

um 24,5 D. G. verhärten (s. oben) kommt also gleichzeitig eine Zusatzverchlörung von  $24,5 \times 13 = \text{rd. } 320 \text{ mg}$  im Liter in Frage.

Der Vollständigkeit und des Vergleichs halber sei erwähnt, daß das Verhältnis der Härte (D. G.) zum Chlor (mg/l) beträgt: bei Ammoniak-sodafabrikabwässern<sup>7)</sup> 1:rd. 21, bei den Endläugen der Carnallitfabriken<sup>8)</sup> 1:rd. 13, ein Verhältnisswert, der bei gleichzeitiger Ableitung von Kieserit- und Schachtwässern auf 1:17, bis 1:20, ja sogar auf 1:30 und darüber ansteigen kann.

Die in den Chloratabwässern sonst noch sich findenden Abfallstoffe. Den letzten Mutterlaugen fehlen unter normalen Verhältnissen freies Chlor und auch Hypochlorite, Stoffe, die bei Betriebsstörungen in den Abwässern enthalten sein können. In den Abwässern finden sich ferner, je nachdem eine Tiefenkühlung stattfindet oder nicht, bald geringere, bald größere Mengen nicht auskristallisierbares Kaliumchlorat — bei 10 kg Fabrikationsverlust (s. oben) je 1 cbm Abfallauge bei einer Tageserzeugung von 10 t Chlorat und 140 cbm Abwasser sekundlich 16,2 g Calciumchlorat —, das in verschmutzten Vorflutern bald verschwindet, in reineren Vorflutern, in denen sich nicht Reduktions-, sondern Oxydationsvorgänge abspielen, aber erhalten bleibt und in diesem Fall in gesundheitlicher Beziehung der Berücksichtigung bedarf.

Bei der Darstellung des Chlorats entstehen weiter bald aus Sand, bald aus Ton oder kohlensaurem Kalk bestehende Schlämme, die im allgemeinen nicht in die Vorflut gelangen dürfen. Ihre Abscheidung hat in Absitzbehältern zu geschehen, die unter Umständen auch als Aufspeicherbehälter für die gleichmäßige Ableitung der Abwässer zur Vorflut dienen können.

Die Ableitung der Chloratabwässer zur Vorflut. Das in den Chloratabwässern enthaltene Chlorcalcium wird, einer Vorflut zugeführt, in dieser zwar verdünnt, bleibt aber im übrigen in ihr in praktisch unveränderter Weise erhalten. Für die Beseitigung der Chloratabwässer gelten deshalb im allgemeinen die gleichen Gesichtspunkte wie für die Ableitung von Salzwässern überhaupt, also für die der Kaliabwässer, der Ammoniak-sodafabrikabwässer und ähnlicher Abwässer, und gesundheitliche, fischereiliche, landwirtschaftliche und gewerbliche Fragen bedürfen dabei der Berücksichtigung. Da diese je nach dem besonderen Falle wechseln, erübrigt es sich, auf diese hier näher einzugehen. Die Forderung, die Abwässer über die 24 Stunden des Tages gleichmäßig verteilt<sup>9)</sup> einer Vorflut zu überantworten, wird aber, sofern weitere Salz mengen in einem Vorfluter überhaupt noch Platz haben, in vielen Fällen der Praxis die Hauptvoraussetzung bleiben, um das Auftreten von Mißständen, die das öffentliche Wohl berühren, mit Sicherheit vermeiden zu können.

#### Zusammenfassung:

Hinsichtlich der Beseitigung der bei der Chloratdarstellung nach dem Liebigverfahren anfallenden Abwässer bleibt zum Schluß folgendes zusammenfassend noch auszuführen:

1. Die Chloratabwässer enthalten als Hauptbestandteil bis 300 kg Chlorcalcium im Kubikmeter und daneben<sup>10)</sup> etwa 6–8–10 kg Kaliumchlorat; sie führen aus Sand, Ton, oder kohlensaurem Kalk bestehende Schlämme mit sich, sind aber unter normalen Verhältnissen frei von Hypochloriten und von freiem Chlor.

