

# Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, Seite 241—248

Aufsatzteil

18. Mai 1915

## Über Prof. Dunbars zweites Gutachten betreffend die Abwässer der Kaliindustrie.

Von Dr. C. L. REIMER.

(Eingeg. 6./3. 1915.)

Im Jahre 1913 veröffentlichte Dunbar unter dem Titel: „Die Abwässer der Kaliindustrie“, ein Gutachten, das namentlich wegen der ihm angefügten Schlußsätze starken Widerspruch von verschiedenen Seiten hervorgerufen hat. Auch ich habe damals<sup>1)</sup> auf die Unhaltbarkeit bzw. die schwache Begründung verschiedener Behauptungen Dunbars hingewiesen. Kürzlich hat letzterer unter der gleichen Überschrift ein zweites Gutachten<sup>2)</sup> erstattet, das namentlich durch die zahlreichen darin mitgeteilten Analysenergebnisse Interesse bietet. Da Dunbar glaubt, auf Grund dieses von ihm gesammelten Materials die Schlußsätze seines ersten Gutachtens vollinhaltlich aufrecht erhalten zu können, nehme ich Veranlassung, auch sein zweites Gutachten an dieser Stelle zu besprechen.

### I.

Das zweite Gutachten ist im Vergleich zum ersten wenig umfangreich und beschäftigt sich größtenteils mit der Frage, ob zur Bestimmung der Magnesia-Nichtcarbonathärte im Wasser die Methode von Noll oder die von Precht vorzuziehen sei. In einer vor kurzem erschienenen Mitteilung<sup>3)</sup> hat Noll seine Methode als die empfehlenswertere hingestellt; seine Argumente dafür sind zum Teil auch von Precht<sup>4)</sup> als richtig anerkannt worden. Letzterer hat für die vergleichende Untersuchung von Wasserproben, die von verschiedenen Schöpfstellen der Elbe und Weser stammen, die Nollsche Methode für die beste erklärt, weil sie von der verschiedenen Zusammensetzung der Flußwässer am unabhängigsten sei. Für fortlaufend regelmäßige Bestimmungen der Nichtcarbonathärte bzw. des Chlormagnesiums hält Precht allerdings seine Methode wegen der Bequemlichkeit ihrer Ausführung für geeigneter, da man die ihr anhaftenden Fehler, welche an derselben Schöpfstelle annähernd konstant bleiben, in Rechnung stellen kann.

Das neue Dunbarsche Gutachten bringt einen wichtigen Beitrag zu der vorliegenden Frage. Im Hamburger Staatslaboratorium wurden von Kaliendlaugen freie Flußwässer, nämlich das der Elster und das der Elbe bei Tocheim (oberhalb der Saalemündung), mit gemessenen Endlaugemengen versetzt und nach den Methoden von Precht und Noll analysiert. Dabei ergab sich, daß sich im Tocheimer Elbwasser die nach Precht gefundene Magnesiummenge annähernd der zugesetzten Endlaugemenge entsprach, während Nolls Methode viel zu niedrige Zahlen lieferte. Beim Elsterwasser gab umgekehrt die Nollsche Methode sogar höhere Zahlen, als nach der zugesetzten Endlauge zu erwarten waren, Prechts Methode dagegen zu niedrige Resultate. Die Frage, warum die Ergebnisse beider Methoden beim Elbwasser in entgegengesetztem Sinne differieren wie beim Elsterwasser, wird von Dunbar nicht erörtert. Er betont aber, daß die Versuche mit dem Elbwasser sehr zugunsten der Prechtschen Methode sprechen. Ferner stellt er (in Übereinstimmung mit Noll) fest, daß bei Prechts Methode das aus Sodafabriken in die Elbe gelangende Chlorkalium in Chlormagnesium übergeführt

wird, indem es sich entweder mit Magnesiumsulfat oder mit Magnesiumcarbonat umsetzt. Dadurch bestätigt sich die zuerst von Noll hervorgehobene Tatsache, daß bei Anwesenheit von Chlorkalium Prechts Methode zu hohe Zahlen liefert.

Einen sehr wertvollen Bestandteil von Dunbars neuer Arbeit bilden die beigelegten Tabellen und graphischen Darstellungen seiner Untersuchungsergebnisse. Besonders wichtig ist die Tabelle über die in der Zeit vom Juli 1912 bis Februar 1914 nach der Nollschen und der Prechtschen Methode ermittelten Chlormagnesiumgehalte des Saale- und Elbwassers. Ersteres wurde bei Grizehne, letzteres bei Hamburg entnommen. Dunbar gibt die an den einzelnen Tagen ermittelten Abflußmengen der Saale und der Elbe, den nach Noll und nach Precht gefundenen Chlormagnesiumgehalt und die hieraus für den Tag in Tonnen berechneten Chlormagnesiummengen. Von einer Korrektur der nach Precht ermittelten Zahlen wegen des Chlorkaliums im Wasser hat er abgesehen, auch teilt er keine Mittelzahlen mit. Ich habe für das Hamburger Elbwasser die Mittelzahlen unter Berücksichtigung der erwähnten Korrektur berechnet und gebe nachstehend die Resultate wieder.

Das Hamburger Elbwasser wurde an 135 Tagen nach Nolls Methode untersucht und ergab hierbei im Mittel 36,3 mg Chlormagnesium im Liter. Prechts Methode wurde nur an 48 Tagen angewandt und lieferte als Mittel 59,2 mg  $MgCl_2$ . Da an denselben 48 Tagen Nolls Methode 41,8 mg als Mittel aufwies, darf man schließen, daß beim Hamburger Elbwasser die Prechtsche Methode durchschnittlich 17,4 mg  $MgCl_2$  im Liter mehr ergibt als die Nollsche. Für die sämtlichen 135 Tage würde also Prechts Methode im Mittel voraussichtlich 53,7 mg im Liter gegeben haben.

