

**Beiträge zur Kennzeichnung und analytischen
Untersuchung von Trink-, Brauch- und Abwasser**

**Inaugural-Dissertation zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Ludwig-Maximilians-Universität zu München**

vorgelegt im Januar 1940

von

WOLF OLSZEWSKI

aus Friedenthal bei Loetzen

ISBN 978-3-662-27813-0 ISBN 978-3-662-29313-3 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-662-29313-3

Berichterstatter: Professor Dr. B. Bleyer

Tag der mündlichen Prüfung: 14. März 1940

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Professor Dr. B. BLEYER durchgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht,

Herrn Professor DR. B. BLEYER

für das mir und meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse auch an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.

Vorbemerkung.

Die neuen Aufgaben der Wasserbewirtschaftung des deutschen Raumes haben es notwendig gemacht, auch die Methoden der analytischen Untersuchung des Trink- und Brauchwassers und des Abwassers sowie die Grundsätze ihrer Beurteilung einer kritischen Prüfung zu unterziehen. Dabei ergibt sich, daß die bisher angewandten Arbeitsmethoden in vieler Hinsicht nicht mehr den heute zu stellenden Anforderungen entsprechen. Einerseits liegen vielfach Verfahren vor, die an sich von falschen Voraussetzungen ausgehen und daher mit oft erheblichen Fehlern behaftet sind, andererseits zeigt eine Durchsicht des Schrifttums, daß bisweilen eine unnötige Vervielfachung der Verfahren zur Ausführung ein und derselben Bestimmung Platz gegriffen hat, so daß die Vergleichbarkeit der Ergebnisse damit in vielen Fällen ernstlich in Frage gestellt ist.

In Würdigung dieser Umstände wird in der vorliegenden Arbeit der Versuch gemacht, zunächst an Hand des Schrifttums eine kritische Prüfung und Auswahl der analytischen Methoden vorzunehmen, die nach neuzeitlichen Erkenntnissen für die Wasseruntersuchung in Frage kommen können, andererseits wird auf Grund eigener experimenteller Untersuchung und Erfahrungen eine Reihe von Arbeitsverfahren in Vorschlag gebracht, deren Brauchbarkeit für die Wasseruntersuchung nachgewiesen wurde. Gemäß ihrer Zielsetzung wurde die Gliederung der vorliegenden Arbeit ohne Rücksicht darauf, ob eigene Arbeiten oder Angaben des Schrifttums behandelt werden, grundsätzlich in der Weise vorgenommen, die dem sinngemäßen Aufbau der analytischen Arbeit entspricht und die daher geeignet ist, auch dem Praktiker direkt als Richtschnur bei der Durchführung seiner Untersuchungen zu dienen.

Wo. OLSZEWSKI

**Beiträge zur Kennzeichnung
und analytischen Untersuchung von Trink-, Brauch-
und Abwasser**

Inhaltsangabe.

	Seite
Untersuchung des Trink- und Brauchwassers mit Hinweisen auf die Untersuchung des Abwassers	1
A. Vorarbeiten und Probenahme	1
B. Mit der Probenahme zu verbindende Arbeiten	12
C. Untersuchung	18
I. Planung der in Betracht kommenden Untersuchungen für verschiedene Zwecke	18
II. Sinnesprüfung (im Laboratorium)	20
III. Chemische und physikalische Untersuchung	22
1. Spezifisches Gewicht	22
2. Trübung	22
3. Färbung	24
4. Suspendierte Stoffe und deren Glühverlust	26
5. Abdampfückstand und dessen Glühverlust	28
6. Elektrolytisches Leitvermögen	31
7. Lichtbrechung	32
8. Kolloide	34
9. Wasserstoffionen-Konzentration (p_H -Wert)	36
10. Acidität und Säureverbrauch	42
11. Gesamtkohlensäure	48
12. Bicarbonat- und gebundene Kohlensäure	49
13. Freie Kohlensäure	51
14. Zugehörige und aggressive Kohlensäure	53
15. Organisch gebundener Kohlenstoff	56
16. Gesamtstickstoff	58
17. Organisch gebundener Stickstoff	60
18. Ammoniak und Ammoniumverbindungen	61
19. Proteid- und Albuminoid-Ammoniak	63
20. Nitrit	65
21. Nitrat	67
22. Sauerstoff	71
23. Sauerstoffdefizit, Sauerstoffzehrung, biochemischer Sauerstoffbedarf	74
24. Sauerstoffverbrauch (Kaliumpermanganatverbrauch)	78
25. Ozon	81
26. Wasserstoffsuperoxyd	82
27. Freies Chlor, Hypochlorit, Chloramine	83
28. Chlorbedarf	85
29. Chlorzehrung	86
30. Chlorzahl	87
31. Chlorid	89
32. Jodid	91
33. Fluorid	92
34. Gesamtschwefel	93
35. Organisch gebundener Schwefel	93
36. Schwefelwasserstoff und Sulfid	94
37. Fäulnisfähigkeit und relative Haltbarkeit	97
38. Sulfat	99
39. Sulfit	102
40. Thiosulfat	105
41. Rhodanverbindungen	105
42. Cyanverbindungen	105
43. Phosphat	106
44. Arsenverbindungen	111
45. Kieselsäure und Silicat	113
46. Alkalien (Kalium + Natrium)	115
47. Kalium	117

	Seite
48. Natrium	118
49. Calcium	119
50. Magnesium	122
51. Härte	126
52. Aluminium	130
53. Schwermetalle	132
54. Eisen	133
55. Mangan	137
56. Zink	140
57. Chrom	143
58. Blei	144
59. Zinn	148
60. Kupfer	149
61. Nickel	151
62. Silber	151
63. Menschliche und tierische Ausscheidungen	152
64. Öl, Fett, Seife	154
65. Rohfaser, Cellulose, Lignin	155
66. Huminstoffe	156
67. Phenole	157
68. Chlorpikrin	164
D. Darstellung der Ergebnisse	164
E. Anhang zu A—D	168
I. Untersuchung des Schlammes (insbesondere des Klärschlammes)	168
II. Hilfstabellen	182
III. Verzeichnis einiger Reagenzien und Standardlösungen	190
IV. Einheitsverfahren	196
Beurteilung des Trink- und Brauchwassers auf Grund der chemischen und physikalischen Untersuchung	291
I. Allgemeines	291
II. Einzelne Bestandteile	296
1. Geruch, Geschmack und Temperatur	296
2. Trübung und Färbung	296
3. Abdampfdruckstand und Glühverbrauch	297
4. Kohlensäure und p_H -Wert	297
5. Stickstoffverbindungen	300
6. Sauerstoff	303
7. Organische Stoffe	304
8. Chlorid	306
9. Jodid	306
10. Fluorid	308
11. Schwefelverbindungen	309
12. Phosphat	310
13. Arsenverbindungen	310
14. Kieselsäure	311
15. Alkalien	312
16. Härte	312
17. Aluminium	315
18. Eisen und Mangan	315
19. Zink	316
20. Blei	316
21. Kupfer	318
22. Silber	319
23. Menschliche und tierische Ausscheidungen	320
24. Phenole	320
25. Kampfstoffe	321
Hinweise für die Beurteilung des Abwassers, des Klärschlammes und der Vorfluter auf Grund der chemischen und physikalischen Untersuchung	331
I. Allgemeines	331
II. Städtische Abwässer	334
III. Gewerbliche Abwässer	337
IV. Vorfluter	339

Untersuchung des Trink- und Brauchwassers mit Hinweisen auf die Untersuchung des Abwassers.

Von

Wo. OLSZEWSKI-Dresden.

Mit 7 Abbildungen.

A. Vorarbeiten und Probeentnahme.

I. Vorbemerkungen.

Von allergrößter Bedeutung ist die richtige Entnahme der für die Untersuchung bestimmten Wasserproben. Sie ist die Voraussetzung für eine richtige Auswertung der gefundenen Untersuchungswerte. Erstrebenswert ist, daß der Sachverständige zunächst eine genaue Besichtigung vornimmt, die notwendigen technischen Feststellungen trifft und alle sonstigen in Betracht kommenden Verhältnisse erkundet (s. unten). Wo dies durchaus nicht möglich ist, muß die Entnahme an Hand einer genauen Anweisung erfolgen, die von verschiedenen Stellen¹ herausgegeben worden ist. Die Bestimmung gelöster Gase und die bakteriologische Untersuchung (Keimzahl oder Colititer) liefert an eingesandten Proben kein einwandfreies Ergebnis.

DAMM² gibt eine Vorrichtung für die einwandfreie Entnahme von Wasserproben an, die zur Untersuchung von Keimzahl und Coliprobe an eine bakteriologische Untersuchungsstelle geschickt werden müssen und für ihren zweckmäßigen Transport in Eis zu packen sind.

Es ist zweckmäßig, im Untersuchungsbericht darauf hinzuweisen, daß sich die Befunde auf eingesandte Proben in dem Zeitpunkt der Ankunft in der Untersuchungsstelle beziehen. Bestehen Zweifel, ob die Proben sachgemäß entnommen sind, ob die Flaschen sauber waren und ob die Entnahme dem in Betracht kommenden Zweck angepaßt ist, so sieht man zweckmäßig von einer Untersuchung überhaupt ab, damit keine falsche Beurteilung erfolgt.

Eine Untersuchung, die zur Beurteilung eines Wassers oder als Grundlage für Pläne zur Aufbereitung usw. dienen soll, verliert oft ihren Wert, wenn dem Untersuchenden Zweck der Untersuchung, Orts- und Betriebsverhältnisse usw. unbekannt bleiben.

II. Vorarbeiten.

Bei der Auswahl der Probeentnahmestelle muß der Zweck der späteren Untersuchung entscheidend sein. Jede Untersuchung soll die Antwort auf eine bestimmte Frage sein oder mindestens einen Beitrag zu ihrer Beantwortung liefern.

¹ a) Fragebogen der Preußischen Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, Berlin-Dahlem; b) Bekanntmachung des Bayerischen Staatsministeriums des Innern vom 22. Oktober 1938, Bay.VOBl. 1938, Nr. 36, S. 317.

² DAMM: Eine neue Wasserprobenahme flasche für die periodische Kontrolle des Molkereigebrauchswassers. Arch. Hygiene 1933, 109, 365.

Es ist daher notwendig, durch örtliche Feststellungen sich ein Bild zu machen und einen Arbeitsplan für die Probeentnahme zu entwerfen. Die Besichtigung soll die örtlichen Zusammenhänge feststellen.

Diese Feststellungen richten sich nicht nur nach dem Zweck, den die Untersuchung verfolgt, sondern auch nach der Herkunft des Wassers (Grund-, Quell-, Fluß-, See- und Talsperrenwasser sowie Abwasser).

Generelle Feststellungen sind namentlich bei Oberflächenwässern zu machen hinsichtlich des Wasserstandes ¹ (W in m), der Wassermenge ² (Q in cbm/Sek. oder in Liter/Sek.) und der Länge des Wasserlaufes oder der Leitung (l in m). Man muß weiter die Fließzeit (t in Sek. oder in Min.) und die Geschwindigkeit (v in m/Sek., $v = \frac{l}{t}$), mit der das Wasser sich bewegt, ermitteln. Die äußere Beschaffenheit des Wassers ist ein weiteres Anzeichen, in welcher Richtung die Ermittlung an Ort und Stelle zu erfolgen hat. Vor allem gilt dies von der Farbe (s. S. 13), einer eventuellen Ölhaut (s. S. 154), der Schaumbildung (s. S. 35) sowie vom Geruch (s. S. 14), der Temperatur des Wassers im Verhältnis zur Luft, der Sichttiefe und der Reaktion (p_H -Wert, s. S. 37).

Wird das Wasser gereinigt oder sonst behandelt, so sind Proben vor und nach der Reinigung zu entnehmen. Die Proben müssen korrespondierend sein, d. h. sie müssen vom gleichen Wasser beim Durchlaufen der Anlage und durch die verschiedenen Stufen des Reinigungsvorganges stammen. Es muß somit die Zeit, die das Wasser zum Durchfließen der Reinigungsanlage oder der Wasseraufbereitungsanlage benötigt, ermittelt werden. Durch leicht nachzuweisende Zusätze zum Wasser kann kontrolliert werden, ob die Berechnung zutreffend ist. Am gebräuchlichsten ist die Erhöhung des Chloridgehaltes durch Kochsalz. Ferner kann für den Nachweis des Zusammenhanges von Wasservorkommen Fluorescien benutzt werden ³.

Nach MEINCK ⁴ kann durch eine Diffusion des Farbstoffes eine kürzere Aufenthaltszeit des (Ab-)Wassers in den einzelnen Teilen der Anlage vorgetäuscht werden. Bei Kochsalzlösungen kann durch das spez. Gewicht der Salzlösung oft keine genügende Durchmischung mit dem (Ab-)Wasser erzielt werden.

1. Trink- und Brauchwasser.

Das Wesentliche ist auf S. 5 in den Ausführungen über „Art der Entnahme“ enthalten. Für die Ortsbesichtigung hat die Preußische Landesanstalt u. a. Formulare (vgl. auch das Berichtsschema der Amtsärzte) herausgegeben. Vor der Probeentnahme sind die örtlichen Verhältnisse genau festzustellen und darüber ein Protokoll aufzunehmen. Vor allem sind etwa vorhandene Verunreinigungsmöglichkeiten wie Grubenabwässerkanäle usw. sowie die Richtung eines etwaigen Grundwasserstromes (wenn möglich) festzustellen. Namentlich bei Oberflächenwasser, Talsperren usw. muß man auch über die Größe des in Betracht kommenden, durch eine Wasser- oder Entwässerungsscheide begrenzten Niederschlagsgebietes — des Einzugsgebietes — (f in ha oder qkm) Erkundigungen einziehen. Ferner sind Aufzeichnungen zu machen über die vor der Entnahme erfolgten

¹ Vgl. Deutsche Normen DIN 4045, Januar 1937: Niedrigster, überhaupt bekannter Wasserstand NW , niedrigster Wasserstand des betrachteten Zeitraumes NW , mittlerer Wasserstand des betreffenden Zeitraumes MW , gewöhnlicher Wasserstand des betreffenden Zeitraumes GW .

² Vgl. wie vor: Kleinste überhaupt bekannte Abflußmenge NNQ , kleinste Abflußmenge des betrachteten Zeitraumes NQ ; EGGER: MQ und GQ analog MW und GW (vgl. unter ¹).

³ Arbeitserfahrungen beim Nachweis des Zusammenhanges von Wasservorkommen durch Fluoresceinfärbung. Vom Wasser 1929, 3, 22.

⁴ MEINCK: Kleine Mitt. Landesanst. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1932, 8, 4.