2. Die Menge der Abwässer ist eine verschiedenen große. Will man sicher gehen, so rechnet man am besten damit, daß bei einer Tageserzeugung von 10 t Kaliumchlorat 140 cbm Laugen mit 300 kg Chlorcalcium und 10 kg Kaliumchlorat im Kubikmeter anfallen.

3. Die Verarbeitung der Laugen auf Chlorcalcium ist nach Lage der Verhältnisse das beste. Ist dies im einzelnen Fall entweder gar nicht oder nur zum Teil möglich, müssen die Laugen also einem Vorfluter zugeführt werden, so ist hierbei die Beachtung der Gesichtspunkte notwendig, die bei der Beseitigung gleichartiger Abwässer, z. B. der Kaliabwässer und Ammoniak-sodafabrikabwässer Berücksichtigung zu finden haben.

4. Die der Vorflut überantworteten Abwässer müssen klar und neutral, ferner frei von freiem Chlor und Hypochloriten sein. Wenn keine besonderen Verhältnisse vorliegen, sind die täglich anfallenden Abwässer über die 24 Stunden gleichmäßig verteilt zur Ableitung zu bringen. In diesem Falle verhärten die bei einer Tageserzeugung von 10 t Kaliumchlorat anfallenden Abwässer 1 cbm/sec der Vorflut um 24,5 D. G. und bewirken eine Zusatzverchlörung von rund 320 mg und einen Kaliumchloratgehalt der Vorflut von 16,2 mg im Liter.

5. Kann an Stelle der Abwässer liefernden Chloratdarstellung jederzeit die ohne Abwasseranfall arbeitende Chlorkalkgewinnung oder die Darstellung von Salzsäure treten, so genügen zur Klärung und richtigen Ableitung der Abwässer zur Vorflut zumeist Absitz- oder Aufspeicherbehälter, die die doppelte Abwassermenge zu fassen vermögen und alsdann vorteilhaft zwei gleichgroße Abteilungen erhalten. Sonst sind die Aufspeicherräume größer zu bemessen nach den bei der Beseitigung von Kaliabwässern geltenden Grundsätzen.

<sup>7)</sup> Diese enthalten neben Chlorcalcium noch Chlornatrium.

<sup>8)</sup> In diesen Wässern findet sich als Härtebringer nicht Chlorcalcium sondern der Hauptsache nach Chlormagnesium; in den Kieserit- und Schachtwässern herrscht Chlornatrium vor.

<sup>9)</sup> Die Ableitung der Salzwässer hat im einzelnen nach Weisung der zuständigen Flußüberwachungsstelle zu geschehen und ist im besonderen der Wasserführung des Vorfluters tunlichst anzupassen.

<sup>10)</sup> Bei Anwendung einer Tiefenkühlung.

6. Die Chloratabwässer vermehren die Härte und den Chlorgehalt eines Vorflutwassers und führen diesem gewisse Chloratmengen zu. Ob dies zulässig ist oder nicht, bedarf einer Prüfung im einzelnen Fall, wobei unter Umständen gesundheitliche, landwirtschaftliche, fischereiliche und gewerbliche Fragen der Beachtung bedürfen.

[A. 164.]

## Beitrag zur Bestimmung der Chloridhärte in Wässern.

Von H. BECKURTS, Braunschweig.

Mitteilung aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule in Braunschweig.

Seitdem die Endlaugen der Chlorkaliumfabriken, die bekanntlich als Hauptbestandteil Chlormagnesium enthalten, in größeren Mengen in die Flüsse der Kaliegebiete abgelassen werden, macht sich das Bedürfnis geltend, außer der Gesamthärte und der Carbonathärte in Wässern auch diejenige Härte auf einfache Weise zu bestimmen, welche durch Chlormagnesium hervorgerufen wird.