Um aus dieser Zahl die Menge des aus der Kaliindustrie stammenden Chlormagnesiums pro Liter zu gewinnen, muß man die dem aus Sodafabriken zugeführten Chlorkalium äquivalente Chlormagnesiummenge abziehen. Die Menge des zugeführten Chlorkaliums ist allerdings für die letzten Jahre bisher nicht bekannt. Im Jahre 1903 sollen nach Dunbar die Solvaywerke und die Staßfurter Sodafabrik zusammen täglich 2970 dz Chlorkalium abgelassen haben. Wahrscheinlich ist diese Menge inzwischen gestiegen, möglicherweise führen auch noch andere Fabriken der Elbe Chlorkalium zu. Bringt man für 1912—1914 nur diese 2970 dz in Rechnung, so ergibt sich bei der von Dunbar mitgeteilten Wasserführung der Elbe bei Hamburg (durchschnittlich 43,3 Mill. Kubikmeter täglich) auf den Liter Hamburger Elbwassers die Menge von 6,9 mg  $CaCl_2$ , entsprechend 5,9 mg  $MgCl_2$ . Zieht man letztere von den obenstehenden 53,7 mg ab, so bleiben, als aus der Kaliindustrie stammend, 47,8 mg  $MgCl_2$  pro Liter. Will man auch das Magnesiumsulfat berücksichtigen, so hat man nach Dunbar zu der Menge des Chlormagnesiums 10% zu addieren; man gelangt so zu dem Schluß, daß die mittlere permanente Magnesiahärtigkeit des Hamburger Elbwassers 1912—1914 52,6 mg  $MgCl_2$  entsprechen hat.

Da die Grundlage dieser Zahlen durch Bildung des arithmetischen Mittels aus den einzelnen Tagesanalysen erhalten wurde, gelten vorstehende Mittelzahlen natürlich nur für das von der Stadt Hamburg entnommene Elbwasser unter der Voraussetzung, daß die an den einzelnen Tagen geschöpfte Menge annähernd die gleiche gewesen ist. Die Mittelzahlen für das gesamte Wasser, das die Elbe bei Hamburg während der Versuchszeit passiert hat, müssen kleiner sein. Wie von vornherein zu erwarten war und auch aus Dunbars Tabelle hervorgeht, ist nämlich die Abflußmenge der Elbe an den Tagen, an welchen niedrige Chlor-

<sup>1)</sup> Angew. Chem. 26, I, 680 [1913].

<sup>2)</sup> Die Abwässer der Kaliindustrie. 2. Gutachten betr. die Versalzung der Flüsse durch die Abwässer der Kaliindustrie. München und Berlin, Druck von R. Oldenbourg 1914. (Das Erscheinen dieses Gutachtens war von Dunbar schon im „Gesundheits-Ingenieur“ 1914, 406 angekündigt worden.)

<sup>3)</sup> Kali 8, 438 [1914]; Angew. Chem. 28, II, 19 [1915].

<sup>4)</sup> Kali 9, 8 [1915]; Angew. Chem. 28, II, 157 [1915].

magnesiumgehalte festgestellt wurden, im allgemeinen viel größer gewesen als an den Tagen mit hohem Chlormagnesiumgehalt. Der wahre mittlere Chlormagnesiumgehalt des gesamten Elbwassers wird ermittelt, indem man für jeden Versuchstag aus der Abflußmenge und dem (korrigierten) Chlormagnesiumgehalt die absolute Menge des abgeflossenen Chlormagnesiums berechnet und die Summe der so erhaltenen Tageszahlen mit der Gesamtmenge des an den Versuchstagen abgeflossenen Wassers dividiert. Diese Berechnung habe ich zunächst mit den nach Noll's Methode von Dunbar gewonnenen Zahlen ausgeführt, die ich — gemäß der oben entwickelten Korrektur — um 47,8—36,3 gleich 11,5 mg erhöht habe. So erhält man als wahren mittleren Chlormagnesiumgehalt des Elbwassers in der Versuchszeit 41,4 mg pro Liter; als mittlere tägliche Chlormagnesiummenge ergeben sich 17 948 dz. Die letztere Zahl ist als Höchstzahl anzusehen, weil die bei der Korrektur angenommene Menge des Chlorcalciums im Elbwasser wahrscheinlich zu niedrig ist.

Annähernd gleiche Zahlen ergeben sich, wenn man die Mittel aus den 48 Tagen direkt nach Precht's Methode bestimmten Chlormagnesiumgehalten berechnet. Die mittlere nach Precht gefundene Chlormagnesiummenge dieser Tage betrug 19 633 dz. Zieht man hiervon die 2970 dz Chlorcalcium entsprechende Menge (2542 dz) ab, so bleiben, als aus der Kaliindustrie herrührend, täglich 17 091 dz Chlormagnesium. Die mittlere Abflußmenge der 48 Tage betrug 39,16 Mill. Kubikmeter, der mittlere Chlormagnesiumgehalt des Elbwassers an diesen Tagen daher 43,6 mg im Liter.

Vogel<sup>5)</sup> schätzt für 1913 den durchschnittlichen Chlorcalciumabfluß aus Sodafabriken in die Elbe etwas höher, als oben angenommen wurde, nämlich auf 3,5—4,5 kg pro Sekunde, d. h. 3024—3888 dz pro Tag. Dem entsprechen 2590—3327 dz  $MgCl_2$ . Legt man die letztgenannte Zahl zugrunde, die nach Vogel's Ansicht reichlich hoch gegriffen ist, so ergeben sich die durchschnittlichen Tagesmengen von Chlormagnesium um 785 dz niedriger, als oben berechnet wurde, also auf 17 163 bzw. 16 306 dz. Diese Zahlen sind als Mindestzahlen zu betrachten. Der Übersicht halber sind die Mindest- und Höchstzahlen nachstehend zusammengestellt:

	Mittlere tägliche Chlormagnesiummenge in der Elbe in dz	
	mindestens	höchstens
Mittel aus 48 Tagen . . . . .	16 306	17 091
Mittel aus 135 Tagen . . . . .	17 163	17 948