Niederschläge ¹, und zwar der Regenhöhe (N in mm), der Regendauer (T in Min.) und der Regenstärke (i in mm/Min., $i = \frac{N}{T}$).

Zur Messung des Standes des Wasserspiegels bedient man sich namentlich bei Brunnen der Meßpfeife oder des RANGSchen Brunnenmessers. Bei beiden Apparaten befindet sich am unteren Ende eine Pfeife. Beim Eintauchen in das Wasser wird die Luft komprimiert und durch die Pfeife herausgedrückt. Bei der Meßpfeife befindet sich außerdem eine Tafel und beim RANGSchen Brunnenmesser verschiedene Schälchen, die anzeigen sollen, wieweit ein Eintauchen in das Wasser erfolgt ist. Der Wasserstand ist möglichst vor und nach längerem Abpumpen zu messen.

2. Fluß- und Seewasser.

Die Forderung, bei Flußwasseruntersuchungen ebenfalls die Stromgeschwindigkeit bei der Probeentnahme oberhalb und unterhalb der Quelle der Verunreinigung mit in Rechnung zu ziehen, läßt sich zwar manchmal, meistens aber aus verschiedenen Gründen nicht erfüllen. Wenn der in Frage kommende verunreinigende Zufluß einigermaßen gleichmäßig dem Flusse zugeht, so ist der Fehler, welcher durch Außerachtlassung dieser Vorsicht entsteht, im allgemeinen auch unbedeutend, im anderen Falle können die Analysen aber zu falschen Schlüssen verleiten. Bei Flußuntersuchungen ist stets die Wasserführung zur Zeit der Probeentnahme bzw. der Pegelstand zu berücksichtigen und zu vermerken. Auch muß man sich über das Einzugsgebiet (s. oben) usw., die Abflußmenge, die Fließgeschwindigkeit u. a. m. klar sein.

3. Abwasser.

Abwässer sind alle Arten von Wasser, die im Sinne der Abwassertechnik abgeleitet werden ². Es kommen hierfür besonders Regenwasser, Schmutzwasser sowie Mischwasser von beiden in Betracht.

An Stelle der Ausdrücke Schleuse, Siele usw. sind schon bei der Probeentnahme die Bezeichnungen Regenwasserleitung, Schmutzwasserleitung und Mischwasserleitung anzuwenden. Ferner tritt an die Stelle Sinkkasten usw. Ablauf, und zwar je nach der Lage: Straßenablauf, Kellerablauf, Hofablauf, Gartenablauf usw.

Für die Herkunft des Abwassers sind Bezeichnungen wie Hausabwasser, Gewerbeabwasser, Industrieabwasser usw. zu gebrauchen.

Bei städtischen Abwässern sind folgende Erörterungen anzustellen:

1. über die Zahl der in Betracht kommenden Einwohner und den Wasserverbrauch je Kopf,
2. über die Art der Kanalisation (ob Schmutz- oder Mischwasserleitung, s. oben),
3. über die Länge derselben (l in m), den Leitungsquerschnitt (f in qm) und den Abflußquerschnitt (fa in qm),
4. über die Abflußmenge ³ (Q in cbm/Sek. oder in Liter/Sek.),
5. über den Wasserstand ⁴ (W in m) oder die Wassertiefe (h in m),
6. über die Abflußgeschwindigkeit (v in m/Sek.) oder die Fließzeit (t in Sek. oder in Min., $t = \frac{l}{v}$),
7. über die Durchsickerung oder schlecht durchspülte Räume (wodurch ein Anfaulen des Wassers möglich ist),

¹ Definition über die Stärke des Regens vgl. REINHOLD: Gesundh.-Ing. 1935, 58, 369.

² Deutsche Normen, DIN 4045, Januar 1937 aufgestellt von der Abwassergruppe der Fachgruppe Bauwesen und der Fachgruppe Wasserchemie des Vereins deutscher Chemiker.

³ Siehe Fußnote 2, S. 2. ⁴ Siehe Fußnote 1, S. 2.

8. über die Menge und die Beschaffenheit der zufließenden gewerblichen Abwässer.

Bei gewerblichen Abwässern muß man die jeweilige Fabrikation möglichst genau kennenlernen und sich ein Bild machen über die Abflußgeschwindigkeit (v) und die Fließzeit (t). Liegen Abwässer verschiedener Beschaffenheit vor, so sind sie zu trennen.

III. Häufigkeit der Entnahmen.

Die Untersuchung eines Wassers oder Abwassers soll entweder über seine Beschaffenheit zu einem bestimmten Zeitpunkt unterrichten oder über die Schwankungen seiner Zusammensetzung aufklären. Im ersteren Falle ist eine vollständige einmalige Analyse erwünscht, im zweiten muß die Untersuchung oft wiederholt werden. Sehr häufig¹ wird eine Reihenuntersuchung richtiger und wertvoller sein als eine einzelne, noch so genau ausgeführte Einzelbestimmung. In manchen Fällen ändert sich die Zusammensetzung des Wassers in regelmäßigen oder unregelmäßigen Zeitabständen. Es ist daher notwendig zu beobachten, ob sich das Wasser mit Tages- oder Jahreszeit, bei Abwässern und durch sie verunreinigten Oberflächenwässern auch Werktag und Sonntag stark in seiner äußeren Beschaffenheit, in seiner Menge, seiner Temperatur, seinem Bewegungszustand, auch während des Aufenthaltes in Behältern und Leitungen ändert. Hierfür müssen die Betriebszustände, also die Förderung der Pumpen, die Wasserstände, Schieberstellungen und etwaige Reparaturen festgestellt werden.

Die Häufigkeit der Wiederholung der Entnahme richtet sich besonders nach der Art des Wassers.

Trink- und Brauchwasser. Trinkwasserproben sind namentlich bei Oberflächenwässern oder bei Quell- und Grundwässern, die durch ungenügend filtriertes Oberflächenwasser zeitweilig verunreinigt sein können, bei stärkeren, längeren Regenfällen oder zur Zeit der Schneeschmelze zu entnehmen. Auch in der Zeit der sommerlichen Dürre soll eine verstärkte Probeentnahme erfolgen. Möglichst zu vermeiden sind Probeentnahmen aus stagnierenden Wässern bei Anlagen, die nur zeitweilig in Betrieb sind, wenn keine besondere Veranlassung vorliegt. Ausnahme siehe S. 6 unter d.

Flußwasser. Die Entnahme von Flußwasser richtet sich nach Höhe und Tiefe des Flußstandes und nach der Zeit der größten Verschmutzung.

Industrielle Werke und Betriebe stoßen häufig ihre Abwässer kurzzeitig, manchmal sogar in der Nacht ab. In solchen Sonderfällen empfehlen GUNDEL und SIERP², bei der Flußwasserkontrolle in einem 24-Stunden-Versuch örtliche Verschmutzungsquellen durch unangemeldete Untersuchungen hinsichtlich Menge und Beschaffenheit der Abwasserführung näher zu prüfen.

Abwasser. Für Abwässer aus größeren Ortschaften, Stadtentwässerungen, industriellen Betrieben usw., die in der Zusammensetzung häufig stark wechseln, ist die Entnahme möglichst zahlreicher Einzelproben von je 1 Liter in Abständen von 10—15 Minuten anzuraten, und zwar in der Art, daß innerhalb einer Stunde Abwasser von der Oberfläche, aus mittlerer Tiefe und nächst der Sohle geschöpft wird.

Für die stärkste Verschmutzung des städtischen Abwassers ist die Zeit von 8—10 Uhr und 18—20 Uhr anzusehen³. Es ist daher erforderlich, regelmäßig

¹ Vgl. SCHILLING: Über Entnahme und Untersuchung von Wasserproben. Gas- u. Wasserfach 1936, 79, 229.

² GUNDEL u. SIERP: Aufgaben und Ziele der Flußwasseruntersuchungen. Gesundh.-Ing. 1939, 62, 289.

³ Vgl. Gesundh.-Ing. 1929, 52, 65.

zu bestimmten Zeiten Proben zu entnehmen, um sich einen Überblick zu verschaffen. Die Entnahme von Proben von gewerblichen Abwässern richtet sich nach der Fabrikationsart und nach den Fabrikationszeiten, die sich oft an einzelnen Wochentagen ändern. Es sind hier Misch- oder korrespondierende Stichproben die Regel. (Siehe auch unter Flußwasser S. 4 und 7.)

Im Laufe eines Jahres ist die Beschaffenheit des städtischen Abwassers verschiedenen Veränderungen unterworfen, z. B. durch Witterungsverhältnisse, wechselnde Zusammensetzung der Küchenabfälle, Saisonarbeiten usw. Für die Planung einer Kläranlage ist es nötig, genau die Menge des anfallenden Abwassers zu ermitteln (hierzu dienen z. B. selbsttätig aufzeichnende Pegelinstrumente) und die Beschaffenheit des Abwassers zu den verschiedenen Zeiten kennenzulernen. Man nimmt für diese Ermittlungen zweckmäßig den Zeitraum eines Jahres an und verteilt die regelmäßigen Untersuchungen teils auf tägliche¹, teils auf wöchentliche² und teils auf monatliche³. Bei starken Niederschlägen, Schneeschmelzen, anormaler Beschaffenheit des Abwassers erstreckt sich die Probeentnahme über 24 Stunden.

IV. Art der Entnahme.

Die Art der Entnahme richtet sich nach der Entnahmestelle (Brunnen-, Quell-, Fluß-, See- oder Talsperrenwasser sowie Abwasser). Hiernach sind die Regeln und die Geräte der Probeentnahme verschieden⁴. Sie sind möglichst im Untersuchungsbericht zu schildern.

a) Entnahme aus Brunnen.

Unterliegt das aus Brunnen gewonnene Grundwasser voraussichtlich keinen großen Schwankungen in der Beschaffenheit, so wird man mit einer oder einigen Proben die Verhältnisse klären können. Die Brunnen sind vorher etwa 10 Minuten lang abzupumpen, damit das in der Saugleitung stehende und das schon länger im Brunnen befindliche Wasser entfernt wird.

Wurde vor der Entnahme zu anderen Zwecken eine größere Wassermenge abgepumpt, so kann die Zeitdauer des Abpumpens entsprechend verringert werden. Bei noch gar nicht oder längere Zeit unbenutzten Brunnen soll nur dann eine Wasserentnahme erfolgen, wenn eine gründliche Reinigung durch wiederholtes Abpumpen und Ausheben des beim Bau eingedrungene Schmutzes erfolgt ist. Unmittelbar vor der Entnahme muß ungefähr 20 Minuten lang langsam und gleichmäßig gepumpt werden. Es ist zu vermeiden, daß das abgepumpte Wasser wieder in den Brunnen zurücklaufen oder sickern kann. Man vermeide auch das Abpumpen bis zur Erschöpfung, da sonst der namentlich auf dem Boden von Kesselbrunnen befindliche Schlamm durch Aufwirbelung in die Probe gelangen kann.

Um eine einwandfreie Bestimmung der in Wasser gelösten Gase (Kohlensäure und Sauerstoff) zu gewährleisten, pumpt man am besten in einen mit dem Wasser vorher gefüllten Trichter, an dem ein Gummischlauch befestigt ist, der in eine Entnahmeflasche geführt wird (vgl. Kapitel Untersuchung auf Kohlensäure S. 52 sowie S. 48 und 95). Erfolgt die Entnahme unmittelbar aus dem geöffneten Brunnenkessel, so sind besondere Apparate zu verwenden (siehe unter VII, S. 11). Das Aufwirbeln von Schlamm oder anderen Bodenteilchen ist zu vermeiden.

¹ Zur Feststellung der ungelösten Stoffe: Die Probeentnahme erfolgt an ungeraden Tagen — am 1., 3., 5. usw. jeden Monats um 9, 9¹/₂, 10, 19, 19¹/₂, 20 Uhr und an den geraden Tagen um 8, 8¹/₂, 9, 18, 18¹/₂, 19 Uhr. Die am Vormittag entnommenen Proben können am gleichen Tage verarbeitet werden, während die am Nachmittag entnommenen Proben konserviert werden müssen.

² Die Probeentnahme erfolgt in der ersten Woche am Montag, in der zweiten Woche am Dienstag usw. Sie erstreckt sich von 8—12 und von 12—16 Uhr und dient zur Volluntersuchung.

³ Sie erstreckt sich über 24 Stunden und wird in 4 Abschnitte zerlegt.

⁴ Siehe auch Einheitsverfahren der Fachgruppe für Wasserchemie. Berlin: Verlag Chemie 1936.

b) Entnahme aus Bohr- und Schürflöchern.

Aus Bohrlöchern ist das Wasser mittels einer Handpumpe zu entnehmen und, wie bereits oben ausgeführt, mittels eines Trichters und eines daran befestigten, bis auf den Boden der Probeflasche reichenden Gummischlauches so aufzufüllen, daß es möglichst wenig mit Luft in Berührung kommt. Das Wasser darf im Bohrloche nicht längere Zeit gestanden haben, auch muß die obere Öffnung des Bohrloches verschlossen gewesen sein. Bei Schürfgräben legt man ein 1 m langes Tonrohr derartig an das obere Ende des Grabens, daß wenigstens ein Teil des aus dem Erdboden austretenden Wassers durch das Rohr abfließen muß. Aus Schürflöchern können Proben durch Eintauchen der schräg gehaltenen Flaschen entnommen werden.

c) Entnahme aus Quellen.

Bei Quellwässern sind gewöhnlich Einzelproben aus der Austrittsstelle oder der Fassung zu entnehmen. Auf der Oberfläche schwimmende feste Stoffe oder aufgewühlter Schlamm dürfen nicht mitentnommen werden. Ein höheres Anstauen oder ein Absinken des Wasserspiegels ist zu vermeiden.

Tritt die Quelle am Boden einer Wasseransammlung aus, so muß man entweder versuchen, das darüberstehende Wasser abzulassen, oder man muß die Probe aus der Tiefe (mit Abschlagapparat, S. 11) entnehmen. Zweckmäßig soll das Wasser erst nach sorgfältiger Reinigung des Quellschachtes entnommen werden, Wasser aus ungefaßten Quellen erst dann, wenn die Quelle mindestens einen Tag vorher so gereinigt und vorgerichtet worden ist, daß die Flaschen möglichst nahe am Ursprung und unter möglicher Vermeidung des Eindringens von Erde, Schlamm, Pflanzen usw. gefüllt werden können. Häufig muß man zu diesem Zweck mit Hilfe sterilisierter metallener Rinnen oder Rohre dem Wasser etwas tiefer nachschürfen¹.

d) Entnahme aus Druckleitungen.