Eine Methode zur Bestimmung des Chlormagnesiums in Wässern glaubte Pfeifer<sup>1)</sup> gefunden zu haben. Er dampfte das Wasser, dessen Gehalt an Chlorid er bestimmt hatte, nach der Neutralisation mittels Schwefelsäure ein, erhitzte den Rückstand auf 400–450° und titrierte das zurückgebliebene Chlorid. Pfeifer ging dabei von der Annahme aus, das unter diesen Umständen nur das Magnesiumchlorid, dieses aber vollständig, unter Abspaltung von Chlorwasserstoff zerlegt werde. Die in meinem Institute ausgeführten Arbeiten von Emde und Senst<sup>2)</sup> zeigten jedoch, daß diese Voraussetzungen nicht zutreffen, was auch später von Boßhardt und Burawzow<sup>3)</sup> bestätigt wurde. Außerdem wiesen Emde und Senst darauf hin, daß man aus dem Vorkommen eines Salzes in dem Trockenrückstand eines Wassers nicht ohne weiteres den Schluß ziehen dürfe, dieses Salz sei als solches in das Wasser gelangt oder in ihm vorhanden, weil es von der Art und der Konzentration der vorhandenen Salze abhängt, welche Salze sich beim Eindampfen ausscheiden.

H. Precht<sup>4)</sup> empfahl dann zur Bestimmung des Magnesiums in Flußwässern eine in der Kaliindustrie schon früher gelegentlich benutzte Methode, die darauf beruht, daß der Trockenrückstand des Wassers mit 96%igem Alkohol ausgezogen, und in dem Rückstande des Auszuges das Magnesium bestimmt wird.

Auch für diese Methode gilt der oben erwähnte generelle Einwand von Emde und Senst. So wird, wie Precht selbst so gleich bekannt gab, z. B. ein gewisser Teil<sup>5)</sup> des als Magnesiumsulfat in das Wasser gelangten Magnesiums als Chlormagnesium mit bestimmt, weil es sich beim Eindampfen mit dem stets vorhandenen Chlornatrium zu Magnesiumchlorid umsetzt. Zink und Holland<sup>6)</sup> zeigten, daß auch Calciumchlorid, das z. B. von Sodafabriken aus in das Flußwasser gelangen kann, störend wirkt, da es sich mit Magnesiumbicarbonat und Magnesiumsulfat zu Magnesiumchlorid umsetzt. Zu dem gleichen Ergebnis bezüglich des Chlorcalciums kam Schenck<sup>7)</sup>, der die Prechtsche Methode an Hand phasentheoretischer Betrachtungen prüfte.

Ferner stellte Schenck fest, daß beim Behandeln eines Calciumbicarbonat, Chlormagnesium und Magnesiumsulfat enthaltenden Flußwassers nach Precht rund 10% des Magnesiumchlorids in Magnesiumcarbonat übergeführt oder vom Alkohol nicht gelöst werden. Schenck führte diese Erscheinung auf die Bildung eines Doppelsalzes von Calcium- und Magnesiumcarbonat zurück und findet weiter, daß kein Verlust eintritt, wenn dem einzudampfenden Wasser etwas Magnesiumcarbonat zugesetzt wird.

Bei Versuchen, welche im hiesigen Laboratorium durch Herrn Dipl.-Ing. Kurt Fricke ausgeführt wurden, konnte ein derartiger Einfluß von Calciumbicarbonat nicht festgestellt werden. Allerdings wurde nicht von so hohen Calciumbicarbonatkonzentrationen ausgegangen, wie Schenck sie versuchte (375 mg CaO als Ca (HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> im Liter), sondern das Wasser enthielt nur 108 mg CaO im Liter, was der Menge des Calciumbicarbonates in praktisch vorkommenden Flußwässern entspricht.

Wenn nun auch allen diesen Versuchen zufolge die Prechtsche Methode mit den angegebenen Einschränkungen gestattet, das in einem Flußwasser vorhandene Magnesiumchlorid als solches zu bestimmen, so hat sie doch den für die Praxis schwerwiegenden Nachteil, daß sie in einer Magnesiumbestimmung endigt. Die Bestimmung der Magnesia ist aber so umständlich, daß sie bei fortlaufenden Massenuntersuchungen, wie sie bei der Flußwasserkontrolle zu erledigen sind, zum mindesten äußerst unbequem ist.

Daher ist ein von Boßhardt und Burawzow<sup>8)</sup> angegebenes Verfahren von besonderem Interesse, bei welchem der Trockenrückstand des Wassers mit einem Gemisch von gleichen Volumenteilen

<sup>1)</sup> Ztschr. f. angew. Chem. 1909, 435.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. angew. Chem. 1909, 2038.