Es ist interessant, diese Zahlen mit der auf anderem Wege ableitbaren Menge des von den Kaliwerken der Elbe zugeleiteten Chlormagnesiums zu vergleichen. Vogel<sup>6)</sup> hat für 1912 mit aller Sorgfalt die Menge des im Elbgebiet täglich verarbeiteten Carnallits auf 94 700 dz berechnet; bei Hinzurechnung des in Form von Kieseritwaschwässern, Schachtwässern und Salinenabwässern abfließenden Chlormagnesiums ist nach seinen Angaben diese Menge um 16 800 dz zu erhöhen, stellt sich also auf 111 500 dz. Für die Zeit der Dunbarschen Versuche wird man wegen der im Jahre 1913 gestiegenen Kalisalzproduktion eine etwas höhere Zahl annehmen und die in Rechnung zu stellende Carnallitmenge ohne erheblichen Fehler auf rund 120 000 dz täglich schätzen dürfen. Nun geben nach Precht<sup>7)</sup> 1000 dz Carnallit etwa 146 dz Chlormagnesium in Form von Endlaugen; die genannten 120 000 dz würden also eine tägliche Einleitung von 17 520 dz  $MgCl_2$  in die Elbe bedingen. Diese Zahl stimmt mit den oben aus Dunbars Versuchen berechneten, insbesondere mit dem Mittel aus 135 Tagen, ausgezeichnet überein.

Man könnte vielleicht diese Übereinstimmung mit Mißtrauen betrachten, weil von Kraut, Beckurts, Vogel u. a. nachgewiesen ist, daß der Einlauf der Endlaugen in die Flüsse zu einer Abscheidung von Magnesiumverbindungen Anlaß gibt. Daß eine solche Abscheidung tatsächlich stattfindet, dürfte kaum bestritten werden. Es ist aber fraglich, ob sie in erheblichem Umfange erfolgt, und ob sie hauptsächlich auf Kosten des im Wasser enthaltenen Chlormagnesiums oder des Magnesiumcarbonats geschieht. Die

Existenz dieser Salze im Wasser ist natürlich nur eine Fiktion, die der bequemen Ausdrucksweise halber benutzt wird. Die abgeschiedenen Magnesiumverbindungen sind nach den vorliegenden Beobachtungen<sup>8)</sup> anscheinend unlöslich oder schwerlöslich; sie bestehen vermutlich aus Magnesiumcarbonat und -silicat, vielleicht auch aus Salzen organischer Säuren. Entweder stammt nun das Magnesium dieser Salze aus dem von Natur im Wasser vorkommenden Magnesiumcarbonat, oder es ist aus Chlormagnesium abgespalten worden. Im letzteren Falle wird im allgemeinen eine äquivalente Menge Chlorcalcium entstanden sein. Bei der Einwirkung von Chlormagnesium auf alkalihaltige Silicate könnte sich auch Chlornatrium bzw. Chlorkalium bilden; es liegt aber meines Wissens kein Grund vor, gerade dieser Umsetzung eine besondere Bedeutung zuzuschreiben. Da nun bei der Bestimmung des Chlormagnesiums nach Precht's Methode das vorhandene Chlorcalcium durch Umsetzung mit Magnesiumcarbonat in Chlormagnesium verwandelt wird, so ist klar, daß die Menge des sich nach dieser Methode ergebenden  $MgCl_2$  durch die Abscheidung von Magnesiumverbindungen im Flußlaufe nicht wesentlich vermindert wird, wenigstens nicht, sofern eine gewisse natürliche Carbonathärte der Magnesia vorhanden ist, die bei der Analyse zur Wiedersetzung des etwa gebildeten Chlorcalciums genügt. Wenn man also die Precht'sche Methode zur Chlormagnesiumbestimmung benutzt, so ist theoretisch zu erwarten, daß die von den Kaliwerken der Elbe zugeführte Chlormagnesiummenge sich bei Hamburg nahezu vollständig nachweisen läßt. Diese Erwartung wird durch die von Dunbar jetzt mitgeteilten Wasserabflußmengen und Analysen durchaus bestätigt. Von Interesse wäre es gewesen, wenn Dunbar außer dem Chlormagnesium auch den Gesamtmagnesiumgehalt des Elbwassers bei Hamburg bestimmt hätte. Daraus hätte man die dortige Carbonathärte des Magnesiums berechnen und annähernd beurteilen können, ob sie mit der im Oberlauf der Elbe bzw. in ihren Nebenflüssen nachgewiesenen übereinstimmt oder sich infolge der Ausscheidung von Magnesiumverbindungen geringer stellt.

Vogel<sup>9)</sup> gibt an, daß „unter Zugrundelegung der im Jahre 1912 im Elbgebiet abgeleiteten Mengen Chlormagnesium von letzterem im Durchschnitt nicht mehr als 30 mg in 1 l des bei Hamburg geschöpften Elbwassers vorhanden sein können.“ Diese Schätzung bleibt hinter dem sich aus Dunbars Analysen ergebenden Gehalt recht erheblich zurück. Denn hieraus berechnen sich als Mittel für das gesamte Elbwasser vom Juli 1912 bis Februar 1914 41,4 mg und für das von der Stadt Hamburg geschöpfte Elbwasser 47,8 mg. Die Differenz gegenüber Vogel's Angabe läßt sich nur zu einem kleinen Teil durch die Steigerung der Chlorkaliumproduktion im Jahre 1913 erklären. Vermutlich hat Vogel die Abflußmenge der Elbe bei Hamburg zu hoch geschätzt.

Die vorstehend mitgeteilte Berechnung der Mittelzahlen für den Chlormagnesiumgehalt des Elbwassers rührt, wie zur Vermeidung von Mißverständnissen nochmals gesagt sei, nicht von Dunbar her. Letzterer hat es unterlassen, Mittelzahlen anzugeben, vielleicht, weil er die wegen der Chlorcalciumabfuhrung der Sodafabriken anzubringende Korrektur noch für zu unsicher hielt. Offenbar hat er aber einen dem angeführten ähnlichen Vergleich zwischen der von den Kaliwerken abgelassenen und der bei Hamburg nachweisbaren Chlormagnesiummenge angestellt, denn er sagt (S. 12): „Das Gesamtergebnis unserer auf Grund der Precht'schen Methode ausgeführten Berechnungen kommt sonach nahe an die vermutlich tatsächliche Chlormagnesiumzufuhr heran, daß die im ersten Gutachten ausgesprochene Ansicht, der größere Teil des Chlormagnesiums erreiche die Elbmündung, jetzt auf Grund erweiterter Unterlagen mit entsprechend größerer Sicherheit wiederholt werden kann.“

<sup>5)</sup> Die Abwässer der Kaliindustrie 1914, 121.