Am einfachsten gestaltet sich die Probeentnahme aus Zapfhähnen der Wasserleitungen. Man wähle möglichst solche Hähne, die viel benutzt werden und, falls kein besonderer Grund hierfür vorliegt, nicht an Endsträngen liegen. Ein ruckartiges Öffnen der Zapfhähne ist zu vermeiden; das Wasser muß eine Zeitlang ablaufen, ehe es in die Flaschen gefüllt wird. Die Dauer ist so zu bemessen, daß sicher kein Wasser zur Untersuchung gelangt, das im Hausnetz oder Anschlußrohr stagniert hat. Eine Ausnahme hiervon ist nur zu machen, wenn man auf aus der Leitung in Lösung gegangene Metalle, besonders Blei, fahndet. Man wählt dann im Gegenteil am besten das Wasser, das längere Zeit (bis 12 Stunden, am besten über Nacht) in der Leitung gestanden hat, und sammelt die ausfließenden ersten Anteile für sich (vgl. S. 148). Die Aufenthaltszeit im Rohr ist festzustellen und zu vermerken.

Grundsätzlich entnimmt man die Probe mittels eines am Zapfhahn befestigten Gummischlauches, der bis auf den Boden der Flasche geführt ist. Man läßt einige Zeit überlaufen und setzt dann den Glasstöpsel unter Vermeidung von Luftblasenbildung ein.

Bei Werken, namentlich bei denen, die Oberflächenwasser aufbereiten, ist es häufig notwendig, nicht nur das Rohwasser vor dem Filtrieren und das Reinwasser aus einem Zapfhahn der Wasserleitung zu entnehmen, sondern auch das Rohwasser aus dem Saugrohr (s. unter f), das Filtrat jedes einzelnen Filters usw.

¹ PFAHL: Bedeutung einer sachgemäßen Probeentnahme bei der Wasseruntersuchung. Z. 1928, 55, 68.

e) Entnahme aus Behältern.

Möglichst ist die Entnahme aus Zapfhähnen, die mit einem in den Behälter ragenden Rohr verbunden sind, anzustreben. Wenn dies nicht zugänglich ist, muß mit Apparaten (s. unter VII, S. 11) die Probe entnommen werden. Es ist darauf hinzuweisen, daß in den Behältern die Möglichkeit einer ungleichmäßigen Schichtung besteht.

f) Entnahme aus Heber- und Saugleitungen.

Bei Heber- oder Saugleitungen saugt man, wenn Druckwasser zur Verfügung steht, mittels einer Wasserstrahlpumpe Wasser aus der Heberleitung durch ein zylinderförmiges, mit Dreiwegehähnen versehenes Glasgefäß an. Durch entsprechende Umstellung wird das Wasser in die Probeflasche entleert. Fehlt Druckwasser, so läßt man ein Gefäß, das mit der Heberleitung verbunden ist, volllaufen und kann nach Umstellung der beiden Dreiwegehähne das Wasser in die Probeflasche abfüllen.

g) Entnahme aus Seen und Talsperren.

Bei der Entnahme ist die Annäherung an den Grund oder an die Oberfläche zu vermeiden. Es kann eine Entnahme aus 0,5 m Tiefe sowie eine solche aus anderen Tiefen in Frage kommen, und zwar entnimmt man die Proben mit Apparaten (s. unter VII, S. 11). Sind seichte und tiefe Stellen vorhanden, so sind verschiedene Proben zu nehmen. Besteht der Verdacht einer Verunreinigung, so sind oberhalb und unterhalb dieser verunreinigten Stelle Proben zu holen. Wird der Talsperre Trinkwasser entnommen, so nimmt man die Proben am besten aus dem Entnahmerohr.

h) Entnahme aus Wasserläufen.

GUNDEL und STERP¹ empfehlen die fließende Welle auf ihrem Gang durch das Flußbett ständig, möglichst von der Quelle bis zur Mündung während einer Fahrt zu verfolgen und dabei den Abwasserzuläufen besondere Aufmerksamkeit zu schenken. Das Gleiche soll auf sämtliche Nebenflüsse ausgedehnt werden. Da aber Ausscheidungen und Umsetzungen aller Art in den seichteren Teilen des Flusses erfolgen, sind zur Feststellung der durchschnittlichen Zusammensetzung in einem bestimmten Fließquerschnitt bei größeren Wasserläufen (Flüsse, Ströme) Einzelproben nicht nur im Stromstrich, sondern auch an beiden Ufern und unter Umständen auch in verschiedenen Tiefen zu entnehmen und Durchschnittswerte zu bilden. Kommt es dagegen mehr auf die Ermittlung von Höchstwerten der Verunreinigung eines Wasserlaufes an, so sind Proben an verschiedenen Stellen zur Einzelbeurteilung zweckmäßiger. Auch bei Wässern mit geringer Bewegung, denen salzhaltiges, spezifisch schwereres Wasser zuläuft, wird man an den seichten und am Grunde der tiefen Stellen Proben nehmen. Bei Flüssen mit sehr starker Strömung muß man sich der an festen Stangen angebrachten Entnahmeapparate bedienen. Bei der Entnahme von schlammführenden Wässern ist außerdem auf möglichst genaue Erfassung der ungelösten, absetzbaren Stoffe zu achten.

i) Entnahme von Abwässern.

Findet die Probeentnahme in einem Abwasserkanal statt, so ist die Verteilung der ungelösten Stoffe um so ungleichmäßiger, je langsamer das Wasser fließt. Es ist daher die Probe an einer Stelle mit verstärkter Wasserbewegung

¹ Siehe Fußnote 7, S. 12.

zu nehmen, z. B. Abstürze in ein tieferes Gerinne. Sonst ist durch kräftiges Umrühren eine gleichmäßige Durchmischung zu bewirken. Bei der Entnahme aus Klärbecken usw. wählt man einen unter Berücksichtigung des Zweckes und der örtlichen Verhältnisse günstigen Punkt und führt die Probeentnahme stets an dieser Stelle aus, um zu vergleichenden Ergebnissen zu kommen¹.

Das Schöpfen der Proben muß zweckmäßig in Fließrichtung erfolgen.

Die Einzelproben werden in einem vorher aufgestellten Behälter zu einer Stunden-, einer Mehrstunden- (während der Hauptanfallzeit) oder zu einer Tages- (bzw. Nacht-) Durchschnittsprobe unter beständigem Umrühren vereinigt. Bei fäulnisfähigen Abwässern² soll die Dauer dieser Entnahme wegen der Zersetzlichkeit nicht über 6 Stunden ausgedehnt werden.

V. Die zu entnehmende Wassermenge.

Die Menge richtet sich nach dem Umfange der jeweils auszuführenden Untersuchung.

Für die chemische Wasseruntersuchung werden z. B. von der Preuß. Landesanstalt³ 2 Liter für erforderlich gehalten (nach der Bay. Verordnung³ 3 Flaschen je $\frac{3}{4}$ Liter). Ist eine eingehende Untersuchung z. B. für die Errichtung einer Wasserleitung notwendig, so müssen laut Bay. Verordnung 6—10 Liter eingesandt werden. Im allgemeinen kommt man bei Entnahmen durch einen Sachverständigen und genaue Einhaltung entsprechender Untersuchungsmethoden mit 1 Liter aus. Sollen mehrere Feinbestimmungen ausgeführt werden, sind 3 Liter erforderlich (zweckmäßig 2mal $1\frac{1}{2}$ Liter oder 3mal 1 Liter). Bei ganz weichen Wässern werden je nach der Untersuchung 3—5 Liter benötigt. Für die Bestimmung von gelösten Gasen, soweit sie nicht an Ort und Stelle ausgeführt werden können, von Schwermetallen, der kalkangreifenden Kohlensäure, von Phenolen usw., sind besondere Proben in entsprechend vorbereiteten Flaschen zu entnehmen (s. unter VI).

Als zu untersuchende Wassermenge ist für die einzelnen Bestimmungen durchschnittlich 100 ccm angegeben. Bei den maßanalytischen Verfahren kann man eine Herabsetzung des Untersuchungsquantums nur durch Verwendung sehr schwacher Normallösungen erreichen, wodurch die Genauigkeit der Bestimmungen oft etwas leidet. Bei colorimetrischen Bestimmungen läßt sich unter Verwendung von Reagierzylindern mit flachem Boden, die bei je 5 bis zu 25 ccm eine Marke tragen, die in Arbeit zu nehmende Wassermenge bei den einzelnen Verfahren herabsetzen.

Man kann dann mit 500 ccm, bei weichen Wässern mit 1 Liter auskommen. CZENSNY⁴ kommt unter Verwendung seiner vereinfachten Verfahren mit 400 ccm aus.

Eine weitere Bereicherung hat die Wasseranalyse durch die Stufenphotometrie erlangt. URBACH⁵ hat die erste zusammenhängende Monographie bearbeitet.

Die normale Trink- oder Brauchwasserprobeentnahme setzt sich mengenmäßig aus folgenden Einzelproben zusammen:

1. Glasstöpselflasche von 1000—1500 ccm Inhalt für die Gesamtuntersuchung.
2. Glasstöpselflasche von 125 ccm Fassungsvermögen für die Sauerstoffbestimmung mit Ätznatronzusatz.
3. Die gleiche Flasche für die Sauerstoffzehrung ohne Zusatz.
4. Glas- oder Korkstöpselflasche von 500 ccm Inhalt für den Marmorversuch nach HEYER, die mit 5 g gepulvertem und mit destilliertem Wasser gut ausgewaschenem Marmor beschickt wurde.

¹ Vgl. Gesundh.-Ing. 1929, 52, 66.

² Fäulnisfähige gewerbliche Abwässer sind diejenigen aus Schlachthöfen, Abdeckereien und Gerbereien. Fäulnis- und gärungsfähige gewerbliche Abwässer sind solche aus Zuckerfabriken, Stärkefabriken usw.

³ Siehe Fußnote 1 a, S. 1.

⁴ CZENSNY: Die zweckmäßige Ausgestaltung der qualitativen Wasseranalyse zur Beurteilung fischereilicher Belange. Zeitschr. Fischerei 1932, 30, 647. — Ein vereinfachtes Stufencolorimeter für Wasseruntersuchung. Vom Wasser 1932, 6, 155.

⁵ URBACH: Die stufenphotometrische Trinkwasseranalyse. Wien u. Leipzig: E. Haim 1937.

5. Eventuell kommt noch eine Probeflasche für Phenolbestimmung und eine Flasche für die Schwefelwasserstoffbestimmung (s. unter Abwasserprobeentnahme) und für die Untersuchung auf Schwermetalle mit Säure beschickte Flaschen in Frage (vgl. S. 10). Für eine gewöhnliche Abwasseruntersuchung reichen gewöhnlich 2 Liter aus¹. Für eine eingehende Untersuchung sind etwa 5 Liter erforderlich.

Die vollständige Abwasserprobeentnahme setzt sich mengenmäßig aus folgenden Einzelproben zusammen².

1. Glasstöpselflasche von 1000–2000 ccm Fassungsvermögen für die Gesamtuntersuchung.
2. Glasstöpselflasche von 125 ccm Fassungsvermögen für die Sauerstoffbestimmung mit Ätznatronzusatz.
3. Die gleiche Flasche für die Sauerstoffzehrung ohne Zusatz.
4. Glasstöpselflasche von 250—1000 ccm Inhalt für die Phenolbestimmung mit Ätznatronzusatz (etwa 3 g/Liter).
5. Eine inhaltlich geeichte Glasstöpselflasche von 250 ccm Inhalt mit Cadmiumacetatzusatz für die Schwefelwasserstoffbestimmung.
6. Zwei Glasstöpselflaschen von je 50 ccm Fassungsvermögen für die Faulprobe im filtrierten und im unfiltrierten Abwasser.
7. Eventuell Glasstöpselflasche von 150 ccm Inhalt für die Bestimmung der relativen Haltbarkeit.
8. Eventuell weitere Glasstöpselflaschen verschiedenen Inhaltes für besonders zu konservierende oder zu sterilisierende Proben.

VI. Probeentnahmegefäße und ihre Behandlung.

Nach der Bay. Verordnung³ dürfen Steinkrüge, Weinflaschen, Bierflaschen, Mineralwasserflaschen usw. zur Entnahme nicht benutzt werden. Es sind vollkommen reine Flaschen aus hellem Glas zu verwenden, die vor der Einfüllung mit Sand und etwa bis zu $\frac{1}{3}$ mit Wasser gefüllt mehrere Minuten lang geschüttelt werden. Sie müssen so lange ausgewaschen werden, bis sie vollkommen klar sind, dann ist 3mal mit dem zu prüfenden Wasser auszuspülen und mehrmals vollständig zu füllen und zu entleeren, bis die eigentliche Probe entnommen wird.

Die Korke sind in einem reinen, sonst nicht oder nur sehr wenig benutzten Gefäß längere Zeit auszukochen und mit dem zu untersuchenden Wasser sorgfältig zu reinigen. Die Preuß. Landesanstalt³ empfiehlt den Verschluß mit Glasstopfen. Sonst sind neue, mindestens 3mal mit Wasser abgespülte Korke zu nehmen. Während die Preuß. Landesanstalt² eine Versiegelung der Flaschen allgemein ablehnt, sieht die Bay. Verordnung² ein Zubinden mit Pergamentpapier und, wenn erforderlich, eine Versiegelung vor. Außerdem ist das Grundstück oder die Lage der Entnahmestelle ausreichend anzugeben.

Werden die Proben von dem Sachverständigen selbst entnommen, so sind möglichst Flaschen mit eingeschlifften Glasstopfen und eventuell mattierten Schilde für die Aufschrift zu benutzen. Die Flaschen dürfen kein Alkali abgeben. Sie sind mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat, zumindest aber mit starker Salzsäure zu reinigen, sodann gehörig mit reinem Wasser und zuletzt mit destilliertem Wasser auszuspülen, nach Möglichkeit auch auszudämpfen.

Sind sehr genaue Bestimmungen erforderlich, so ist, namentlich bei weichen Wässern, die Löslichkeit des Glases mit zu berücksichtigen⁴.

Für den Transport sind die Flaschen in verschließbare Kästen mit Ausfüllung der leeren Zwischenräume durch Holzwolle zu verpacken. Besonders vorteilhaft sind $1\frac{1}{2}$ Liter fassende viereckige Flaschen, die ohne Zwischenraum in Kästen eingesetzt werden können. Für die Sauerstoffbestimmung sind Flaschen von 125–150 oder 250 ccm Fassungsvermögen mit auf 0,1 ccm genauer Inhaltsangabe, die möglichst auf der Flasche eingätzt sein soll, zu verwenden (s. S. 15 und 72).