<sup>3)</sup> Ztschr. f. angew. Chem. 1913.

<sup>4)</sup> Ztschr. f. angew. Chem. 1913, wirtschaftl. Teil, S. 151.

<sup>5)</sup> Nach Zink und Hollandt höchstens 15%.

<sup>6)</sup> Kali 1913, 185.

<sup>7)</sup> Gesundheitsingenieur.

<sup>8)</sup> Ztschr. f. angew. Chem.

Äther und absolutem Alkohol (990—100 %ig) ausgezogen, und in dem Auszuge nicht das Magnesium, sondern das Chlorid bestimmt wird.

Da dieses Verfahren auf eine einfache Titration mittels Silbernitrat ausläuft, erscheint es von vornherein für Massenbestimmungen durchaus geeignet. Im übrigen erheben sich aber auch gegen dieses Verfahren sogleich ähnliche Bedenken wie bei der Prechtschen Methode, ob denn auch wirklich nur das Chlor des Magnesiumchlorids, dieses aber auch vollständig wiedergefunden wird.

Diese Frage ist z. T. schon von Boßhardt und Burawow durch eigene Versuche beantwortet worden. Da diese Versuche aber nur 3 Salzkombinationen mit insgesamt 9 Einzelbestimmungen umfassen, schien es angebracht, an die Nachprüfung der Angaben Versuche mit anderen Salzkombinationen anzuschließen, die unter gewissen Umständen in Frage kommen können.

Während es sich nämlich für Precht und andere Autoren nur um die Frage der Bestimmung des Chlormagnesiums in Flußwässern handelte, haben Heyer<sup>9)</sup>, dann Pusch<sup>10)</sup> und Wagner<sup>11)</sup> die Löslichkeit des Chlormagnesiums in Alkohol oder in Äther-Alkohol dazu benutzt, um Chlormagnesium auch in Brunnen- und Leitungswässern nachzuweisen oder zu bestimmen.

Bis dahin hatte man diese Bestimmung in der Weise vorgenommen, daß man an Hand einer Gesamtanalyse des betreffenden Wassers das Alkali an Chlor, gebundene Kohlensäure, Schwefelsäure und Salpetersäure an Kalk und Magnesia und einen dann noch verbleibenden Überschuß von Magnesia an Chlor gebunden rechnet.

Man kann auch einfacher die Differenz (Kalk + Magnesia) minus (Sulfat + Carbonat + Nitrathärte) ermitteln. Ein Überschuß an Kalk und Magnesia muß dann als Chlorid zugegen sein. Dabei fällt allerdings die Unterscheidung zwischen Magnesium- und Calciumchlorid weg. Aber auch die Titration des alkohol-ätherlöslichen Chlorids erlaubt nicht, wie Boßhardt und Burawow sogleich festgestellt haben, zwischen Calcium und Magnesiumchlorid zu unterscheiden, weil Calciumchlorid ebenso löslich in Alkohol-Äther ist wie Magnesiumchlorid. Ferner weiß man schon lange, daß Magnesiumchlorid, welches den Erdboden passiert, sich mit dem Calciumcarbonat des Bodens zu einem großen Teile zu Calciumchlorid umsetzt. Es genügt daher in der Praxis durchaus, festzustellen, ob ein Wasser an Chlor gebundene Härte: Chloridhärte, besitzt.

Heyer hat nun (a. a. O.) in einer Probe des Leopoldshaller Leitungswassers nach der erwähnten Methode das Chlormagnesium berechnet, dann aber auch direkt bestimmt, indem er den Trockenrückstand des Wassers mittels absoluten Alkohols auszog und in diesem Auszuge Chlor, Salpetersäure, Kalk und Magnesia ermittelte. Er fand 129—130 mg im Liter, während die Berechnung 97 mg entsprechend 5,7° ergeben hätte.

Pusch<sup>12)</sup> sprach eine Reihe von Brunnenwässern aus der Gegend von Leopoldshall auf Grund der Befunde an alkohollöslichem Magnesium als mehr oder weniger stark chlormagnesiumhaltig an. Wie Lünig<sup>13)</sup> gezeigt hat, ist diese Beurteilung zweifelhafter Natur, weil keine Rücksicht auf das Vorkommen von Nitraten genommen ist, von denen doch das Magnesiumnitrat alkohollöslich ist.