<sup>6)</sup> Die Abwässer der Kaliindustrie 1914, 25.

<sup>7)</sup> Kali 7, 319 [1913].

<sup>8)</sup> Vgl. Vogel, Die Abwässer aus der Kaliindustrie. Berlin 1913. S. 545 ff.

<sup>9)</sup> Die Abwässer der Kaliindustrie 1914, 30.

Mit diesem Satz kann man meiner Ansicht nach einverstanden sein. Nur muß man sich dabei bewußt bleiben, daß das Chlormagnesium bei der Verdünnung, welche es im Elbwasser erleidet, in seine Ionen dissoziiert ist, und daß die Wiedervereinigung der Ionen erst bei starkem Eindampfen eintritt. Als wichtigstes Ergebnis der neuesten Dunbarschen Untersuchungen darf man betrachten, daß man mit Hilfe der Prechtschen Methode bei Anbringung einer Korrektur für das zugeführte Chlorcalcium annähernd ermitteln kann, wieviel Magnesium an den einzelnen Tagen durch die Abwässer der Kaliindustrie in die Elbe gelangt. Soweit es sich um die Beantwortung dieser Frage handelt, wird die Prechtsche Methode auch weiterhin nützlich sein. Im allgemeinen erscheint es aber nicht gerade zweckmäßig, von einem Chlormagnesiumgehalt des Elbwassers zu reden, weil diese Ausdrucksweise nicht nur im Widerspruch zu der allgemein angenommenen Dissoziationstheorie steht, sondern auch leicht zu Unklarheiten und Meinungsverschiedenheiten Veranlassung gibt. Dunbar hat z. B. in seinem zweiten Gutachten die Chlormagnesiumgehalte so angegeben, wie er sie experimentell gefunden hat, ohne eine Korrektur wegen des aus Sodafabriken stammenden Chlorcalciums anzubringen. Andere werden auf diese Korrektur nicht verzichten wollen und aus denselben empirischen Daten andere Chlormagnesiumgehalte berechnen. Für und gegen jeden dieser beiden Standpunkte lassen sich Gründe vorbringen; eine befriedigende Einigung wird aber kaum erzielt werden, weil die Annahme der Existenz des Chlormagnesiums in stark verd. Lösungen überhaupt nicht haltbar ist. Deshalb kann ich mich nur dem von Precht<sup>10)</sup> kürzlich gemachten Vorschlage anschließen, daß man in Zukunft einfach einen Maximalgehalt des Wassers der einzelnen Flüsse an Magnesium festsetzen und davon absehen möge, in Verbindung mit welchen Anionen es in das Wasser gelangt ist. Die Bestimmung des Gesamt-magnesiumgehaltes ist nicht nur mit geringeren Fehlerquellen behaftet als die des Chlormagnesiums nach Precht oder Noll, sondern schließt auch jede Unklarheit in der Deutung der Resultate aus. Bei Befolgung des Prechtschen Vorschlages würde natürlich die Differenzierung des Magnesiumgehaltes in Carbonat- und Nichtcarbonathärte an praktischer Bedeutung verlieren; dies scheint mir aber keinen Nachteil zu bringen. Für die meisten Verwendungszwecke des Wassers ist gar nicht erwiesen, daß das Magnesium in Form von Nichtcarbonathärte schädlicher ist als in Form von Carbonathärte. Beim Trinkwasser darf man angesichts der Erfahrungen mit dem Leopoldshaller Wasser sogar behaupten, daß es — wenigstens bei einem Magnesiumgehalt bis zu ca. 50 mg im Liter — ohne hygienische Bedeutung ist, ob das Metall als Carbonat oder als Chlorid oder Sulfat hineingelangt ist. Für einzelne Zwecke, z. B. die Speisung von Dampfkesseln, ergibt sich allerdings ein verschiedenes Verhalten des Wassers, je nachdem das Magnesium vorherrschend als Carbonat oder als Nichtcarbonat vorliegt. Die Carbonathärte des Magnesiums bedingt eine Vermehrung des Kesselsteins bzw. des Schlammes, während die Nichtcarbonathärte sich allmählich im Kesselwasser anreichert und bei mangelhafter Aufsicht zu Korrosionen der Kesselbleche führen kann. Durch die sich immer mehr einbürgernde Reinigung des für solche Zwecke bestimmten Wassers lassen sich aber die Magnesiumsalze nebst den Calciumsalzen größtenteils entfernen, so daß auch hier die Differenzierung der Magnesiaihärte keinen erheblichen praktischen Wert besitzt.

## II.

So dankbar man Dunbar für das von ihm jetzt veröffentlichte reiche Analysenmaterial sein muß, das zur Klärung der Endlaugenfrage wesentlich beiträgt, so sehr muß gegen einzelne in seinem neuen Gutachten enthaltene Sätze Widerspruch erhoben werden. Zunächst gegen den auf S. 13 befindlichen Satz: „Auf Grund des inzwischen gesammelten analytischen Materials kann ich die Schlußsätze meines ersten Gutachtens vollinhaltlich (!) aufrechterhalten.“ Diese Behauptung erscheint merkwürdig, wenn man den Inhalt einiger jener Schlußsätze ins Auge faßt. Schlußsatz 3 lautete z. B.: „Ein Chlormagnesiumgehalt von 50—100 mg

im Liter genügt, um Flußwasser, wie dasjenige der Elbe und Weser, für Trinkzwecke minderwertig zu machen“, und Schlußsatz 8: „Die Fernhaltung der Endlaugen von den Stromläufen ist technisch durchführbar. Aus rein finanziellen Gründen erfolgt sie nicht“ usw. Wie sollen diese Sätze durch das von Dunbar gesammelte analytische Material gestützt werden?