Für die Untersuchung auf Schwermetalle sind besondere Flaschen sorgfältig mit reiner (eisenfreier) Salzsäure sowie mit metallfreiem destilliertem Wasser auszuspülen. Für die Eisenbestimmung empfehlen GUNDEL und SIERP⁵ zwei je 125–150 ccm fassende Flaschen,

¹ Gesundh.-Ing. 1929, 52, 65.

² NOLTE: Entwurf der Vorschläge für Deutsche Einheitsverfahren für die Abwasseruntersuchung, 1934.

³ Siehe Fußnote 1, S. 1.

⁴ Nach HÖPPLER: Untersuchung über den lösenden Einfluß von Wasser und chemischen Agenzien auf Glas- und Porzellengefäße. Ing.-Ztg. 1922, 14, 381. Ref. Wasser und Abwasser 1922, 17, 191 — lösen sich beim Eindampfen von 1 Liter destilliertem Wasser in Thüringer Gerätglas 14 mg. Eine geringere Löslichkeit zeigt Jenaer Glas.

⁵ Siehe Fußnote 7, S. 12.

die mit 3—5 ccm konzentrierter Salzsäure beschickt sind, zur Fällung mit filtriertem und unfiltriertem Wasser. Für die Manganbestimmung nimmt man die gleiche Flasche, in die 1—2 ccm N-Schwefelsäure gegeben wurde, für die Blei- und Kupferbestimmung 250- bis 1000-ccm-Flaschen, die mit 1—4 ccm Essigsäure zu versetzen sind.

Die so beschickten Flaschen sind zweckmäßig als „vorbereitete Flaschen“ zu bezeichnen.

VII. Entnahmeapparate.

Es ist unmöglich, sämtliche vorgeschlagenen Entnahmeapparate, die nur für bestimmte Zwecke von den verschiedensten Autoren angegeben worden sind, auch nur dem Namen nach zu erwähnen.

Bei flachen Wasserhöhen hat sich eine abnehmbare, am Spazierstock angebrachte Klammer ¹ bewährt, in die der Hals der Flasche eingeklemmt wird.

Meist soll beim Wasserschöpfen der Einfluß der Atmosphäre auf das Wasser ausgeschaltet werden. In der Limnologie (Binnengewässerkunde) sind vor allem das neue Modell von KUTTNER und der Schöpfer von FRIEDINGER im Gebrauch. H. MÜLLER ² setzt unter Benutzung einer kleinen Saugpumpe die Probeflasche in ein größeres Sauggefäß. Die Aufwirbelung von Schlamm bei Verwendung großer Schöpfapparate vermeidet OHLE ³, indem er an dem Halteseil einen Selbstauslöser befestigt. GEHLE ⁴ empfiehlt für die Entnahme von Wässern und Abwässern einen automatischen Probeentnehmer. KEPPNER ⁵ hat für Abwässer einen Sackschöpfer konstruiert.

An einer Stange mit einem festen runden Rahmen wird der aus wasserdichtem Tuch hergestellte auswechselbare Sack befestigt. Beim Einbringen wird der Sack zusammengefaltet, bei einer Drehung öffnet sich der Sack und beim Herausnehmen schließt er sich wieder. Zum Schutze des Tuches (Klepperbatist) ist ein Garnnetz vorgesehen.

Man kann auch selbsttätige Schöpfvorrichtungen (SIERP ⁶ empfiehlt eine Röhrenapparatur ⁷) verwenden.

1. Entnahme aus einer bestimmten Tiefe.

a) Für die bakteriologische Untersuchung.

Die hierfür meist benutzten Apparate sind von SPITTA ⁸ beschrieben. Einen weiteren sterilisierbaren praktischen Apparat hat STÖSZNER ⁹ konstruiert, bei dem bei Erreichen einer gewissen Tiefe die Flaschenöffnung durch einen Schwimmer erfolgt.

b) Für die chemische Untersuchung.

Die einfachste Ausführung gibt die Bay. Verordnung ¹⁰ an. Nach ihr wird an dem Verschluskkorken der Entnahmeflasche ein entsprechend langer Draht befestigt. Ist die mit einem gereinigten Gegenstand beschwerte Flasche in die gewünschte Tiefe herabgelassen ¹¹, so entfernt man den Korken durch Zug am Draht.

¹ Nach PRÜTZ. Hersteller: Fa. O. Otto, Feinmechanische Werkstätten, Hildesheim.

² H. MÜLLER: Limnologische Feldmethoden. Int. Rev. Ges. Hydrob. 1933, 28, 351.

³ OHLE: Eine Selbstauslösevorrichtung zur Entnahme von bodennahen Wasserproben in Seen. Arch. Hydrob. 1931, 23, 690—693.

⁴ GEHLE: Ein automatischer Probeentnehmer. Chem. Fabrik 1931, 159.

⁵ KEPPNER: Die Abwasserprobe mit dem Sackschöpfer. Gesundh.-Ing. 1934, 57, 216.

⁶ SIERP: Vgl. Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. VIII/1, S. 311. Berlin: Julius Springer 1939.

⁷ Hersteller: Fa. W. Feddeler, Essen. ⁸ Siehe Fußnote 8, S. 86.

⁹ STÖSZNER: Ein neuer Apparat zur Probeentnahme für bakteriologische Untersuchungen. Zentralbl. Bakteriöl. I 1932, 125, 250.

¹⁰ Siehe Fußnote 1 b, S. 1.

¹¹ Ein Aufwirbeln von Schlamm oder Bodenteilchen ist zu vermeiden.

WHITAKER¹ verschließt eine in einem Entnahmegerüst befestigte Flasche mit Pergamentpapier. Sobald das an einem Seil heruntergelassene Gerät die gewünschte Tiefe erreicht hat, wird die Flasche mit einem durch ein Fallgewicht beschwerten Messer unter Durchstoßung des Papiers geöffnet.

Nach SCHILLING² setzt man auf die in einem beschwerten Haltegestell befestigte Entnahmeflasche einen doppelt durchbohrten Korken, durch dessen eine Öffnung ein Rohr bis auf den Boden der Flasche geht, während durch die andere ein ganz kurzes Röhrchen zum Entweichen der Luft geführt ist. Auf dieses kurze Rohr wird ein Gummischlauch geschoben, der durch ein angehängtes Gewicht abgeknickt ist und erst nach Erreichen der richtigen Tiefe durch eine Schnur angehoben und gangbar gemacht wird. Auf gleiche Weise können Sauerstoffflaschen usw. neu gefüllt werden.

Sehr praktisch ist das Füllrohr nach MERKEL³, bei dem Luft (c) und Wasser (a) aus verschiedenen Öffnungen aus- bzw. eintreten können (s. Abb. 1). Über das Füllrohr (s. Abb. 2) stülpt man eine dünnwandige Glaskappe (b) und zerdrückt diese durch ein Fallgewicht, das bei Erreichen der gewünschten Tiefe auf einen Halter (c) auftrifft. Eine ähnliche Apparatur kann man auch bei Entnahme aus Bohrlöchern anwenden, wenn man zur Füllung lange zylindrische Gefäße in entsprechenden Haltern nimmt⁴.

Um eine genaue Bestimmung der gelösten Gase, vor allem von Sauerstoff, ausführen zu können, schaltet man eine Probeflasche mit einer zweiten größeren Flasche derartig zusammen, daß beim Untertauchen die aus der Probeflasche austretende Luft durch die zweite Flasche entweichen muß. Die zweite Flasche füllt sich dann durch die Probeflasche, so daß diese mehrmals durchgespült wird⁵.

Es sind Apparate konstruiert worden, bei denen die auf diese Art zu nehmende Wasserprobe zugleich mit der bakteriologischen Probe entnommen werden kann. Die ersten derartigen Apparate wurden von SPITTA und IMHOFF⁶ angegeben⁷.

Einen ähnlichen Apparat hat unter anderem OLSZEWSKI⁸ empfohlen. Durch ein Fallgewicht werden ein Kippthermometer und Sperrklinken ausgelöst, wodurch die Öffnungen frei werden. Die Füllung wird durch das Vermeiden von Hähnen beschleunigt⁴.

Der Vorteil dieser Apparate beruht in der gleichzeitigen Entnahme der Proben, der Nachteil in der Schwere der Apparatur. Vom Boot aus erfolgt die Entnahme mit einer Drahtseilwinde.



Abb. 1.

Abb. 2.

¹ WHITAKER: Silt-Sampling apparatus used on the Missouri river (Vorrichtung zur Entnahme von Schlammproben, die bei Untersuchungen des Missouristromes verwendet wurden). Engin. News-Rec. 1932, 108, 395. Ref. Wasser und Abwasser 1932, 30, 150.

² Siehe Fußnote 1, S. 4.

³ MERKEL: Zur Probeentnahme für die Sauerstoffbestimmung in Gewässern. Chem.-Ztg. 1930, 54, 214.

⁴ Hersteller: Fa. Hugo Keyl, Dresden A 1. ⁵ Siehe Fußnote 1, S. 4.

⁶ SPITTA u. IMHOFF: Apparate zur Entnahme von Wasserproben. Mitt. Prüf.-Anst. Wasserversorgg. 1906, 6, 84.

⁷ Hersteller: Fa. Bergmann u. Altmann, Berlin NW 7, Luisenstr.

⁸ OLSZEWSKI: Wasserentnahmeapparate nach OLSZEWSKI-KEYL. Chem.-Ztg. 1929, 73, 149.

2. Entnahme von Schlammproben.

Auch hier ist es nicht möglich, alle Apparate einzeln zu erwähnen.

Man kann unter anderem ein aus Aluminium oder einem anderen Metall hergestelltes U-Rohr benutzen, dessen einer Schenkel durch aufsteckbare Röhren entsprechend der Schlammtiefe verlängert werden kann. Die Öffnung des anderen Schenkels wird durch einen Holzstopfen, an dem eine Schnur befestigt ist, geschlossen und an der untersten Beugungsstelle des Rohres befindet sich eine durch eine aufschraubbare Kapsel zu verschließende Öffnung. Beim Eintauchen bleiben die Öffnungen des U-Rohres¹ geschlossen. Ist der Apparat in die erforderliche Tiefe eingetaucht, so entfernt man durch Ziehen den Holzstopfen. Der Schlamm steigt in dem verlängerten Schenkel bis zur Höhe des Schlammspiegels. Beim Herausziehen des Apparates fließt wohl etwas Schlamm heraus, aber es bleibt doch noch eine genügende Menge darin zurück, die durch Aufschrauben der Kapsel an der unteren Beugung abfließen kann.

WHITAKER² nimmt zur Entnahme von Grundschlammproben einen Hohlzylinder, durch dessen Mitte ein am Boden befestigter und an seinem anderen Ende mit einer Öse versehener Stab geführt ist, an den die Wurfleine geknüpft wird. Dieser Zylinder wird wie eine Drethebe am Grund entlanggezogen.

Zur Entnahme von Schlammproben aus verschiedenen Tiefen dient der Apparat nach BLUNK³. Er besteht aus einem Metallzylinder, dessen Böden als doppelte Stempel ausgebildet sind. In der gewünschten Tiefe wird der Stempel zur Einfüllung der Probe nach oben gezogen.

Der von FRIES⁴ konstruierte Apparat besteht aus einem unten beschwerten Metallzylinder, der mit Hilfe eines zweiten Zylinders, in den durch ein Rohrsystem ein Druckmittel (Leitungswasser) eingelassen wird, geöffnet und geschlossen werden kann.

B. Mit der Probenahme zu verbindende Arbeiten.

I. Ambulante chemische Untersuchung.

1. Wasser.

Es ist von manchen Seiten angestrebt worden, die Analysen soweit wie möglich an Ort und Stelle zu machen⁵. Namentlich auch die auf dem limnologischen Gebiet tätigen Chemiker haben gut geeignete abgekürzte Analysenverfahren erdacht⁶. Die Analyse an Ort und Stelle kostet aber sehr viel Zeit, ist oft wegen der beschränkten Verhältnisse, unter denen man zu arbeiten gezwungen ist, ungenau und auch oft zu auffällig (z. B. bei der Untersuchung von Abwasserauslässen aus Fabriken usw.). Eine große Gepäckersparnis tritt meist auch nicht ein. Bei größeren zusammenhängenden Exkursionsfahrten kann dagegen eine Untersuchung an Ort und Stelle, in Zwischenpausen oder auf der Fahrt angebracht sein.

GUNDEL und SIERP⁷ empfehlen die Mitnahme eines „fliegenden Laboratoriums“ für die Messung der Temperatur von Wasser und Luft, zur Bestimmung der Durchsichtigkeit und der Sichttiefe, zur Herstellung von Filterblättern nach SIERP (s. S. 27), für die mengen-

¹ A simple device for Sampling sludge. (Ein einfacher Entnahmeapparat für Schlammproben.) Sewage Works J. 1934, **6**, 803—804. Ref. Wasser u. Abwasser 1935, **33**, 256.

² Siehe Fußnote 1, S. 11.

³ BLUNK: Gesundh.-Ing. 1925, **48**, 41. — Vgl. auch Kleine Mitt. Landesanst. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1930, **6**, 54. — Hersteller: Fa. W. Feddeler, Essen.

⁴ FRIES: Gesundh.-Ing. 1927, **50**, 795. — Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1930, **6**, 54. — Hersteller: Fa. Oswald Schulze, Gladbeck i. Westf.

⁵ Vgl. SPLITTGERBER u. NOLTE: Untersuchung des Wassers in ABDERHALDENS Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Berlin: Urban & Schwarzenberg 1931.

⁶ R. CZENSNY: a) Die zu den wichtigsten chemischen Untersuchungen der Wasseruntersuchung benötigten Geräte und Chemikalien. Neudamm: Neumann 1926. — b) Die zweckmäßige Ausgestaltung der qualitativen Wasseranalyse zur Beurteilung fischereilicher Belange. Zeitschr. Fischerei 1932, **30**, 647. — c) Ein vereinfachtes Stufenkolorimeter für die Wasseruntersuchung. Vom Wasser 1932, **6**, 155.

⁷ GUNDEL u. SIERP: Die Aufgaben und Ziele der Flußuntersuchungen. Gesundh.-Ing. 1939, **62**, 289.

mäßige Entnahme von Plankton und die qualitative Planktonprüfung, für die Bestimmung des p_H -Wertes, der freien Kohlensäure und der Gesamthärte sowie für das Ansetzen der Platten für die Keimzählung.

Oft können kurze orientierende Vorbemerkungen Hinweise ergeben, wie die Ortsbesichtigung weiterzugestalten ist und wie eine sachgemäße Probeentnahme zu erfolgen hat.