Wagner<sup>14)</sup> hat die Methode von Boßhardt und Burawow (Ausziehen des Trockenrückstandes mit einem Gemisch aus gleichen Raumteilen Äther und absolutem Alkohol) zur Bestimmung des Chlormagnesiums in Brunnenwässern herangezogen. Die Ergebnisse seiner Untersuchungen von 4 nitratreien Wässern weisen eine recht gute, bei Nr. 1 sogar erstaunlich gute Übereinstimmung der direkten mit der indirekten Methode auf.

Nr.	Äther-alkohol-lösliche Härte	Gesamthärte minus (Carbonat + Sulfathärte)
1	3,88°	+ 3,88°
2	10,7°	+ 11,3°
3	15,1°	+ 14,3°
4	13,4°	+ 12,6°

Bei den von Herrn Kurt Fricke angestellten Versuchen nach Boßhardt und Burawow wurde wie folgt gearbeitet:

500 ccm der Lösung wurden in einer flachen Glas- oder Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, und der Trockenrückstand teils im gewöhnlichen Trockenschrank (durch Gas geheizt), teils im elektrischen Trockenschrank bei 110° ½ Stunde lang getrocknet und noch dem Erkaltenlassen im Exsikkator mit Alkohol-Äther unter sorgfältigem Zerreiben des Rückstandes extrahiert. Zur Extraktion wurden für jede Probe etwa 125 ccm des Alkohol-Äthergemisches gebraucht.

Nach Abdampfen der Alkohol-Äthermischung bis auf etwa 20 ccm wurde mit Wasser auf 200 ccm verdünnt und in 50 ccm der Verdünnung das Chlor titrimetrisch ermittelt oder Kalk und Magnesia in der ganzen Menge gewichtsanalytisch bestimmt. Die Versuche, über die an anderer Stelle ausführlich berichtet werden soll, ergaben:

<sup>9)</sup> Ztschr. f. angew. Chem. 1911, 145.

<sup>10)</sup> Ztschr. f. angew. Chem. 1917, 93.

<sup>11)</sup> Ztschr. f. öffentl. Chem. 1917, 211.

<sup>12)</sup> Ztschr. f. angew. Chem. 1917, 93.

<sup>13)</sup> Ztschr. f. angew. Chem. 1917, 214.

<sup>14)</sup> Ztschr. f. öffentl. Chem. 1917, 213.

1. Magnesiumchlorid allein wurde bei Mengen von 23 bis 174 l/mg durchschnittlich zu 99,0% wiedergefunden.

2. Natriumchlorid allein gab eine von den angewandten Mengen ziemlich unabhängige, gleichbleibende Menge Chlorid an das Lösungsmittel ab, durchschnittlich entsprechend 5,4 l/mg = 0,43° Härte.

3. Aus Magnesiumbicarbonat und Natriumchlorid wird nicht mehr lösliches Chlorid abgegeben, als von Natriumchlorid allein.

4. Das gleiche Ergebnis zeigt sich bei den Kombinationen Calciumhydrocarbonat-Natriumchlorid, Calciumnitrat-Natriumchlorid, Calciumsulfat-Natriumchlorid und Magnesiumnitrat-Natriumchlorid.

Weitere Versuche ließen erkennen, daß das Magnesiumchlorid durch die Titration des alkohol-ätherlöslichen Chlorids auch in solchen Mischungen wiedergefunden wird, die den natürlich vorkommenden, Kaliendlaugen enthaltenden Wässern entsprechen.

Nach diesen Ergebnissen kann die Methode von Boßhardt und Burawow als durchaus brauchbar zur Bestimmung der Chloridhärte bezeichnet werden. Sie hat vor der Prechtschen Methode nicht nur die weit größere Einfachheit und Schnelligkeit voraus, sondern auch noch den Vorzug, daß Nitrate nicht stören. Dieser Vorzug hat zwar für die Untersuchung von Flußwässern wenig Bedeutung, desto mehr aber für die Untersuchung von Brunnenwässern, in denen unter Umständen große Mengen von Nitraten vorkommen können. Störungen können lediglich bei ammonsalzhaltigen Wässern eintreten; wenigstens wurden aus einem Wasser, das 250 l/mg Chlor als Ammonchlorid enthielt, 26,4 oder 27,6 mg Ammon-Chloridchlor durch Alkohol-Äther herausgezogen.