Ebenso unrichtig und für mit dem Gegenstand nicht vertraute Leser irreführend ist der Satz auf S. 12: „In meinem ersten Gutachten konnte ich darauf hinweisen, daß nach dem Urteil maßgebender Instanzen ein Gehalt von 50—110 mg Chlormagnesium im Liter ein Wasser so verändert, daß es sich für Trink- und manche häusliche Gebrauchszwecke nicht mehr eignet.“ Die maßgebende Instanz in dieser Sache ist doch wohl der Reichsgesundheitsrat. Dieser hat schon vor dem Erscheinen von Dunbars erstem Gutachten einen Gehalt bis 110 mg  $MgCl_2$  im Liter Trinkwasser für zulässig erachtet; im vorigen Jahre hat er, wie ich erfahren habe, die Grenze der Zulässigkeit auf 168 mg erhöht. Die mit diesen Urteilen der maßgebenden Instanz kaum vereinbare Ansicht, daß schon bei einem 50 mg im Liter übersteigenden Chlormagnesiumgehalt das Wasser der Elbe und Weser zum Trinken nicht geeignet sei, wird jetzt, soviel mir bekannt ist, nur von Dunbar vertreten, der sich auf die von ihm und seinen Mitarbeitern vorgenommenen vergleichenden Schmeckversuche gestützt hat. Der Wert dieser Versuche erscheint nach der eingehenden und treffenden Kritik, der sie von Vogel<sup>11)</sup> unterzogen worden sind, recht fraglich.

An einer anderen Stelle bemerkt Dunbar, daß er die ihm bekannt gewordenen Einwendungen gegen die Versuchsergebnisse und Schlußfolgerungen seines ersten Gutachtens in einer im „Gesundheits-Ingenieur“ 1914, 405 erschienenen Entgegnung widerlegt habe. Auf diese Entgegnung gehe ich im folgenden näher ein, weil darin u. a. auch auf meine anfangs erwähnte Besprechung von Dunbars erstem Gutachten Bezug genommen wird.

Die Entgegnung umfaßt ca. 6 Seiten und soll zur Widerlegung von vier verschiedenen Kritiken dienen. Eine gründliche Beantwortung aller erhobenen Einwendungen war auf diesem Raume natürlich nicht möglich. Immerhin ist es auffallend, daß sich Dunbar zu mehreren wichtigen Punkten der Kritiken gar nicht äußert. Er hatte behauptet, daß ein Chlormagnesiumgehalt von 50—110 mg im Liter genüge, um das Elbwasser für Trinkzwecke minderwertig zu machen. Darauf war ihm erwidert worden, daß sich in Leopoldshall seit über 40 Jahren ein Wasser mit mehr als 100 mg Chlormagnesium als vorzügliches Trinkwasser bewährt hat. Diese für ihn unbequeme Tatsache erwähnt Dunbar in seiner Entgegnung mit keinem Worte, gleichwohl hält er sich für berechtigt, die Schlußsätze seines ersten Gutachtens vollinhaltlich aufrecht zu erhalten, darunter insbesondere den Schlußsatz 7, wonach angeblich die Endlaugeneinleitung in das Stromgebiet der Elbe nicht weiter gesteigert werden kann, ohne die gesundheitlichen Interessen in diesem Gebiete zu gefährden. Nachdem inzwischen W. Gärtner die günstigen Sterblichkeitsverhältnisse von Leopoldshall ausführlich dargelegt hat, dürfte im Gegensatz zu Dunbar wohl ziemlich allgemein anerkannt werden, daß auch ein Wasser mit einer 110 mg  $MgCl_2$  weit übersteigenden permanenten Magnesiaihärte in gesundheitlicher Beziehung nicht zu beanstanden ist.

Ein anderer wesentlicher Einwand, den Dunbar unberücksichtigt gelassen hat, ist die von mir betonte Schwierigkeit, mit dem durch Eindampfen der Endlaugen gewonnenen Chlormagnesium einen haltbaren, den bergmännischen Anforderungen genügenden Versatz herzustellen. Diese Schwierigkeit ist auch anderwärts erkannt worden, denn es sind in letzter Zeit von der Heldburg-A.-G.<sup>12)</sup> und von dem Chemiker der Mansfelder Kaliwerke, H. Hof<sup>13)</sup>, besondere Verfahren angegeben worden, um durch geeignete Beimischungen einen dauerhaften Versatz mit Hilfe von Endlaugen zustande zu bringen. Aus den mehrfachen Erörterungen, die darüber zwischen H. Hof und

<sup>11)</sup> Die Abwässer der Kaliindustrie 1914, 63 ff.

<sup>12)</sup> D. R. P. 247 588.

<sup>13)</sup> Chem.-Ztg. 38, 512 [1914]; Angew. Chem. 27, II, 709 [1914].

<sup>10)</sup> Kali 9, [1915]; Ang. Chem. 28, II, 157 [1915].

der Gewerkschaft Des demona in der Chemiker-Zeitung<sup>14)</sup> stattgefunden haben, ist zu entnehmen, daß die beiden neuen Verfahren zwar einen bergpolizeilich zulässigen Versatz liefern, daß aber beide wegen des erforderlichen großen Zusatzes von Löserückständen nur in beschränktem Maße zur Anwendung gelangen können. Der Sachverständige kann aus diesen Veröffentlichungen jedenfalls ersehen, daß die vollständige und zugleich gefahrlose Unterbringung der Endlaugen in Form von Bergeversatz noch immer ein technisches Problem bildet, und daß die von Dunbar mit großer Sicherheit verkündete und jetzt wiederholte Behauptung, die Fernhaltung der Endlaugen von den Stromläufen sei technisch durchführbar und erfolge aus rein finanziellen Gründen nicht, durchaus unzutreffend ist.