KLUT¹ hebt aber mit Recht hervor, daß die Ergebnisse derartiger Untersuchungen an Ort und Stelle später im Laboratorium möglichst nachzuprüfen sind. Proben, bei denen am Ort der Entnahme gekocht werden muß, sind tunlichst zu vermeiden. Nach den Untersuchungen von KLUT¹ kann z. B. die Bestimmung des Kaliumpermanganatverbrauches ohne Konservierung bei Trinkwässern sowie bei durch organische Stoffe nicht allzu stark verunreinigten Oberflächenwässern später im Laboratorium noch gut ausgeführt werden.

Für die Untersuchung an Ort und Stelle gibt KLUT¹ nachstehende Reihenfolge an:

1. Bestimmung der Temperatur (s. S. 16),
2. Bestimmung der Klarheit und Durchsichtigkeit,
3. Bestimmung der Farbe (auch Nachweis der organischen Stoffe),
4. Nachweis organischer kolloidaler Verunreinigungen,
5. Bestimmung des Geruches (und Geschmackes),
6. Bestimmung von Nitrit, Nitrat und Ammoniumverbindungen,
7. Bestimmung von Eisen,
8. Prüfung der Reaktion,
9. Ermittlung des p_H -Wertes,
10. Bestimmung der Kohlensäure,
11. Bestimmung des gelösten Sauerstoffes,
12. Bestimmung des Säurebindungsvermögens (Carbonathärte).

In gewissen Fällen kann auch die Prüfung auf Blei und Mangan, der Nachweis von Entkeimungsmitteln (freiem Chlor, Hypochloriten u. a.), der Nachweis von Arsen, die Bestimmung der Chloride, die elektrolytische Leitfähigkeit und die Lichtbrechung sowie die Bestimmung der Härte dazukommen.

Zu 2 (vgl. S. 22). *a) Klarheit.* An Ort und Stelle kann nur eine ungefähre Prüfung des frisch geschöpften Wassers in der 1—1 $\frac{1}{2}$ -Liter-Flasche nach Umschütteln gegen einen geeigneten Hintergrund, z. B. die Finger einer Hand, erfolgen. Zur genaueren Prüfung wählt man einen mattschwarzen oder schwarz-weißen Hintergrund. Die Einheitsverfahren haben die von KLUT¹ angegebenen Trübungsstufen übernommen: klar, schwach opaleszierend, stark opaleszierend, schwach bzw. stark getrübt und undurchsichtig.

b) Sichttiefe. Für die Kennzeichnung eines Vorfluters ist die Sichttiefe von Bedeutung. Man läßt eine Sichtscheibe von etwa 20 cm Durchmesser aus weißem Porzellan an einer in ihrer Mitte befestigten Kette, die von Meter zu Meter gekennzeichnet ist, in das Wasser hinab. Die Tiefe, in der die Scheibe dem Auge entschwindet, wird als Sichttiefe bezeichnet. Um das Auge vor Spiegelung zu schützen, benutzt man einen dunklen Regenschirm. Bei starker Wellenbewegung nimmt man einen Wassergucker nach KOLKWITZ².

c) Durchsichtigkeit. Unter einen gefüllten Glaszylinder hält man eine Schriftprobe³ und läßt so lange Wasser ab, bis man die Schrift deutlich lesen kann.

Zu 3. Die Färbung ist ebenfalls in der Probeflasche gegen einen weißen Hintergrund festzustellen. Nach den Einheitsverfahren empfiehlt sich die Angabe folgender Tönungen: gelblich, gelblich-grün, grünlich, gelblich-braun, bräunlich, rötlich-gelb, rötlich usw. oder farblos.

¹ KLUT: Die Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle, 7. Aufl. Berlin: Julius Springer 1938.

² Hersteller: Fa. Bergmann & Altmann, Berlin NW 7.

³ Von 3,5 mm, DIN Nr. 3,5, Deutscher Normenausschuß, Berlin NW 7, Dorotheenstr. 47.

Soll die Stärke der Tönung charakterisiert werden, so fügt man die Bezeichnung hell oder dunkel hinzu.

Bei getrübbten Wässern ist die Färbung im filtrierten und unfiltrierten Zustand anzugeben. Für das unfiltrierte Wasser kommen noch die Bezeichnungen der Grauskala hinzu, z. B. weißlich, hellgrau, dunkelgrau, schwärzlich.

Beispiel: Abwasser unfiltriert: dunkelgrau-gelblich, Abwasser filtriert: hellgelblich-braun.

Nach KLUT¹ verbraucht ein natürliches Oberflächenwasser, das in einer 1,5 Liter-Flasche einen gelblichen Farbton zeigt, nicht viel weniger als etwa 14 mg Kaliumpermanganat für 1 Liter zur Oxydation der organischen Stoffe (s. Bestimmung des Kaliumpermanganatverbrauchs, S. 78). Ist man mit einem HELLIGE-Komparator² mit NESSLER-Rohransatz ausgerüstet, so kann man die Farbe auch durch Vergleich mit einer Farbscheibe direkt bestimmen.

Zu 4. Organische Kolloide rufen beim Schütteln eine Schaumbildung hervor (s. S. 35). Diese Ermittlung gibt an Ort und Stelle manchen Hinweis.

Zu 5. Es ist eine orientierende Vorprüfung zu machen. Nach GÄRTNER³ gießt man, um den Geruch eines Wassers festzustellen, aus der gefüllten Liter-Probeflasche etwa $\frac{1}{3}$ aus, erwärmt, wenn erforderlich, auf etwa 20—40°, schüttelt kräftig 1—2 Minuten lang, lüftet den Stopfen und riecht sofort an der Flaschenöffnung.

Um in schwefelwasserstoffhaltigen Wässern auch andere Gerüche feststellen zu können, fügt man einige Krystalle Cadmiumacetat zu und prüft dann nochmals.

Nach den Einheitsverfahren gibt man die Stärke der Geruchswahrnehmung wie folgt an: ohne Wahrnehmung, schwach, stark.

Die Art der Wahrnehmung gibt man nach chemischen Stoffen an, z. B. Phenol, Chlor, schweflige Säure usw. oder allgemeiner Art: erdig, modrig, faulig, jauchig, fischig usw. Die genauere Geruchsbestimmung erfolgt im Laboratorium (vgl. S. 20).

Die Geschmacksprüfung darf nur durchgeführt werden, wenn eine Infektionsgefahr ausgeschlossen ist. Die Stärke des Geschmackes wird wie beim Geruch angegeben. Für die Art der Wahrnehmungen kommen noch folgende Empfindungen hinzu: salzig, bitterlich, fade, säuerlich, laugig usw.

Zu 6. und 7. Der Nachweis ist auf den S. 61, 65, 67 und 134 angegeben. Für die praktischen Verhältnisse genügt meist das colorimetrische Verfahren mit dem Komparator von HELLIGE², oder man verwendet das Stufenverfahren mit Reagensgläsern nach CZENSNY⁴, der künstliche Vergleichsflüssigkeiten aus Kobalt-, Eisen-, Kupfer- und Chromlösung herstellt und genaue Vorschriften hierzu angibt (vgl. Tabelle 9 S. 187).

Zu 8 (vgl. Alkalität und Acidität S. 42). Man verwendet zweckmäßig Indikatorpapier sowie Methylorange- und Phenolphthaleinlösung.

Zu 9. An Ort und Stelle führt man zunächst meist eine Prüfung mit einem Universalindicator durch (vgl. S. 37), und zwar mit Hilfe einer Farbskala mit Farblösungen nach CZENSNY⁴, im HELLIGE-Komparator oder im Fixkomparator (vgl. S. 38). Praktisch ist die p_H - und SBV.- (Säurebindungsvermögen-) Tasche nach OHLE⁵.

Zu 10. Die zweckmäßige Entnahme und die Bestimmung ist auf S. 52 beschrieben. Man kann behelfsweise an Ort und Stelle auch eine 125—150 ccm fassende Glasstöpselflasche, die bei 100 ccm eine ringförmige Marke hat, nehmen. Man gießt vorsichtig nach der Probeentnahme bis zur Marke ab, setzt 0,5 ccm oder eine entsprechende Tropfenzahl Phenolphthaleinlösung hinzu und gibt

¹ Siehe Fußnote 1, S. 13.

² Hersteller: Fa. F. Hellige & Co., G.m.b.H., Freiburg i. Br.

³ GÄRTNER: Die Hygiene des Wassers, S. 68. Braunschweig: Vieweg & Sohn 1915.

⁴ Siehe Fußnote 7, S. 37.

⁵ Hersteller: Fa. Alexander Krebs, vorm. W. Nagel, Freiburg i. Br.

aus einer Tropfpipettenflasche nach SCHÜTZ¹ $\frac{1}{20}$ N.-Natronlauge unter jedesmaligem Schließen und Umschütteln der Probeflasche bis zur schwachen Rosafärbung zu. Wenn jeder Tropfen 0,05 ccm beträgt, so entspricht er bei Anwendung von 100 ccm Wasser 1,1 mg freier Kohlensäure im Liter.

Es ist zweckmäßig, die Tropfpipette für die in Frage kommende $\frac{1}{20}$ N.-Natronlauge bei 20° nochmals nachzueichen, indem man eine kleine Bürette bis auf 1 ccm mit der betreffenden Lösung füllt und dann sieht, wieviel Tropfen aus der Tropfpipettenflasche nötig sind, um den Stand in der Bürette um 1 ccm zu heben.

Zu 11. Zur Fällung gibt man eine Manganochloridtablette (Merck) und eine entsprechende Anzahl Natriumhydroxydtabletten zu oder man gibt in eine Probeentnahmeflasche von 150 oder 250 ccm am Ort der Entnahme eine bzw. zwei Natriumhydroxydtabletten und fügt den Manganochloridzusatz erst im Laboratorium zu.

Zu 12. Bei der Untersuchung des Säurebindungsvermögens (SBV.) oder, anders ausgedrückt, der Carbonathärte verfährt man ähnlich wie bei der Bestimmung der freien Kohlensäure. Man gibt zu 100 ccm Wasser nach Zusatz von 2 Tropfen Methylorangelösung tropfenweise $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure bis zum Farbumschlag zu. Durch Multiplikation mit der Tropfengröße in ccm ermittelt man die Alkalität und durch weitere Multiplikation mit 2,8 die Carbonathärte.

MINDER² hat zur Aufklärung eines Grundwassergebietes die bei den verschiedenen Wasserproben gefundene Carbonathärte zu einer Carbonathärtekarte zusammengestellt.

Untersuchungskästen.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, Untersuchungskästen zusammenzustellen. Sie haben meist den Nachteil, daß sie ein ziemlich schweres zusätzliches Gepäck abgeben, so daß die meisten Untersucher es vorziehen, nur die Geräte mitzunehmen, die sie an Ort und Stelle unbedingt brauchen. Zweckmäßig nimmt man Untersuchungskoffer, die einen HELLIGE-Komparator, eine Tropfpipettenflasche usw.³ oder ein Stufencolorimeter nach CZENSNY⁴ enthalten. Einen zweckmäßigen Untersuchungskoffer, der mehr für die Untersuchung von Betriebswässern bestimmt ist, sich aber auch für andere Zwecke gut eignet, hat AMMER zusammengestellt⁵.

2. Abwasser.

Mit der Abwasserprobeentnahme sind unter anderem folgende Arbeiten zu verbinden⁶:

1. Beschriftung der Probe, aus der das für die Untersuchung Wichtige zu ersehen ist und Hinweise auf die ausgeführten Vorarbeiten, wie Farbe, Geruch, auffallende Stoffe, Strömungen, Menge, Wetterlage usw.
2. Messung der Temperatur des Abwassers und der Luft.
3. Bestimmung der Sinkstoffe (vgl. S. 27).
4. Konservierung der Proben (s. unter Konservierung).
5. Ansetzen der Faulprobe (vgl. S. 97) im filtrierten (s. unter Filtration) oder auch unfiltrierten Abwasser.
6. Bestimmung des Sauerstoffs oder Ansetzen der Probe hierfür, besonders bei biologisch gereinigten Wässern.
7. Ansetzen der Probe für die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs (vgl. S. 95).
8. Bei biologisch gereinigten Abwässern ist qualitativ oder ungefähr quantitativ auf Nitrit und Nitrat zu prüfen.
9. Ferner kommen eventuell Prüfungen auf freies Chlor, Schweflige Säure und Cyanverbindungen in Frage.

¹ Hersteller: Fa. Bartsch, Quilitz & Co., Berlin NW 40.

² MINDER: Neue Wege zur Untersuchung produktiver Grundwassergebiete. Verhandl. int. Vereinigg. f. theoret. u. angew. Limnologie 1936, 6, 256.

³ Zum Beispiel von der Fa. Hugo Keyl, Dresden.

⁴ Siehe Fußnote 8, S. 37.

⁵ Hersteller: Fa. W. Feddeler, Essen.

⁶ NOLTE: Entwurf der Vorschläge für Deutsche Einheitsverfahren für die Abwasseruntersuchung. 1934.

Bei der Feststellung der Reinigungswirkung von Kläranlagen sind folgende Ermittlungen auszuführen¹:

1. Bei Rechenanlagen: Wiegen des abgefallenen Rechengutes und später Bestimmung seines Wassergehaltes.
2. Feststellung der ungelösten festen Bestandteile vor und nach der Behandlung bei gleichzeitiger Ermittlung des Geruches (s. S. 14) und eventuell Feststellung des Chloridgehaltes (s. S. 89).
3. Bei biologischen Anlagen die Prüfung des abfließenden Wassers auf seinen Geruch, Feststellung der Reaktion, Prüfung von Nitrit und Nitrat und Ansetzen der filtrierten und unfiltrierten Faulprobe.

II. Temperatur.

Die Temperatur des Wassers gibt häufig Aufschluß über seine Herkunft. Durch regelmäßige Messung der Temperatur in Quellen kann man nach KOEHNE² einen Einblick in die Grundwassergeschwindigkeit bekommen. Auch kann man feststellen, mit welcher Verzögerung eine durch Schneeschmelze hervorgerufene Beimischung kalten Sickerwassers sich an der Meßstelle bemerkbar macht. Stärkere Temperaturschwankungen von Oberflächenwässern übertragen sich oft in gewissem Grade auf das Grundwasser. Die Temperaturhöchst- und -tiefstwerte verschieben sich hierbei entsprechend der Fließgeschwindigkeit (*v*, s. S. 2).

