die Befunde an Nichtcarbonathärte der Magnesia sich fälschlich erhöhten. Meine Untersuchungsergebnisse hierüber habe ich in einer Veröffentlichung: „Die Differenzierung der Magnesiahärte im Wasser unter besonderer Berücksichtigung der Verhärtung der Flußwässer durch die Endlaugen der Chlorkaliumfabriken“<sup>8)</sup>, niedergelegt. Durch weitere von mir angestellten Versuche, worüber ich in einer Veröffentlichung: „Über den Nachweis und Verbleib der den Flußläufen zugeführten Endlaugen aus Chlorkaliumfabriken“<sup>9)</sup>, berichtet habe, war es mir dann möglich, nachzuweisen, daß die stets höheren Befunde in der Elbe nach Precht in erster Linie durch im Wasser vorhandenes Chlorcalcium hervorgerufen werden, welches durch Umsetzung von Chlormagnesium mit Calciumcarbonat beim Eintritt des Saalewassers in die Elbe gebildet wird.

Da sich nun im Laufe der Zeit herausstellte, daß die ursprünglich von Prof. Dunbar angenommenen Carnallitmengen, die im Saalegebiet verarbeitet sein sollten, in der Tat bedeutend höher waren, und andererseits die weiteren Versuche mit der Prechtschen Methode, wie ich schon erwähnte, ergeben hatten, daß die höheren Werte, die damit meiner Methode gegenüber erhalten wurden, auf Chlorcalcium zurückzuführen waren, welches sich durch Umsetzung von Chlormagnesium aus den Endlaugen mit Calciumcarbonat gebildet haben mußte, so entschloß sich Prof. Dunbar, die mit der Prechtschen Methode erzielten Ergebnisse zur Berechnung der verarbeiteten Carnallitmengen heranzuziehen, wobei er den Standpunkt vertrat, daß das im Wasser vorhandene Chlorcalcium dem Chlormagnesium gleich zu rechnen wäre. In-

<sup>8)</sup> Angew. Chem. 26, I, 320ff. [1913].

<sup>9)</sup> Kali 8, 438ff [1914].

folgedessen glaubte Professor Dunbar, in seinem zweiten Gutachten die in seinem ersten Gutachten ausgesprochene Ansicht, der größere Teil des Chlormagnesiums erreiche die Elbmündung, jetzt auf Grund erheblich weiterer Unterlagen mit entsprechend größerer Sicherheit wiederholen zu können. Wenn Prof. Dunbar in seinem ersten Gutachten nun auch wörtlich gesagt hat, daß der weitaus größte Teil der Endlaugen in unersetztter Form bis zur Elbmündung gelangt, so halte ich es nicht für richtig, daß Prof. Vogel Anlaß nimmt, aus diesen Ausdrucksweisen einen Widerspruch herauszukonstruieren, zumal in beiden Fällen von Professor Dunbar das nötige Zahlenmaterial für seine Schlußfolgerungen angegeben ist. Wenn ich in meiner Veröffentlichung die Ansicht vertrete, daß ein beträchtlicher Teil des Chlormagnesiums verloren geht, sich meine Schlußfolgerung also nicht vollständig mit der von Prof. Dunbar in seinem letzten Gutachten abgegebenen deckt, so hat das seinen Grund darin, weil ich nur die mit meiner Methode erzielten Ergebnisse in Betracht gezogen hatte. Bei meinen Veröffentlichungen ist es mir in der Hauptsache immer darum zu tun gewesen, die Brauchbarkeit meiner Methode zu beweisen, und ich bin Prof. Dunbar noch besonders dankbar dafür, daß er mir seinerzeit Gelegenheit gegeben hat, daß ich zu den verschiedenen Angriffen, die gegen meine Methode gerichtet wurden, Stellung nehmen konnte. Als Prof. Dunbar die Precht'schen Befunde für sein Gutachten heranzog, habe ich mich mit ihm verschiedentlich darüber ausgesprochen und ihm darin beige pflichtet, daß er mit Hilfe der Precht'schen Methode zu Werten kommen müßte, die den zugeleiteten Endlaugengängen mehr entsprächen.