Was Dunbar gegen meine Kritik vorbringt, bezieht sich lediglich auf meine Anmerkungen zu seinem Schlußsatz 9. Hierin hatte er behauptet, der den Unterliegern aus der Endlaugenabteilung erwachsende finanzielle Schaden sei größer als die dadurch erzielten Ersparnisse der Kaliindustrie. Dazu hatte ich bemerkt, daß ein einleuchtender Beweis für diese Behauptung fehlt, und im Anschluß daran die angeblichen Millionenverluste Hamburgs durch Mehrverbrauch an Seife und Kaffee bestritten. Einen Beweis für seine These 9 hat Dunbar auch in seinen neuesten Ausführungen in keiner Weise erbracht. Mit Bezug auf meine Kritik sagt er: „Meine Abschätzung . . . der durch die Endlaugeneinleitung bewirkten Schädigungen ist ebenfalls nicht unbeanstandet geblieben. An dieser Stelle will ich nur bemerken, daß auch ich nach dieser Richtung sehr vorsichtig (!) vorgegangen bin. Ich verweise zum Vergleich auf die hierher gehörigen Berechnungen Tjaden.“

Allerdings hat Tjaden<sup>15)</sup> zu berechnen versucht, um wieviel sich der Seifenverbrauch Bremens an einem Tage erhöhen würde, an dem das dortige Wasser durch Kaliendlaugen von 10 auf 30° verhärtet würde. Er hatte hierzu einen gewissen Grund, weil er nachgewiesen hat, daß bei sehr geringer Wasserführung der Weser und gleichzeitiger voller Ausnutzung aller im Wesergebiet erteilten Endlaugenkonzessionen in der Tat eine Verhärtung auf 30° eintreten könnte; die höchste bisher vorgekommene Härte des Weserwassers betrug 22° und wurde an einigen Tagen des sehr trockenen Sommers 1911 beobachtet. Bei der Schätzung des unter dieser Annahme stattfindenden Mehrverbrauches an Seife ist Tjaden anscheinend ein Versehen begegnet. Er meint, daß in Bremen täglich ca. 6000 cbm Wasser mit Seife abgesättigt würden, d. h. pro Kopf etwa 30–40 l; danach berechnet er den Mehrverbrauch eines Tages bei Verhärtung auf 30° zu 19 900 kg Seife. Mag der Sinn für Reinlichkeit in Bremen noch so stark entwickelt sein, so erscheinen diese Zahlen doch viel zu hoch, wenn man bedenkt, daß die zu waschenden Körperteile und Wäschestücke im allgemeinen mit Seife unter Zuhilfenahme von wenig Wasser eingerieben und erst nachher mit überschüssigem Wasser abgespült werden. Für die Absättigung mit Seife kommt natürlich nur das beim Einreiben verwendete Wasser in Betracht. Übrigens gibt Tjaden selbst zu, daß der von ihm berechnete Seifenverlust „im vollen Umfange kein tatsächlicher“ sein möge. Dunbar nimmt nach Schätzung von Sachverständigen an, daß in Hamburg nur 4 l Wasser pro Kopf und Tag mit Seife abgesättigt zu werden brauchen; diese Annahme dürfte der Wirklichkeit viel besser entsprechen als die fast zehnmal so hohe von Tjaden. Ganz verfehlt ist es aber, daß Dunbar auch für Hamburg eine Verhärtung des Wassers durch Endlaugen bis auf 30°, d. h. eine Erhöhung der natürlichen Härte um 22 deutsche Härtegrade voraussetzt, ohne zu sagen, ob und unter welchen Umständen eine solche Verhärtung jemals zustande kommen könnte; noch weniger zu billigen ist es, daß er diese in Wirklichkeit ganz ausgeschlossene Verhärtung für sämtliche Tage des Jahres annimmt und daraus einen Schaden von 2,2 Mill. Mark berechnet. Aus

seinen jetzt mitgeteilten Analysen ergibt sich, wie oben gezeigt, daß die Härte des von der Stadt Hamburg benutzten Elbwassers durch die Kaliabwässer durchschnittlich um 52,6 mg  $\text{MgCl}_2$  (einschließlich  $\text{MgSO}_4$ ), entsprechend 3,1 Härtegraden, erhöht wird; das Hamburger Leitungswasser besitzt infolge der Vermischung mit Grundwasser eine um 20–25% geringere permanente Magnesia Härte, die also nur 2,3–2,5° beträgt. Demnach hat Dunbar seiner Berechnung etwa das Neunfache der von ihm jetzt nachgewiesenen Verhärtung zugrunde gelegt. Ob dieses Vorgehen die Bezeichnung „sehr vorsichtig“ verdient, braucht wohl nicht erörtert zu werden.

Die angeführten Berechnungen von Tjaden und Dunbar setzen übrigens stillschweigend voraus, daß das Magnesium im Wasser auf Seife ebenso wirke, wie eine äquivalente Menge von Calcium. Dies trifft erwiesenermaßen nicht zu. Es ist längst bekannt, daß die ehemals üblich gewesene Clarksche Methode zur Härtebestimmung des Wassers mit Seifenlösung viel zu niedrige Resultate liefert, wenn die Härte größtenteils durch Magnesia bedingt ist. L. W. Winkler<sup>16)</sup> hat sogar kürzlich eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Kalk neben Magnesia angegeben, die auf der Ausfällung des Kalkes durch Kaliumoleat unter bestimmten Bedingungen beruht, wobei alle Magnesia in Lösung bleibt. Endlich sei an die Versuche von W. Haupt<sup>17)</sup> erinnert, wonach das Palmitat, Stearat und Oleat des Magnesiums in Wasser, namentlich in schwach kochsalzhaltigem, eine nicht unwesentliche Löslichkeit besitzen, und die fällende Wirkung des Magnesiumchlorids auf Seifenlösungen viel geringer ist als die des Calciumchlorids. Wenn man also richtige Berechnungen über die Erhöhung des Seifenverbrauches durch die Endlaugenableitung anstellen will, muß man sie nicht auf stöchiometrische Verhältnisse, sondern auf exakte Versuche stützen. Dabei wird auch zu berücksichtigen sein, daß „Seife“ ein ziemlich unbestimmter Begriff ist, und daß z. B. eine Cocosölseife sich vielleicht dem magnesiumhaltigen Wasser gegenüber anders verhält, als eine aus Talg oder Palmöl hergestellte Seife. Zunächst erscheint es nach der angeführten Arbeit Haupts noch fraglich, ob die Verhärtung des Elbwassers durch Chlormagnesium in ihrem jetzigen Umfange überhaupt zu einer erheblichen Vermehrung des Seifenverbrauches führt.