Für die Durchführung von Wassertemperaturmessungen für gewässerkundige Zwecke (besonders für die Veröffentlichungen im Jahrbuch für die Gewässerkunde des Deutschen Reiches) sind besondere Richtlinien herausgegeben³. Hiernach soll die Temperaturmeßstelle möglichst mit einer Pegelstelle, in der die Abflußmenge gemessen wird, zusammenfallen. Sie soll nicht dicht unterhalb von Einmündungen anderer Wasser oder Abwässer liegen. Es ist stets an der gleichen Stelle zu messen, und zwar in stark strömendem, tiefem Wasser in 0,5 m Tiefe (wenn möglich von einer Brücke oder einem Boot aus), im Winter an einer Stelle, wo der Fluß infolge heftiger Strömung offen geblieben ist oder in Löchern über strömendem Wasser.

Durch Sondermessungen an den verschiedenen Stellen des Flußquerschnittes und zu verschiedenen Tageszeiten ist gelegentlich festzustellen, welche Abweichungen im Vergleich zu den Ergebnissen der regelmäßigen Messung auftreten können.

Nebenbeobachtungen über die Witterung, z. B. wolkenlos, bedeckt, Regen, Schneefall, starker Wind, Frost, Tauwetter und die Eisverhältnisse (Randeis, Treibeis usw.) sind aufzuzeichnen.

Die Messung ist mit einem in Zehntelgrade eingeteilten Schöpfthermometer⁴ mit einem Meßbereich von -2° bis $+27^{\circ}$ auszuführen. An dem Schöpfgefäß ist ein Bleigewicht angebracht, damit es sich auch in stark strömenden Wässern möglichst senkrecht einstellt. Das Thermometer ist wenigstens 3 Minuten unter Wasser zu halten. Es ist mehrmals ruckartig auf- und abzubewegen, damit das zu Beginn der Messung in das Schöpfgefäß eingedrungene Wasser teilweise durch neues Wasser ersetzt werden kann.

Zur Messung der Temperatur in bestimmten Tiefen (Seen, Talsperren usw.) sind Kippthermometer nach NEGRETTI-ZAMBA⁵, bei warmen Quellen Maximumthermometer zu verwenden.

¹ Vgl. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1932, 8, 10.

² KOEHNE: Grundwasserkunde, S. 176. Schweizerbartsche Verlagsbuchhandlung 1928.

³ Richtlinien der Landesanstalt für Gewässerkunde, Berlin.

⁴ Muster Nr. 26 der Fa. Richter & Wiese, Berlin N4, Chausseest. 42.

⁵ Derartige Thermometer werden von der deutschen Tiefsee-Expedition benutzt. Hersteller: Fa. Richter & Wiese, Berlin N4.

Meist kann die Temperatur kurz nach der Entnahme in einer mindestens 1 Liter betragenden Wassermenge mit einem sich schnell einstellenden Thermometer bestimmt werden. Außer der Wassertemperatur ist stets die Lufttemperatur mit einem Trockenthermometer im Schatten zu ermitteln.

Für ständige Messung und eventuelle Registrierungen der Wassertemperatur in Schöpfquellen, Bädern und Kläranlagen verwendet man Widerstandsthermometer mit temperaturempfindlicher Wicklung¹.

Angabe der Ergebnisse. Es werden auf $\frac{1}{10}^{\circ}\text{C}$ abgerundete Zahlen für die Wasser- und Lufttemperatur angegeben.

Beispiel: Wassertemperatur 10,8°, Lufttemperatur 17,2°.

III. Filtration.

Durch gröbere Schwimm- und Sinkstoffe belastete (Ab-)Wässer müssen häufig sofort nach der Entnahme filtriert werden, um zu verhindern, daß durch den Absetzvorgang fein verteilte oder kolloidal gelöste Stoffe vor der Untersuchung ausgeschieden werden. Zweckmäßig ist hierbei die Verwendung von dem die Kolloide nicht zurückhaltenden Kreppfilterpapier (vgl. S. 29).

Um ein leichtverständliches Bild hinsichtlich der Art und der Größe der Verschmutzung eines Flusses zu erhalten, kann man nach SIERP² ein stets gleiches Wasserquantum durch Filterblätter (s. S. 27) filtrieren. Auch eine Absiebung des Planktons (s. S. 27) ist vorzunehmen.

Für die Eisenbestimmung von Wässern, die aufgeschwemmtes und gelöstes Eisen enthalten, ist nach GUNDEL und SIERP³ die eine Probe (vgl. S. 9 unten) zu filtrieren. Sollen im Plankton besondere Stoffe, wie Eisen, Kupfer usw. unterhalb von Einläufen gewerblicher Abwässer festgestellt werden, so empfehlen sie zu diesem Zwecke die mengenmäßige Entnahme von Plankton aus 100 oder mehr Liter.

IV. Konservierung.

Besser als die Konservierung der Proben ist ihre möglichst baldige Aufarbeitung. Ist dies nicht angängig, so sind zu einer filtrierten Probe 2—4 ccm 25%ige Schwefelsäure und zu einer unfiltrierten Probe 2 ccm Formalin je Liter zuzusetzen. Die erste Probe dient dann zur Bestimmung des Kaliumpermanganatverbrauches (s. S. 78), die zweite für alle übrigen Bestimmungen. Es werden auch, wenn die Untersuchung innerhalb von 24 Stunden nicht erfolgen kann, zur Konservierung 3—5 ccm Chloroform je Liter zugesetzt.

Nach DRATCHEW und KALACHNIKOWA⁴ wird durch Chloroform eine konservierende Wirkung auf die Dauer nicht ausgeübt. Besser erwies sich der Zusatz unlöslicher Quecksilberpräparate (z. B. Quecksilberoxyd).

Für die Prüfung auf Fäulnisfähigkeit und relative Haltbarkeit usw. werden zweckmäßig besondere Proben entnommen (vgl. S. 9).

V. Transport der Proben.

Für den Transport der Proben ist eine Kühlung durch Eis angebracht, aber nicht immer durchführbar. Zweckmäßig erfolgt der Versand in Blechkisten mit Kraftwagen oder als Expressgut.

¹ Hersteller: Fa. Siemens & Halske, Berlin-Siemensstadt; Fa. Hartmann & Braun, Frankfurt a. Main-West u. a.

² Siehe Fußnote 4, S. 27. ³ Siehe Fußnote 7, S. 12.

⁴ DRATCHEW u. KALACHNIKOWA: Konservierung von Wasserproben und wäßrigen Bodenauszügen. Zeitschr. analyt. Chem. 1932, 87, 173—179.

Durch das Schütteln der Proben auf dem Transport, namentlich durch die Eisenbahn, können Kolloide zum Ausflocken kommen. In derartigen Fällen müssen daher die Schwebestoffe an Ort und Stelle bestimmt werden.

Als zulässige Zeit zwischen Entnahme und Untersuchung der Probe gelten im Sommer 24 Stunden, im Winter 48 Stunden¹. Sonnabends sollen möglichst keine Proben genommen werden.

C. Untersuchung.

I. Planung der in Betracht kommenden Untersuchungen für verschiedene Zwecke.

Wie bereits auf S. 1 angegeben, ist schon bei der Entnahme darauf zu achten, auf welche Frage die Untersuchung eine Antwort liefern soll. Erst recht muß man sich über die Art und den Umfang der Bestimmungen einen Plan machen. Es ist stets darauf zu achten, zu welchem Zweck und auf Grund welcher Unterlagen die Untersuchung durchzuführen ist, bzw. wofür sie positive oder negative Beweise zu erbringen hat. Es ist vollkommen zwecklos, die Proben auf etwas zu prüfen, was zur Beantwortung jener Fragen nicht dienen kann.

Die physikalischen Untersuchungsmethoden, wie elektrolytisches Leitvermögen, Lichtbrechung, Elektrophotometrie², Emissionsspektralanalyse, Absorptionsspektralanalyse, Fluoreszenz im filtrierte ultravioletten Licht³ sind soweit wie möglich mit heranzuziehen.

a) Untersuchung von Niederschlagswasser⁴.

Nach der Mengemessung bestimmt man zunächst den p_H -Wert⁵, trennt die ungelösten Stoffe vom geklärten Wasser und bestimmt von ihnen Trockengewicht, Teer- und Paraffingehalt (als in Schwefelkohlenstoff lösliche Substanzen), Glühverlust bzw. Glührückstand. Von den gelösten Stoffen im geklärten Wasser bestimmt man den Abdampfdruckstand und dessen Glühverlust, Sulfat, Chlorid, Carbonat, Nitrat, Ammoniumverbindungen und Härte.

b) Untersuchung von Oberflächenwasser.

Die Oberflächenwässer dienen zunächst als Sammelbecken oder Rinnen für die überschüssigen Niederschlagsmengen und als Lebensraum einer reichen Tier- und Pflanzenwelt. Außerdem dienen sie als Vorfluter für die Abwässer.

Die Untersuchung muß sich daher nach beiden Richtungen hin erstrecken. Besonders wichtig ist die Bestimmung der Sink- und Schwebestoffe (grob-disperse Stoffe⁶), da sie zur Schlammvermehrung beitragen⁷. Es sind ferner die thermischen Zirkulationsströmungen sowie die Sauerstoffverhältnisse zu klären (Bestimmung des Sauerstoffes, der Sauerstoffzehrung und des biochemischen Sauerstoffbedarfes). Außerdem ist der Stickstoffhaushalt⁸, der Schwefelhaushalt sowie der Phosphorhaushalt⁹ zu erforschen.

¹ Siehe Fußnote 1, S. 5.

² Vgl. RUMPF: Laufende Prüfung von Wässern auf deren Verunreinigungen. Bull. Soc. chim. France 1933, 53, 84. Ref. Wasser u. Abwasser 1935, 33, 8. Siehe auch S. 24.

³ Siehe Fußnote 4, S. 19.

⁴ Vgl. NEHLS: Untersuchungsverfahren für die in Niederschlagswässern enthaltenen Verunreinigungen. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1938, 14, 112.

⁵ Vgl. ERNST: p_H -Wert-Messungen von Niederschlägen. Balneologie 1938, 5, 545.

⁶ Vgl. STRELL: Über Wasser- und Abwasserdispersioide. Gesundh.-Ing. 1934, 58, 533.

⁷ Vgl. OHLE: Die Bedeutung der Austauschvorgänge zwischen Schlamm und Wasser für den Stoffkreislauf der Gewässer. Vom Wasser 1938, 13, 87.

⁸ Vgl. STERP: Häusliche und städtische Abwässer im Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. VIII/I, S. 222. Berlin: Julius Springer 1939.

⁹ Vgl. OHLE: a) Zur Vervollkommnung der hydrochemischen Analyse III: Die Phosphorbestimmung. Zeitschr. angew. Chem. 1938, 51, 901. b) WUNDER, UTERMÖHL u. OHLE: Untersuchungen über die Wirkung von Superphosphat bei der Düngung großer Karpenteiche. Zeitschr. Fischerei 1935, 33, 555.

VON GONZENBACH¹ erstreckte seine Untersuchungen auf Abdampfdruckstand und dessen Glühverlust, Säurebindungsvermögen² oder Carbonathärte, Calcium, Magnesium, Gesamtstickstoff, Folinwert, Kalium, Eisen, Phosphor, Kohlensäure, Ammoniumverbindungen, Nitrat, Chlorid, Sulfat, Nitrit, Kaliumpermanganatverbrauch und vereinzelt auf den p_H -Wert.

Nach MEINCK³ untersucht man Oberflächenwässer meist im unfiltrierten Zustand. Es genügt im allgemeinen folgendes Schema:

1. Äußere Beschaffenheit (Temperatur, Klarheit, Farbe, Geruch, mikroskopisch-biologischer Befund; Ungelöstes: qualitativ). 2. Reaktion, p_H . 3. Schwefelwasserstoff, qualitativ. 4. Ungelöste Stoffe, quantitativ (Gesamtmenge und Glühverlust). 5. Chlorid. 6. Nitrat. 7. Nitrit. 8. Ammoniak. 9. Sauerstoff bei der Entnahme. 10. Sauerstoff nach 48stündiger Bebrütung bei 22° C. 11. Kaliumpermanganatverbrauch.

Auch hier wird man von Fall zu Fall eine weitere Auswahl in den Bestimmungen⁴ treffen müssen, besonders, wenn es sich um Zuläufe von gewerblichen Abwässern handelt.

c) Untersuchung von Abwasser.

Die Beschaffenheit des Abwassers ist zum Teil abhängig von der Beschaffenheit des Versorgungswassers. Die Kenntnis seiner Zusammensetzung, besonders seines Gehaltes an Chlorid, Sulfat usw. ist daher unentbehrlich. Eine Jahresprobeentnahme ist auf S. 5 skizziert⁵. Hiernach sind täglich 6 Proben zur Bestimmung der ungelösten Stoffe, wöchentlich eine Probe zur Ganzuntersuchung und einmal monatlich 4 Proben zur Ganzuntersuchung zu entnehmen.

MEINCK³ gibt folgendes Untersuchungsschema an:

I. Bestimmungen im unfiltrierten Abwasser.

1. Äußere Beschaffenheit (Temperatur, Klarheit, Farbe, Geruch, Ungelöstes bei der Entnahme, bei Eingang im Laboratorium und nach 10tägiger Aufbewahrung bei 22° C unter Lichtabschluß in geschlossener, vollständig gefüllter Flasche). 2. Schwefelwasserstoff, qualitativ. 3. Reaktion, p_H . 4. Ungelöste Stoffe, quantitativ (Gesamtmenge und Glühverlust). 5. Fäulnisfähigkeit.

II. Bestimmungen im filtrierten Abwasser.

1. Chlorid. 2. Gesamtstickstoff. 3. Nitrat- und Nitritstickstoff. 4. Ammoniakstickstoff. 5. Organischer Stickstoff. 6. Kaliumpermanganatverbrauch;

Für gewerbliche Abwässer und städtische Abwässer mit vorwiegend gewerblichem Charakter kann ein einheitliches Untersuchungsschema nicht aufgestellt werden, da das Augenmerk hauptsächlich auf solche Bestandteile zu richten ist, die für Abwässer des jeweiligen Betriebes als spezifisch anzusehen sind. Dabei kann natürlich das für häusliche und normale städtische Abwässer oben aufgestellte Schema weitgehende Berücksichtigung finden und unter Umständen, z. B. wenn es sich um fäulnisfähige oder gärungsfähige Abwässer handelt, in seinem ganzen Umfange verwertet werden.

d) Untersuchung von Trink- und Brauchwasser.

Die Untersuchung richtet sich einerseits nach der Verwendbarkeit des Wassers und andererseits erstreckt sie sich auf aggressive und störende Stoffe, die namentlich bei der Weiterleitung und Speicherung des Wassers eine Rolle spielen. Für die Verwendbarkeit als Trinkwasser kommen hauptsächlich in Betracht:

¹ VON GONZENBACH: Wissenschaftliche Erforschung des Zürich-Sees von 1929—1933. Selbstverlag der Wasserversorgung der Stadt Zürich 1936.