Wenn man nun einerseits in Betracht zieht, daß die für den Nachweis des Chlormagnesiums bzw. der Nichtcarbonathärte der Magnesia benutzten Methoden nur zu annähernden Werten führen können und auch andererseits noch mit anderen Faktoren gerechnet werden muß, die etwaige Berechnungen aus diesen Befunden ungünstig beeinflussen können, so wird man sich der Ansicht nicht verschließen können, daß die so gefundenen Carnallitmengen immer nur als relative Werte aufgefaßt werden können. Immerhin wird man sie zur Beurteilung der Endlaugenfrage mit heranziehen können. Besonders möchte ich noch hervorheben, daß man bei den erwähnten Berechnungen unter Umständen zu Werten kommen kann, die ganz aus dem Rahmen der sonstigen Befunde herausspringen. Dies wird in erster Linie zutreffen, wenn die Abflußmengen der Flüsse sehr hoch sind, und sich dadurch die direkten Befunde dementsprechend erniedrigen. Ich möchte das an einem Beispiel klarmachen. Vorausgesetzt in 1 l Elbwasser würden 5 mg MgO als Nichtcarbonathärte der Magnesia gefunden werden, und aus diesen würden sich unter Berücksichtigung der Abflußmengen 75 000 dz Carnallit berechnen. Würden nun von einem Chemiker anstatt 5 mg, 4 mg oder 6 mg gefunden werden, so würde dem Chemiker nicht der Vorwurf gemacht werden können, daß er schlecht gearbeitet hätte, da man bei diesen Methoden mit 1 mg Fehlergrenze zum mindesten wird rechnen können. Aus den irrtümlich gefundenen Zahlen würden sich dann 60 000 resp. 90 000 dz Carnallit berechnen. Sind die Magnesiawerte, die gefunden werden, aber wesentlich höher, und die Abflußmengen wesentlich niedriger, dann werden die Versuchsfehler weniger in Betracht kommen. Man kann also annehmen, daß gerade die hohen Befunde, auf die es am meisten ankommt, den größten Anspruch auf Genauigkeit machen können.

Prof. Vogel hat in seiner Broschüre die von Prof. Dunbar in seinem Gutachten angeführten Carnallitmengen, die dieser bei Benutzung der beiden Methoden erhalten hat, in Vergleich gestellt. Diese betragen im Jahre 1913:

	Nach Noll	Nach Precht
im Saalewasser b. Grizehne . . .	82 700 dz	86 500 dz
im Elbwasser b. Hamburg . . .	63 400 „	95 400 „

Selbst gibt Prof. Vogel für das Jahr 1913 für das Saalegebiet 104 000 dz an und berechnet aus den der Elbe direkt zugeleiteten Endlaugen und sonstigen salzhaltigen Abwässern 12 300 dz Carnallit, also im ganzen 116 300 dz. Nun sagt Prof. Vogel weiter: „Nach Dunbar hätte man eine

solche Chlormagnesiummenge finden müssen, welche entsprach:

nach Noll: einer Tagesverarbeitung von 116 300 dz Carnallit,

nach Precht: einer Tagesverarbeitung von 138 800 dz Carnallit.