Die zweite von Dunbar erwähnte Stelle meines Aufsatzes betraf seine Schätzung des Schadens, den die kaffeetrinkende Bevölkerung Hamburgs durch den Chlormagnesiumgehalt des Elbwassers erleiden soll. Er bemerkt dazu: „Schließlich sind auch die Versuche über die Beeinflussung des Kaffees bemängelt worden. Diese Versuche sind, abgesehen von den mir mitgeteilten, lediglich Orientierungszwecken dienenden eigenen Versuchen, durch kompetente Sachverständige ausgeführt worden. Da der Kritiker wohl kaum Anspruch darauf erheben kann, ein solcher zu sein, so wird er sich eines eigenen Urteils wohl ebenso begeben müssen, wie ich das meinerseits getan habe.“

Meine Bemängelung betraf in erster Linie nicht die von Dunbar mitgeteilten Versuche, sondern die Art, wie er sie zur Berechnung des Schadens zu verwerten versucht hat. Die Versuche seiner „kompetenten Sachverständigen“, d. h. der Mitglieder des Kaffeegeschäftes von Hanßen & Stude in Hamburg, führen, falls man sie anerkennt, zu dem Schluß, daß bei einer Anreicherung des Wassers auf 75 mg  $\text{MgCl}_2$  im Liter eine kaffeetrinkende Familie von fünf Personen mit einem durchschnittlichen Konsum von 60 Pfd. Kaffee jährlich 11,25 M mehr zu verausgaben hätte. Daraufhin schätzte Dunbar die hierdurch bedingte Mehrausgabe für ganz Hamburg auf jährlich mindestens 2 Mill. Mark, ohne aber hinzuzufügen, daß der vorausgesetzte Gehalt von 75 mg  $\text{MgCl}_2$  im Hamburger Leitungswasser bisher nur ganz ausnahmsweise erreicht worden sein kann. Er beging also hier einen ähnlichen Fehler, wie bei der Berechnung des Mehrverbrauches an Seife, indem er eine große Verlustsumme angab, aber verschwie, daß die Voraussetzungen der Rechnung in Wirklichkeit nicht zutreffen.

<sup>14)</sup> Chem.-Ztg. 38, 900, 1122 [1914]; 39, 15, 45 [1915]. Angew. Chem. 28, II, 145 [1915].

<sup>15)</sup> Die Beseitigung der bei der Kaligewinnung im Weserstromgebiet entstehenden Abwässer und die Wasserversorgung der Stadt Bremen. 1912, S. 58.

<sup>16)</sup> Z. f. anal. Chem. 1914, 409.

<sup>17)</sup> Angew. Chem. 27, I, 535 [1914].

Über die colorimetrischen Versuche der Kaffeeirma Hanßen & Studt habe ich mich sehr zurückhaltend ausgedrückt, indem ich schrieb: „die Angaben der Gutachter bedürfen, wie mir scheint, der Bestätigung und Ergänzung durch weitere Versuche.“ Da Dunbar im Gegensatz hierzu für die Angaben der genannten Firma eine Art von Unfehlbarkeit zu beanspruchen scheint, will ich kurz zeigen, warum ich ihnen sehr skeptisch gegenüberstehe. Ähnliche Versuche, die von einer Bremer Kaffeeirma, Roselius & Co., angestellt waren, sind von Tjaden<sup>18)</sup> mitgeteilt worden. Dabei hatte sich ergeben, daß eine Anreicherung des Wassers um 42,27 mg Mg = 168 mg MgCl<sub>2</sub> im Liter einen Mehrkonsum von 5% Kaffee zur Erzielung der gleichen Färbung bedingte. Hanßen & Studt geben dagegen schon bei einer Anreicherung auf 75 mg MgCl<sub>2</sub> einen Mehrverbrauch von 12,5% Kaffee an. Reduziert man beide Angaben auf die gleiche Menge Chlormagnesium, so erscheint die schädigende Wirkung dieses Salzes nach Hanßen & Studt mehr als fünfmal so groß wie nach Roselius & Co. Da die Resultate der beiden Kaffeeirmen so weit auseinander gehen, liegt die Vermutung nahe, daß wenigstens bei einer der Firmen bedeutende Versuchsirrtümer obgewaltet haben; zum Teil könnte die Differenz natürlich auch darin begründet sein, daß verschiedene Kaffeesorten benutzt wurden, daß die Art des Brennens eine Rolle spielt, usw. Solange diese Punkte nicht durch einwandfreie Untersuchungen aufgeklärt sind, kann meines Erachtens Dunbars Schätzung der Benachteiligung der Kaffeetrinker keinen Anspruch auf Beachtung machen. Es ist zu wünschen, daß man in Zukunft derartige quantitative Bestimmungen nicht von Kaffeehändlern, sondern von Chemikern ausführen läßt, weil dann nicht nur eine größere Exaktheit der colorimetrischen Versuche zu erwarten ist, sondern auch gleichzeitig Bestimmungen des Abdampfdruckstandes gemacht werden können, die für die Beurteilung der Stärke des Kaffees vielleicht noch wichtiger sind als seine Farbe.