² Vgl. OHLE: Teichwirtschaftliche Kalkkontrolle. Zeitschr. Fischerei 1938, 36, 185.

³ Vgl. MEINCK: Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1932, 8, 6.

⁴ Zum Beispiel Fluoreszenz, vgl. IVEKOVIC: Fluoreszenz der Gewässer im filtrierten ultravioletten Licht. Naturwiss. 1930, 18, 232. — Fluoreszenz des Wassers im filtrierten Licht als Indikator für Verunreinigungen. Zeitschr. Hygiene 1930, 112, 54.

⁵ Vgl. Gesundh.-Ing. 1929, 52, 67.

Geruch, Geschmack, Farbgrad, Trübungsgrad und Temperatur sowie die Stickstoffverbindungen (Ammoniumverbindungen, Nitrit, Nitrat, Proteïdammoniak), der Gehalt an organischen Stoffen (Kaliumpermanganat, Chlorzahl usw.), der Chloridgehalt und eventuell Phosphat, Kalium und suspendierte Stoffe. Für den Gebrauchswert maßgebend sind ferner: Eisen, Mangan, Härte, Sulfat, Silicat und der Gesamtgehalt an gelösten Stoffen (Abdampfdruckstand, elektrolitisches Leitvermögen). Daneben ist auf etwa zugesetzte Entkeimungsmittel wie Chlor, Ozon, Wasserstoffsuperoxyd, Schweflige Säure, Silber und Kupfer zu achten. Für ein Badewasser (Hallenschwimmbäder) gilt ähnliches. Vor allem ist der Trübungsgrad und Proteïdammoniak zu bestimmen. Ferner ist auf Kaliumpermanganatverbrauch, Chlorzahl und das Verhältnis beider, sowie auf Ammoniumverbindungen, Nitrit und Chlorid zu achten.

Die Untersuchung auf aggressive und störende Stoffe erstreckt sich namentlich auf Kohlensäure (freie Kohlensäure, kalkaggressive sowie rostschutzverhindernde Kohlensäure, Gesamtkohlensäure und gebundene Kohlensäure), auf den p_H -Wert, auf die aus ihm zu berechnende Aggressivität, den Sauerstoffgehalt, die Bestimmung der im Wasser gelösten Metalle und auf den Sulfatgehalt.

Die verschiedenen gewerblichen oder industriellen Betriebe stellen an das Brauchwasser verschieden scharfe, aber besondere Anforderungen. SIERP¹ gibt diese an und teilt die Betriebe ein: 1. in solche, die ein hygienisch einwandfreies Wasser verlangen (Bäckereien, Brauereien, Brennereien, Likörfabriken, Kunsteis- und Konservenfabriken, landwirtschaftliche Betriebe und Molkereien, Kartoffelmehl- und Stärkefabriken, Zuckerfabriken (Holzverzuckerung) und 2. in solche, wo dies nicht der Fall zu sein braucht (Beton- und Zementbauten, Bettfedernfabriken, Eisenbahnbetriebswasserwerke, Gerbereien, Glas- und Tonwarenindustrie, Gummi- und Kautschukfabriken, Papierfabriken, Photoindustrie, Textilfabriken, Bleichereien, Färbereien und Wäschereien).

II. Sinnesprüfung (im Laboratorium).

a) Geruch.

Die Empfindungen des Geruches und Geschmackes des Wassers sind oft schwer zu unterscheiden. Die Empfindung des Geruches ist viel stärker als die des Geschmackes, so daß häufig das, was als Geschmack empfunden wird, in Wirklichkeit nur eine Geruchsempfindung ist.

Geruch und Geschmack² können hervorgerufen werden 1. durch gelöste anorganische oder organische Stoffe³, die entweder chemisch nachzuweisen sind (z. B. Eisen, Schwefelwasserstoff, freies Chlor usw.) oder die unter Umständen indirekt aus dem Kaliumpermanganatverbrauch usw. zu ermitteln sind (z. B. erdiger, torfiger, muffiger und jauchiger Geruch), 2. durch Anwesenheit (bzw. Stoffwechselprodukte) von Kleinlebewesen.

Es gibt kein exaktes Meßmittel für den Geruch. Die Geruchsempfindung verschiedener Personen ist oft außerordentlich verschieden. Trotzdem läßt die Geruchsprüfung zuweilen flüchtige Stoffe sicherer erkennen als es der chemische Nachweis vermag. Eine orientierende Vorprüfung ist am Ort der Entnahme auszuführen (s. S. 14).

¹ SIERP: Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. VIII/1, S. 49—68. Berlin: Julius Springer 1939.

² Näheres siehe SIERP: Geruch und Geschmack des Trink- und Brauchwassers und ihre Beseitigung. Im Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. VIII/1, S. 70. Berlin: Julius Springer 1939.

³ Zum Beispiel infolge Beeinflussung durch häusliche und industrielle Abwässer.

Man füllt etwas Wasser in einen ERLÉNMEYER-Kolben und prüft dabei den Geruch. Die Geruchswahrnehmung wird deutlicher in der Wärme. Im Zweifelsfalle erwärmt man daher etwa 100 ccm Wasser in einem mit einem Uhrglas bedeckten ERLÉNMEYER-Kolben auf 40—60° und prüft nach Umschwenken und Entfernen des Uhrglases nochmals den Geruch. Wird Schwefelwasserstoff vermutet, so bringt man vor dem Erwärmen ein angefeuchtetes Bleiacetatpapier an der Unterseite des Uhrglases an. Bei Anwesenheit von Schwefelwasserstoff tritt eine Braunfärbung des Bleiacetatpapiers ein.

Für die Stärke der Empfindungen können 5 Stufen gewählt werden:

1. „Sehr schwach“, wenn nur der erfahrene Untersucher, aber nicht der Durchschnittsverbraucher den Geruch oder Geschmack erkennt.
2. „Schwach“, wenn der Wasserverbraucher den Geruch oder Geschmack nur dann bemerkt, wenn man ihn darauf aufmerksam macht.
3. „Deutlich“, wenn der Geruch oder Geschmack leicht bemerkt wird und dem Wasser daher mit Mißtrauen begegnet wird.
4. „Ausgesprochen“, wenn der Geruch oder Geschmack sich von selbst aufdrängt und das Wasser daher nicht gern getrunken wird.
5. „Sehr stark“, wenn der Geruch oder Geschmack das Wasser zum Trinken durchaus ungeeignet erscheinen läßt.

Eine schärfere Prüfung des dem Wasser anhaftenden Geruches wird nach DUNBAR und KEIM¹ in folgender Weise ausgeführt:

1—2 Liter Wasser werden in einem Kolben mit einem angeschliffenen LIEBIG-Kühler (wegen ihres Geruches sind Kork und Kautschuk zu vermeiden) zum Kochen gebracht und so lange in Portionen zu 50 ccm überdestilliert, bis das letzte Destillat ganz schwach riecht. Über den Geruch eines jeden Destillates nimmt man ein Protokoll auf. Das Verfahren eignet sich besonders gut zum Vergleich verschiedener Wässer. Es gestattet oft eine annähernde Prüfung des Reinigungserfolges in Trinkwasser-Aufbereitungsanlagen.

Für die Kennzeichnung des Geruches sind außer den auf S. 14 angegebenen Beziehungen noch folgende zu nennen:

- a) Nach chemischen Stoffen: Zum Beispiel nach Eisen (tintig), Chlorphenol, flüchtigen Schwefelverbindungen, Ammoniak, Aminen u. a., Fettsäuren, Seifen, Mineralölen.
- b) Allgemeiner Art: Zum Beispiel aromatisch, torfig, widerlich, urinös, kohlarzig, fäkalartig.

COX² stellt die Stärke eines Geruches mit dem Osmoskop, einem Glasrohr, dessen eines Ende so geformt ist, daß es in die Nasenlöcher paßt, und dessen anderes Ende in das Wasser taucht, fest. Der Grad der Verdünnung der ursprünglichen Probe mit geruchfreiem Wasser bildet dabei eine Maßzahl für die Stärke des Geruches. Bei einem anderen Verfahren, das mit einem besonderen Osmoskop auszuführen ist, wird die Luft über dem zu untersuchenden Wasser mit Außenluft, die keine Geruchsstoffe enthält, so lange verdünnt, bis ein gerade noch wahrnehmbarer Geruch vorhanden ist.

Organische Geruchsstoffe unterliegen je nach ihrer Zusammensetzung in geringerem oder stärkerem Maße der Beeinflussung durch den Luftsauerstoff. Die Beeinflussung wird um so stärker sein, in je feinerer Verteilung sich diese in der sauerstoffhaltigen Luft befinden.

¹ DUNBAR u. KEIM: Über Algen in Filteranlagen und ihren Einfluß auf die Sauerstoffbilanz. Techn. Gemeindebl. 1928, 30, 333.

² COX: A review of recent progress in the elimination of tastes and odors from water supplies. (Überblick über den Fortschritt in der Beseitigung von Geschmack und Geruch des Trinkwassers.) Journ. Amer. Water Works Assoc. 1936, 28, 1855. Ref. Wasser u. Abwasser 1937, 35, 79. — Gesundh.-Ing. 1937, 60, 222.

b) Geschmack.

Eine Geschmacksprüfung ist nur mit Wässern ganz zweifelsfreier Herkunft oder mit solchen, die entkeimt wurden, vorzunehmen. Da die Geruchsempfindungen auch den Geschmack beeinflussen, ist die Geschmacksprüfung stets nach der Geruchsprüfung vorzunehmen. Ebenso wie beim Geruch ist die Empfindlichkeit des Geschmackes, besonders deshalb, weil auch die Einbildung eine Rolle spielt, sehr verschieden und die Ergebnisse sind mit Vorsicht zu werten. Über die Schmeckbarkeit und ihre Ursachen berichtet SIERP¹.

Mit Trinkwässern hat STOFF² über den Geschmack von Salzen Prüfungen angestellt. Er unterscheidet eine unterste Grenze der Empfindung (Empfindungsschwelle), bei der man beginnt, eben etwas zu schmecken, ohne daß der sinnliche Eindruck deutlich erfaßt wird, eine Grenze der Wahrnehmung (Wahrnehmungsschwelle) und endlich eine Grenze der Genießbarkeit, bei der eine Ablehnung durch schlechten, unangenehmen oder widerlichen Geschmack eintritt.

Will man ein Wasser auf seinen Geschmack prüfen, so bringt man es im Laboratorium zunächst auf die Temperatur, die es bei seiner Entnahme zeigte und erwärmt dann auf 30°, da hierdurch der Geschmack in vielen Fällen deutlicher hervortritt.

Über die Kennzeichnung des Geschmackes siehe S. 14.

III. Chemische und physikalische Untersuchung.

1. Spezifisches Gewicht.

Bei natürlichen und sogar bei verunreinigten Wässern liegen die Unterschiede im Spez. Gewicht nur innerhalb der Grenzen von Dezimalstellen. Die Bestimmung des Spez. Gewichtes hat daher bei den meisten Wässern nur eine untergeordnete Bedeutung. Nur bei Wässern mit starkem Salzgehalt, bei Mineralwässern, Meerwässern, aber auch Abwässern aus Kalifabriken ist die Bestimmung wichtig und kann wertvolle Hinweise geben. Es kann aber auch bei der Prüfung von Chemikalienlösungen, die in der Wasserreinigung gebraucht werden, dienen. Die ungefähre Bestimmung erfolgt mit der Sinkspindel (Aräometer), die genaue Bestimmung mit Hilfe des Pyknometers³. (Siehe auch S. 198.)

2. Trübung.

Die Trübung des Wassers wird durch Schwebestoffe (Ton, Schlick, fein verteilte organische Substanz, Mikroorganismen usw.) hervorgerufen. Die Bestimmung der Trübung gibt nur eine annähernde Schätzung des Gehaltes an trübenden Stoffen. Da ihre Teilchengröße sehr verschieden sein kann, gibt sie keinen Anhalt für ihre Menge.

a) Bestimmung mit Sichtscheibe und Durchsichtigkeitszylinder.

Da bei längerer Ruhe des Wassers leicht nachträgliche Trübungen entstehen können (vgl. S. 26), ist es zweckmäßig, bei Abwässern und stärker verunreinigten Oberflächenwässern die Stärke der Trübung durch die Sichtscheibe oder mit Hilfe

¹ SIERP: Vgl. Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. VIII/1, S. 71. Berlin: Julius Springer 1939.

² STOFF: Über den Geschmack von Salzen und anderen Stoffen im Trinkwasser. Mitt. Landesanst. Wasserhygiene 1917, 22, 194; 1919, 25, 274. Wasser u. Gas 1920, 10, 514.

³ Nähere Angaben siehe TÄUFEL: Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/1, S. 1. Berlin: Julius Springer 1933.

des Durchsichtigkeitszylinders (vgl. S. 13) festzustellen. Im Durchsichtigkeitszylinder wird die Schichthöhe bestimmt, bei welcher eine genormte Schrift (s. S. 13) für das Auge des Beobachters verschwindet. Die Angabe der Trübung erfolgt nach den Einheitsverfahren in cm Sichttiefe unter Mitteilung der Versuchsanordnung.

Beispiel: Trübung entsprechend 44 cm Sichttiefe bei Anwendung eines Durchsichtigkeitszylinders, künstlichen Lichts (Tageslampe) und einer genormten Schriftprobe von 3,5 mm, DIN Nr. 3,5.

b) Bestimmung mit Trübungslösungen.

Ein unbedingtes Erfordernis ist die Herstellung einer ständig gleichmäßigen Trübung. Die von den neuen Einheitsverfahren angegebene Mastixlösung erfüllt diese Anforderung nicht. Es ist daher auf die Kieselgurvergleichstrübe zurückzugreifen. Auch hier kommt es auf das Kieselgurpräparat¹ an.

Einen 50 cm langen Glaszylinder mit Zentimereinteilung, mit planem Boden und von 25 mm lichter Weite füllt man mit der Wasserprobe 10, 20 oder 40 cm hoch ungefähr mit 50, 100 bzw. 200 ccm an. In einem zweiten gleichen Zylinder verdünnt man Kieselgurstandardlösung (*R.Nr. 51a*) (1 ccm = 1 mg Kieselgur), bis die gleiche Trübung erreicht ist. Die Beobachtung erfolgt bei diffusum Tageslicht oder einer Tageslichtlampe. Bei gefärbten Wässern stellt man die Vergleichslösungen zweckentsprechend mit klar filtriertem Wasser der gleichen Herkunft her² oder man gibt entsprechende Mengen Standardfarblösung (vgl. Kapitel Färbung) hinzu.