Die Differenz von 17 500 dz Carnallit soll sich ergeben aus 4000 dz Chlorcalcium, welches nach den Angaben von Prof. Dunbar, wie Prof. Vogel sagt, bei Anwendung der Precht'schen Methode mit bestimmt werde. Hierbei dürfte Prof. Vogel sich im Irrtum befinden. Prof. Dunbar sagt in seinem 2. Gutachten auf S. 12 bezüglich des Chlorcalciums in der Saale: „Wahrscheinlich hat es mit dem aus den Kaliwerken stammenden Magnesiumsulfat schwefelsaures Calcium und Chlormagnesium gebildet. Daß solche Umsetzungen stattfinden — während die Umsetzung von Magnesiumcarbonat hier noch in den Hintergrund tritt — glauben wir aus der Tatsache entnehmen zu dürfen, daß in der Saale die Befunde nach Noll und Precht eine so weitgehende Übereinstimmung zeigen. Genauere Berechnungen über die hier vorliegenden Fragen werden uns erst möglich sein, wenn uns zahlenmäßige Angaben über die Menge des Chlorcalciums vorliegen, die im Jahre 1913 in das Elbstromgebiet eingeleitet worden ist. Im Jahre 1903 sollen die Solvay-Werke in Bernburg und die chemische Fabrik in Buckau a. E. zusammen täglich 2970 dz Chlorcalcium in die Vorfluter abgeleitet haben. Diese Chlorcalciummenge würde einer täglichen Carnallitverarbeitung von rund 12 800 dz entsprechen.“ Diese Ausführungen von Prof. Dunbar zeigen, daß er nur einen Teil des Chlorcalciums aus den Soda Werken mitrechnen will, da er ausdrücklich die Umsetzung von Chlorcalcium mit Magnesiumsulfat hervorhebt, durch welche keine Erhöhung von Nichtcarbonathärte der Magnesia eintritt, sondern es sich nur um eine Umwandlung von Magnesiumsulfat in Chlormagnesium handelt. Prof. Dunbar sagt dann weiter, daß die Umsetzung von Chlorcalcium mit Magnesiumcarbonat hier doch in den Hintergrund tritt, glaube er aus der Tatsache entnehmen zu können, daß die Befunde nach Noll und Precht eine so weitgehende Übereinstimmung zeigten. Hiermit ist also klar und deutlich ausgesprochen, daß Prof. Dunbar in der Saale wohl mit einer Erhöhung des Chlormagnesiums, aber weniger mit einer Erhöhung der Nichtcarbonathärte der Magnesia rechnet.

Mit diesen Ausführungen dürfte auch die Ansicht von Prof. Vogel widerlegt sein, daß der Irrtum von Prof. Dunbar über die Ableitung der Abwässer der chemischen Fabrik in Buckau, die nach Angaben von Prof. Vogel nicht in die Elbe, sondern in die Saale fließen sollen, diesem bezüglich seiner Chlorcalciumtheorie zum Verhängnis geworden sei.

Auf S. 86 und 87 bespricht Prof. Vogel die von Prof. Dunbar in seinem Gutachten angeführten Umsetzungen von Chlormagnesium und Calciumcarbonat in der Bode, die von diesem auf eine Massenwirkung des Chlormagnesiums auf Calciumcarbonat zurückgeführt werden. Prof. Vogel vertritt den Standpunkt, daß man in diesem Falle von einer Massenwirkung kaum reden könne. Diese Annahme ist von mir Prof. Dunbar gegenüber zum Ausdruck gebracht worden, und ich stehe auch heute noch auf dem Standpunkte, daß sie zutreffend ist. In allen Flusswässern, die mir zur Untersuchung vorlagen, habe ich, das Bodewasser ausgenommen, nie eine völlige Umsetzung des Calciumcarbonats durch Chlormagnesium feststellen können. Wird das Verhältnis der Salze in Wässern, bei denen sich Umsetzungen bis zu Gleichgewichtszuständen vollziehen, nach der einen oder anderen Seite hin so verschoben, daß dadurch eine völlige Umsetzung des einen oder des anderen Salzes eintritt, so ist das meiner Ansicht nach als eine Massenwirkung aufzufassen. Ich habe diese völligen Umsetzungen auch durch Laboratoriumsversuche, so z. B. bei Verwendung von Calciumsulfat und Magnesiumcarbonat feststellen können. Dabei will ich Prof. Vogel gern zugestehen, daß in konzentrierten Salzlösungen, selbst beim Vorhandensein molekularer Mengen von Salzen, die Umsetzungen energetischer verlaufen als in verdünnten Lösungen. In Anbetracht

dieser Verhältnisse werden die in den Flusswässern angenommenen Umsetzungen sich nicht immer nach einer und derselben Schablone vollziehen, sondern Massenwirkung und Konzentrationsverhältnisse werden dabei ihren Einfluß ausüben können. Meines Erachtens muß man sich die jeweiligen Umsetzungen an praktischen Laboratoriumsversuchen klar zu machen suchen, wie ich das in meinen Veröffentlichungen dargelegt habe.