Ferner muß bei der Beurteilung solcher Wässer, in denen nur wenig alkohol-ätherlösliches Chlorid gefunden wird, berücksichtigt werden, daß dieses bis zu einem bestimmten Teil Natriumchlorid sein kann. Und zwar beträgt dessen Menge, wie schon gesagt, durchschnittlich 5,4 l/mg entsprechend 0,43° deutsche Härte. Es empfiehlt sich daher, diesen Betrag stets als Korrektur abzuziehen. [A. 184.]

## Rundschau.

### Aufruf von Bewerbern um ein Stipendium aus der „van't Hoff-Stiftung“, zur Unterstützung von Forschern auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie.

In Zusammenhang mit den Vorschriften der „van't Hoff-Stiftung“, gegründet am 28. Juni 1913, wird folgendes zur Kenntnis der Interessenten gebracht:

Die Stiftung, welche in Amsterdam ihren Sitz hat, und deren Verwaltung bei der Königlichen Akademie der Wissenschaften beruht, hat den Zweck, jedes Jahr vor dem 1. März aus den Zinsen des Kapitals an Forscher auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie Unterstützung zu gewähren. Reflektanten haben sich vor dem oben erwähnten Datum vorangehenden 1. November anzumelden bei der Kommission, welche mit der Beurteilung der eingelaufenen Anfragen, sowie mit der Zuerteilung der Beträge, beauftragt ist.

Diese Kommission ist zurzeit folgendermaßen zusammengesetzt: A. F. Holleman, Vorsitzender; S. Hoogewerff; A. Smits; J. P. Wibaut, Schriftführer. Die Kommission hat die Befugnis, noch andere Mitglieder zur Mitbeurteilung der Anfragen zu ernennen, jedesmal für höchstens ein Jahr.

Die Namen derjenigen, welchen eine Unterstützung gewährt worden ist, werden öffentlich bekannt gemacht. Die betreffenden Personen werden gebeten, einige Exemplare ihrer betreffenden Arbeiten der Kommission zuzustellen. Sie sind übrigens völlig frei in der Wahl der Form oder des Organs, worin sie die Resultate ihrer Forschungen zu veröffentlichen wünschen, wenn nur dabei mitgeteilt wird, daß die betreffenden Untersuchungen mit Unterstützung der „van't Hoff-Stiftung“ angestellt worden sind.

Die für das Jahr 1923 verfügbaren Gelder belaufen sich auf ungefähr zwölfhundert Holl. Gulden. Bewerbungen sind, eingeschrieben per Post, mit detaillierter Angabe des Zweckes, zu welchem die Gelder, deren Betrag ausdrücklich anzugeben ist, benutzt werden sollen, und der Gründe, aus welchen die Betreffenden auf eine Unterstützung Anspruch machen, zu richten an: Het Bestuur der Koninklijke Akademie van Wetenschappen, bestemd voor de Commissie van het „van't Hoff-fonds“, Trippenhuis, Kloveniersburgwal, te Amsterdam. Die Bewerbungen müssen vor dem 1. November 1922 eingelaufen sein und in lateinischen Buchstaben geschrieben werden.

Die Kommission der „van't Hoff-Stiftung“,  
A. F. Holleman, Vorsitzender. J. P. Wibaut, Schriftführer.  
Amsterdam, Juni 1922.

## Aus Vereinen und Versammlungen.

### Verein deutscher Ingenieure.

62. Hauptversammlung, Dortmund.

Nach einer Sitzung des Vorstandsrates am Sonnabend eröffnete der Vorsitzende Geh. Baurat Prof. Dr.-Ing. Klingenberg, Berlin, am Sonntag, den 18. Juni, vormittags, im Dortmunder Stadttheater die wissenschaftlichen Verhandlungen und hielt darauf einen bemerkenswerten Vortrag über „Die Zukunft der Energiewirtschaft Deutschlands“.

Die Forderung der „Kohlenerparnis“ ist berechtigt, jedoch ist