Aus meinem langjährigen Aufenthalt in Leopoldshall weiß ich, daß sich dort keine erheblichen Übelstände bei der Verwendung des magnesiumreichen Wassers zur Bereitung von Kaffee und Tee ergeben haben. Ich halte daher Dunbars Satz (S. 65 des ersten Gutachtens), eine Erhöhung des Chlormagnesiumgehaltes auf 110 mg im Liter lasse eine derartige Geschmacksveränderung befürchten, daß ein großer Teil der Konsumenten den Genuß von Kaffee aufgeben würde, für unrichtig; in Leopoldshall ist mir kein Fall bekannt geworden, in welchem jemand auf den Genuß des dortigen Kaffees verzichtet hätte. Ebenso unrichtig scheint mir die weitere Behauptung Dunbars, daß ein Endlaugenzusatz entsprechend 110 mg MgCl<sub>2</sub> im Liter schon genüge, um den Tee ungenießbar zu machen; ich weiß bestimmt, daß zu meiner Zeit in Leopoldshall in nicht unerheblichem Maße Tee getrunken wurde, und zwar auch von verwöhnten Leuten. Wenn Dunbars Ansichten richtig wären, so käme man zu dem einstweilen recht unwahrscheinlichen Schluß, daß das Magnesium im Elbwasser sich geschmacklich ganz anders bemerkbar mache als im Leopoldshaller Wasser. Zuzugeben ist, daß manche Personen (zu denen ich auch gehöre) den volleren Geschmack, den der Kaffee bei Anwendung von weichem Wasser gewinnt, lieber mögen als den des Leopoldshaller Kaffees. Ob diese Geschmacksrichtung allgemein verbreitet ist, scheint mir noch zweifelhaft zu sein, da Hanßen & Studt sagen, daß zur Bereitung von Kaffee häufig dem harten Wasser der Vorzug zu geben ist. Wie es sich hiermit auch verhalten möge, in keinem Falle scheint mir der Geschmack des Hamburger Kaffees und Tees ein genügender Grund zu sein, um die Kaliwerke an der Ableitung ihrer Abwässer in die Elbe zu hindern. Falls in Hamburg die Liebhaber des volleren Kaffee- und Teegeschmacks in der Mehrzahl sind, und der Magnesiumgehalt des Elbwassers noch erheblich steigt, möge man den Wünschen der Mehrheit entgegenkommen, indem man auf die bisher geübte Vermischung des Hamburger Grundwassers mit Elbwasser verzichtet und statt dessen jede der beiden Wassersorten den Wohnungen getrennt zuführt. In der verhältnismäßig armen Stadt Staß-

furt besteht eine ähnliche Einrichtung schon seit vielen Jahren.

Die zuletzt erörterten Bemerkungen Dunbars bezüglich des Seifen- und Kaffeeverbrauchs sind die einzigen in seiner Entgegnung, die meine Kritik betreffen. Ob letztere dadurch widerlegt worden ist, überlasse ich dem Urteil des Lesers; ich halte die von mir angegriffenen Schlußsätze Dunbars nach wie vor teils für unrichtig, teils mindestens für unerwiesen. [A. 30.]

## Neue Farbstoffe und Musterkarten.

Von Dr. PAUL KRAIS, Tübingen.

(Eingeg. 22./4. 1915.)

Mein letzter Bericht (Angew. Chem. 27, I, 550—552 [1914]) umfaßte die Monate März bis Juli 1914, ging also gerade bis zum Ausbruch des Krieges. Es entspricht den Verhältnissen, daß sich die inzwischen vergangenen acht Kriegsmonte August 1914 bis März 1915 auf einen verhältnismäßig kleineren Raum darstellen lassen, und es ist interessant, zu sehen, daß die Teerfarbenfabrikation sich sogleich auf den Krieg eingestellt und der Herstellung solcher Färbungen, die für das Heer in erster Linie in Betracht kommen, fast ihre ganze Betätigung für Neuheiten zugewendet hat.

### A.-G. für Anilinfabrikation.

Columbiagelb FF, Columbiaechtscharlach SG, S5B und S8B, Erika GB und G3B sind neue, direktziehende Baumwollfarbstoffe.

Schwefelbraun CLG und A conc. sind neue Schwefelfarbstoffe, ebenso Schwefelfeldgrau A zum Färben von Garnen für Zelte und Brotbeutel.

Echte Grautöne auf loser Baumwolle, graue Modetöne auf Baumwollgarn und tragechte, feldgraue und olivgrüne Nuancen auf Baumwollgarn sind drei Musterkarten mit zusammen 36 Färbungen, alle mit den Schwefelfarbstoffen der Firma hergestellt.

Guineaechtrot GA und 2BA sind neue saure Wollfarbstoffe von besonders guten Egalisierungs- und Lichtechtheitseigenschaften.

Metachromolive 2G ist ein neuer Farbstoff für Chormeichfärberei auf Wolle.

Feldgrau mit Metachromfarbstoffen in einem Bad, feldgraues Hosentuch, feldgraues Manteltuch, ferner Feldgrau im Kammzugdruck und Feldgrau auf Kammgarn und Kammgarnstoff werden auf 8 Musterkarten vorgeführt.

Unter dem Titel: „Ersatzstoffe für Militärtuche“, gibt die Firma zwei Musterkarten heraus, und zwar mit vorschrittmäßigen Färbungen auf Kammgarn und auf Kammzug für die Kette, nach den neuen Vorschriften der Militärverwaltung.

### Badische Anilin- und Sodafabrik.

Kryogenfeldgrau G und GR sind zwei neue Schwefelfarbstoffe.

Halbwollfeldgrau GR wird auf 5 verschiedenen Halbwollmaterialien vorgeführt.

Palatinchromatbraun 6 GT, Teig ist zum Einbadchromatverfahren für Wolle geeignet.

### L. Cassella & Co.

Immedialfeldgrau C, ein neuer Schwefelfarbstoff von besonders guter Lichtechtheit.

Khaki, Catechubraun und Feldgrau mit Immedialfarben hergestellt, vier Musterkarten mit vielen Färbungen auf Garn und Stück, nebst Angaben über das Wasserdichtmachen.

Feldgraues und graues Strickgarn, drei Muster mit Anthracenchromfarben gefärbt.

Anthracenblauschwarz für normalgraues Hosentuch, zwei Färbungen, ferner: Normalgraues Hosentuch mit Anthracenblauschwarz NG, nach der neuen Mustervorschrift des Kriegsministeriums hergestellt.

Feldgrau Rocktuch mit Anthracenchromfarben, ebenfalls nach der neuen Vorlage her-

<sup>18)</sup> A. a. O. S. 49 ff.