Die außerordentlich schwierige Erledigung der Endlaugenfrage hat zur Folge gehabt, daß aus den sich dabei gegenüberstehenden Parteien sich manche in sehr scharfer Weise befriedet haben. Ich bin der Ansicht, daß man darin nicht zu weit gehen sollte, da die Klärung der ganzen Frage dadurch beeinträchtigt werden könnte. Je sachlicher die Beiträge zur Regelung der Endlaugenfrage in den Zeitschriften gehalten werden, desto besser werden später diejenigen, die das letzte Wort in dieser Angelegenheit zu sagen haben, sich diese für ihre Zwecke nutzbar machen können.

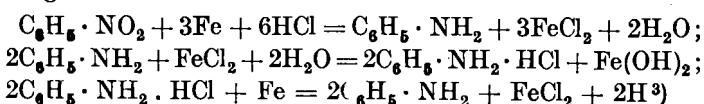
[A. 61.]

## Beitrag zu der Frage nach den chemischen Prozessen bei der Reduktion aromatischer Nitroverbindungen zu Amidoverbindungen im Großbetriebe<sup>1)</sup>.

Von Dr. P. N. RAIKOW.

(Eingeg. 4./5. 1916.)

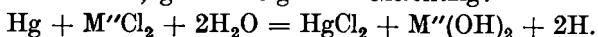
In einer neulich veröffentlichten Arbeit<sup>2)</sup> wurde der Versuch gemacht, die bestehenden zahlreichen Ansichten über den Chemismus des Prozesses, nach dem im Großbetriebe Nitroverbindungen zu entsprechenden Amidoverbindungen reduziert werden, experimentell nachzuprüfen. Die dabei erhaltenen Resultate zeigten, daß von allen bestehenden Erklärungen allein diejenige, die in dem *Muspattischen Enzyklopädischen Handbuch der technischen Chemie* Bd. I, S. 942 angegeben und durch folgende Gleichungen ausgedrückt ist:



eine experimentelle Bestätigung findet.

Da die Haupteigentümlichkeit dieses Reduktionsprozesses darin besteht, daß er mit etwa 4% der theoretisch erforderlichen Menge Säure normal bis zu seinem Ende verläuft, so erscheint die Annahme, daß dabei stattfindende Reaktionen einen Kreisprozeß bilden, als die einfachste und die wahrscheinlichste. In dieser Beziehung stimmen die Ansichten der Chemiker darin überein, daß es das  $\text{FeCl}_2$  ist, welches nach dem Verbrauch der angewandten Säure das metallische Eisen „aktiviert“ und dadurch den Reduktionsprozeß weiter bis zum Ende unterhält. Dem gegenüber gehen die bestehenden Meinungen über die Art und Weise der Wirkung des  $\text{FeCl}_2$  sehr weit auseinander. Über den Wert der einzelnen derselben wurde in der oben erwähnten Arbeit berichtet. Im folgenden wird eine neue Ansicht über den chemischen Verlauf des hier in Frage stehenden Reduktionsprozesses mitgeteilt, die, wie es mir scheint, eine tiefere Einsicht in denselben gestattet.

Im Jahre 1898 haben Warburg und Paschen<sup>4)</sup> gefunden, daß, wenn man zu einer wässrigen Lösung neutraler Salze von Schwermetallen Quecksilber setzt, das letztere allmählich aufgelöst wird, während eine äquivalente Menge des Kations des Salzes als unlösliches Metallhydroxyd abgeschieden wird, gemäß folgender Gleichung:



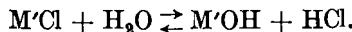
<sup>1)</sup> Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Sofia.

<sup>2)</sup> Angew. Chem. 29, I, 196 [1916].

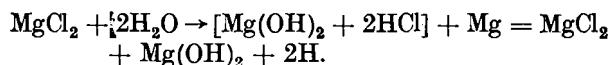
<sup>3)</sup> Die Gleichung auf S. 197 in der 1. Mitt. ist durch Druckfehler entstellt und muß wie angegeben berichtigt werden.

<sup>4)</sup> Chem. Zentralblatt 1898, I, 431.

Jahn erklärt diese auf den ersten Blick seltsame Erscheinung mit Hilfe der wohlbekannten Tatsache, daß Salze von Schwermetallen beim Auflösen in Wasser neben der elektrolytischen gleichzeitig teilweise auch hydrolytische Spaltung erfahren, wodurch freie Säure in der Lösung entsteht:



Falls die Menge des freigemachten unlöslichen Metallhydroxydes eine bestimmte Grenze nicht überschreitet, wird dasselbe durch die gebildete Säure in der Lösung im Gleichgewicht gehalten. Setzt man aber Quecksilber der Lösung zu, so tritt dasselbe mit der Säure in Reaktion ein, wodurch das Gleichgewicht zwischen der Säure und der Base gestört wird, infolgedessen eine äquivalente Menge Metallhydroxyd niedergeschlagen wird. Die Jahn'sche Erklärung gewann später eine wichtige Stütze durch die Untersuchungen von G. Platen. Durch diese Erklärung wurde neues Licht auf die Frage nach der „Aktivierung“ der Metalle durch Neutralsalze geworfen. Nehmen wir als Beispiel das Magnesium an. Dasselbe zerstetzt das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur bekanntlich äußerst langsam. Setzt man aber dem Gemische etwas lösliches Magnesiumsalz, z. B.  $\text{MgCl}_2$ , zu, so tritt sogleich eine stürmische Wasseroxydation ein unter gleichzeitiger Ausscheidung von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Das Magnesium wird also durch  $\text{MgCl}_2$  „aktiviert“. Nach dem Gesagten kann man die erwähnte Erscheinung auf folgende Weise ausdrücken:



Daraus ersieht man, daß die Wirkungen des Magnesiums vor und nach dem Zusatze des  $\text{MgCl}_2$  ganz verschiedenartig sind: im ersten Falle zerstetzt dasselbe langsam direkt das Wasser, im zweiten Falle dagegen zerstetzt dasselbe stürmisch die hydrolytisch entstandene Salzsäure. Demnach wird durch den Zusatz von  $\text{MgCl}_2$  zu dem Gemisch nicht das Mg „aktiviert“, d. h. seine Eigenschaft, Wasser zu zerstehen, auf eine ganz unbegreifliche Weise verstärkt, sondern es wird damit, infolge der Hydrolyse des zugesetzten  $\text{MgCl}_2$ , indirekt Salzsäure in das Gemisch hineingebracht, welche mit dem metallischen Magnesium auf bekannte Weise in lebhafte Reaktion eintritt. Da dabei das  $\text{MgCl}_2$  fortwährend regeneriert wird, scheint es, nach der Natur der Endprodukte der Reaktion zu urteilen, als ob das Magnesium auch nach dem Zusatze von  $\text{MgCl}_2$  direkt  $\text{H}_2\text{O}$  zerlegt — die „Aktivierung“ des Mg Wasser gegenüber ist in diesem Falle also nur eine scheinbare.

Das über  $\text{MgCl}_2$  Gesagte gilt selbstredend auch für alle löslichen Salze, welche durch Wasser eine hydrolytische Spaltung erfahren. Da es in allen solchen Fällen lediglich auf die hydrolytisch entstandene Säure ankommt, läßt sich die Beeinflussung der Metalle durch lösliche Neutralsalze kurz in folgender Weise zusammenfassen:

Neutralsalze können unter Umständen Metalle scheinbar direkt gegen das Wasser „aktivieren“. In Wirklichkeit findet hier keine Aktivierung des Metalls statt, sondern es wird durch die teilweise Hydrolyse des zugesetzten Salzes ein neuer Zustand in dem System geschaffen, wobei das Metall direkt mit der entstandenen Säure in Reaktion tritt. Die „aktivierende“ Wirkung eines Salzes ist demnach proportional dem Grade seiner hydrolytischen Spaltung und der Löslichkeit des betreffenden Metalls in der gebildeten Säure.

Wenn man von diesem Standpunkte aus den Prozeß der Reduzierung von Nitroverbindungen zu Amidoverbindungen betrachtet, so läßt sich z. B. die technische Reduktion des Nitrobenzols zu Anilin durch folgende Gleichungen ausdrücken:

1.  $3\text{Fe} + 6\text{HCl} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2 = 3\text{FeCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2,$
2.  $3\text{FeCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow [3\text{Fe}(\text{OH})_2 + 6\text{HCl}] + 3\text{Fe} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2$   
 $= 3\text{Fe}(\text{OH})_2 + 3\text{FeCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2.$