Angabe der Ergebnisse. Es werden auf ganze Milligramm abgerundete Zahlen angegeben. Der Trübungsgrad wird im Untersuchungsbericht auf den Kieselguranteil für 1 Liter Wasser angegeben.

Beispiel: Trübungsgrad: 23 (mg/Liter Kieselgur).

c) Bestimmung mit optischen Apparaten.

Während bei der Bestimmung der Färbung die Farbstufen der Lösungen im durchfallenden Licht gemessen werden, bedient sich die Nephelometrie zur Bestimmung der Konzentration einer getrübbten Lösung des senkrecht zur optischen Achse auftretenden Beugungslichtes³.

Es werden Nephelometer verschiedener Firmen⁴ benutzt. Das Stufenphotometer läßt sich in Verbindung mit einem besonderen Trübungsmesser ebenfalls sehr gut zu nephelometrischen Messungen verwenden⁵. Die Apparatur ist eingehend bei URBACH beschrieben⁶.

Ein großer Vorteil besteht darin, daß eine Färbung der Lösung die Messung nicht stört. Die direkt abgelesenen Trübungszahlen werden als relative Trübungswerte⁷ bezeichnet. Für Veröffentlichungen oder zum Vergleich mit Messungen anderer Instrumente werden die relativen Trübungswerte in absolute umgerechnet. Es empfiehlt sich, das Instrument mit Kieselgurlösungen, die

¹ Hersteller: Fa. E. Merck, Darmstadt. Siehe ferner Fußnote 1, S. 25.

² Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß bei der Filtration färbende Stoffe zurückgehalten werden.

³ Vgl. FREUND: Colorimetrie und Nephelometrie. Im Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/1, S. 416. Berlin: Julius Springer 1933.

⁴ Zum Beispiel Fa. Leitz, Wetzlar; Fa. Schmidt & Haensch, Berlin, u. a.

⁵ Hersteller: Fa. Zeiss, Jena.

⁶ URBACH: Stufenphotometrische Trinkwasseranalyse, S. 26. Wien und Leipzig: E. Haim 1937.

⁷ Vgl. WIEDERHOLD u. HEINSEN: Die Fernwasserversorgung aus der Söse-Talsperre. Gas- u. Wasserfach 1938, 81, 383.

bestimmte Kieselgurmengen in einem Liter enthalten, zu eichen und sich eine Kurve zu zeichnen, mit Hilfe derer sowohl aus den relativen Trübungsablesungen als auch aus den absoluten Trübungswerten die Kieselgurtrübungsgrade abgelesen werden können.

d) Bestimmung mit photoelektrischen Geräten.

Durch die fortgeschrittene technische Entwicklung der Photozellen sind Methoden zur photoelektrischen Bestimmung der Wassertrübung ausgearbeitet worden. Hierüber berichtet unter anderen JAKUCHOFF¹.

Wenn auch die Trägheit der Photozelle behoben ist, so bleibt zur Zeit doch noch der Nachteil, daß die Photozelle sowohl auf Färbung als auch auf Trübung anspricht.

Es sind verschiedene Apparaturen ausgearbeitet worden. Ein zusammenhängendes Referat hierüber gibt GOLLNOW². Einen selbstregistrierenden Trübungsmesser von Siemens erwähnt kurz OLSZEWSKI³.

DREYER⁴ berichtet über Versuche, die mit einer Cäsopreß-Photozelle im Forschungsinstitut für Wasserbau und Wasserkraft vorgenommen worden sind.

3. Färbung.

Die Farbe des Wassers kann von gelösten, kolloiden oder schwebenden Stoffen sowie von Lebewesen herrühren. Für die Wasseruntersuchung kommt die Färbung des Wassers, die es in sehr hoher Schicht aufweist, weniger in Betracht. Tritt dagegen eine bestimmte Färbung bereits in geringer Schichthöhe auf, so ist sie zu beachten und zu bestimmen. Für Trink- und Oberflächenwässer kommen hauptsächlich die gelb-braunen und die gelb-grünlichen bis braun-grünlichen Farbtöne in Betracht. Für getrübbte Wässer kommen außerdem, wie bereits auf S. 14 angegeben, noch die Töne der Grauskala hinzu.

Vorbehandlung. Größere ungelöste und fein verteilte Stoffe müssen filtriert werden, trotzdem Papierfilter die Farbe adsorbieren können⁵. Man kann auch nach genügendem Absitzenlassen die Prüfung vornehmen, doch ist zu beachten, daß bei längerem Stehen Farbänderungen eintreten können.

a) Bestimmung mit Vergleichslösungen.

a) Für gelbliche bis bräunliche Tönungen. 100 ccm Untersuchungswasser gibt man in ein Colorimeterrohr von 2,5 cm lichter Weite und colorimetriert mit Vergleichslösungen, die in gleichen Zylindern durch Verdünnen der Platinstandardlösung (*R.Nr.* 79) (1 ccm = 1 mg Pt) hergestellt wurden.

Angabe der Ergebnisse. Es werden auf ganze Milligramme abgerundete Zahlen angegeben. Der Farbgrad wird im Untersuchungsbericht auf den Platingehalt für 1 Liter Wasser bezogen.

Beispiel: Farbgrad: 12 (mg/Liter Platin).

β) Für gelblich-grünliche bis braun-grünliche Tönungen. Für die Bestimmung dieser Farbtöne gibt man außer der Platinstandardlösung eine Kupferstandard-

¹ JAKUCHOFF: Photoelektrische Methode zur Untersuchung der Schwebstoffführung in Wasserläufen. *Wasserkr. u. Wasserwirtsch.* 1932, 27, 152.

² GOLLNOW: Die lichtelektrolytischen Erscheinungen als Grundlage für ein objektives Trübungsmeßgerät von Wässern. *Gas- u. Wasserfach* 1932, 75, 848.

³ OLSZEWSKI: Einige Probleme der Wasserreinigung. *Gas- u. Wasserfach* 1938, 81, 430.

⁴ DREYER: Entwicklung eines objektiven Kolorimeters zur Messung geringer Anfärbungen und Trübungen. *Ann. Physik* 1937, 56. *Ref. Wasserkr. u. Wasserwirtsch.* 1938, 33, 59.

⁵ Hierfür empfiehlt sich besonders Kreppfilterpapier (vgl. S. 29) der Fa. Max Dreverhoff, Dresden-N 23.

lösung (*R.Nr. 57*) (1 ccm = 1 mg Cu) zu den Vergleichslösungen hinzu und gibt nach Erhalt des mit der Probe übereinstimmenden Farbtones als Farbgrad außer dem Platingehalt auch den Kupfergehalt auf 1 Liter Wasser bezogen an.

Beispiel: Farbgrad: 12 (mg/Liter Platin) + 10 (mg/Liter Kupfer).

b) Bestimmung mit festen Vergleichsfarben.

Die erste Ausgabe der Einheitsverfahren¹ gab als zu untersuchende Schichthöhe 25 cm an. Die zweite Ausgabe² sieht als vereinbarte Schichthöhe 40 cm vor.

a) **Bestimmung im HELLIGE-Komparator**³. Gelblich-bräunliche Tönungen können mit Farbgläsern, die mit der Platinfärbung übereinstimmen, im HELLIGE-Komparator mit NESSLER-Rohransatz bestimmt werden. Farbscheibe und Schichthöhe⁴ sind beim Befund anzugeben.

β) **Bestimmung mit OSTWALDSchen Farbplättchen**. 40 cm lange, mit Zentimetereinteilung versehene und einseitig mit einer planparallelen Glasplatte verschlossene Glasröhren von 25 mm innerem Durchmesser werden die eine je nach der Farbstärke 10, 20, 30 oder 40 cm hoch mit dem Untersuchungswasser, die andere 40 cm hoch mit doppelt destilliertem Wasser gefüllt. Bei Anwendung von weniger als 40 cm ist die Untersuchungslösung mit doppelt destilliertem Wasser auf 40 cm aufzufüllen. Die Farbbestimmung erfolgt durch Unterlegen einer Normalweißplatte aus geschliffenem Baryt unter die Untersuchungslösung und von Farbplättchen des OSTWALDSchen Farbnormenatlas unter die mit destilliertem Wasser gefüllte Röhre bei diffusem Tageslicht oder einer Tageslichtlampe. Sollte bei richtiger Farbtönung der Vergleichsfarbe die Farbstärke der Untersuchungslösung zu groß sein, so wird von dieser bis zur gleichen Farbstärke abgelassen, und der Versuch mit einer entsprechenden Verdünnung wiederholt. Nach VOLBERT⁵ setzt das Verfahren wie alle übrigen direkten Vergleichsmethoden voraus, daß die Beleuchtung mit weißem Licht erfolgt und der Beobachter ein farbtüchtiges Auge besitzt. Die Bestimmung gibt daher nur Annäherungswerte.

Angabe der Ergebnisse. Es werden jeweils die für 40 cm gefundenen Farben nach den Bezeichnungen des Farbnormenatlas angegeben sowie in Klammern die Schichthöhe.

Beispiel: Farbe: gc 3 (40), Farbe: lg 4 (8).

c) Bestimmung mit optischen Geräten.

Der Farbvergleich kann statt in zwei gleichen Glaszylindern in Colorimetern⁶ mit etwas größerer Feinheit festgestellt werden. Für die genaue Bestimmung der Farbe ist das Stufenphotometer⁷ mit seinen Filtern L_1 , L_2 und L_3 sowie s-Filter nach URBACH gut zu verwenden. Es gestattet, bei Fehlen von Trübungen das annähernde Absorptionsspektrum festzustellen.

¹ Die Einheitsverfahren für Untersuchung von Trinkwasser. Berlin: Verlag Chemie 1931.

² Einheitsverfahren der physikalischen und chemischen Wasseruntersuchung. Berlin: Verlag Chemie 1936.

³ Hersteller: Fa. Hellige & Co., Freiburg i. Br.

⁴ Bei der Schichthöhe von 25 cm entsprechen die Farbscheiben mg/Liter Platin.

⁵ VOLBERT: Farbtonmessung. Im Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/1, S. 431. Berlin: Julius Springer 1933.

⁶ Vgl. FREUND: Colorimetrie und Nephelometrie. Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/1, S. 411 u. 413. Berlin: Julius Springer 1933.

⁷ URBACH: Stufenphotometrische Trinkwasseranalyse, S. 35. Wien und Leipzig: E. Haim 1937.

4. Suspendierte Stoffe und deren Glühverluste.

Die Bestimmung der suspendierten Stoffe gibt neben der Ermittlung des Trübungs- und Farbgrades einen weiteren Anhalt über die Trüb- und Farbstoffe, soweit sie nicht in gelöster oder kolloider Form im Wasser enthalten sind. Die Bestimmung der suspendierten Stoffe ist besonders wichtig zur Feststellung der Verschmutzung oder der eventuell eintretenden Verschlammung eines Vorfluters. Sie dient weiter zur Kontrolle von Absetz- und Kläranlagen bei städtischen und gewerblichen Abwässern sowie zur Kontrolle von Fluß- und Trinkwasserfilteranlagen. Man unterteilt die suspendierten (grobdispersen) Stoffe in absetzbare Schwebestoffe oder Sinkstoffe und in nicht absetzbare oder eigentliche Schwebestoffe, die den Übergang zu den Kolloiden bilden. Nähere Angaben über Dispersoide bringt STRELL³, vgl. auch S. 34.

Die Menge der absetzbaren Schwebestoffe (Sinkstoffe) ist abhängig von der Höhe der Flüssigkeitsschicht, vom Zerteilungszustand der Schwebestoffe, von der Temperatur, dem Luftdruck, der Form des Meßgefäßes und vor allem von der Absetzdauer.

Da bei Flußwasser die Absetzzeit selten über 4 Stunden und bei Abwasser selten über 2 Stunden ausgedehnt wird, so bezeichnet man den Teil der Schwebestoffe, die sich bei Flußwasser innerhalb 4 Stunden und bei Abwasser in 2 Stunden absetzt, als absetzbar, den Rest als nicht absetzbar. Die Einheitsverfahren geben grundsätzlich als Absetzzeit 2 Stunden an.

Qualitativer Nachweis.

Die Einheitsverfahren empfehlen vor Feststellung des Gehaltes an Schwebestoffen (suspendierten Stoffen), diese nach Häufigkeit, Form und Färbung anzugeben.

Als Kennzeichnung ist zu wählen:

für Häufigkeit: Spuren, wenig, mäßig viel, viel;

für Form: sandig, flockig, faserig, tonig, schmierig u. a.;

für Färbung: gelblich, rötlich-braun, grau-gelblich u. a.

Der Gehalt einer Probe an suspendierten Stoffen wäre daher z. B. zu kennzeichnen als: „wenig feinflockig, rötlich-gelb“.

a) **Indirekte Bestimmung.** Nach gutem Durchschütteln wird eine gemessene Menge des zu untersuchenden Wassers oder Abwassers in bekannter Weise zur Bestimmung des Trockenrückstandes benutzt, ein anderer Teil wird durch ein größeres trockenes Faltenfilter (der Trichter ist während des Filtrierens mit einer Glasplatte zu bedecken) filtriert und von einer gleich großen gemessenen Menge des Filtrates wird ebenfalls der Trockenrückstand (vgl. S. 29) bestimmt. Die Differenz beider Bestimmungen ergibt die Menge der Schwebestoffe.

Die Fehler dieser Methode sind verhältnismäßig groß. Sie eignet sich daher hauptsächlich für Wasser mit höherem Gehalt an Schwebestoffen (Abwasser). Sie ist aber bequem auszuführen.

b) **Direkte Bestimmung.** α) Gewichtsanalytische Bestimmung der suspendierten Stoffe. Bei einem hohen Gehalt an Schwebestoffen (z. B. Abwasser) verbindet man zweckmäßig die gewichtsanalytische Bestimmung mit der volumetrischen.

Man schüttelt die Probe in der Flasche kräftig, um die ungelösten Stoffe gleichmäßig zu verteilen und füllt aus dem Schütteln heraus 500 ccm in ein Absetzglas, nach SPILLNER². Sobald sich die Sinkstoffe abgesetzt haben, öffnet man nach Raummessung (vgl. unter β) unter gleichzeitiger Lüftung des oberen

¹ STRELL: Über Wasser- und Abwasserdispersoide. *Gesundh.-Ing.* 1935, 58, 533.

² SPILLNER: Absetzgläser zur Kontrolle mechanischer Kläranlagen. *Gesundh.-Ing.* 1910, 721 (Fa. Feddeler, Essen).

Stopfens den Quetschhahn und läßt den Bodensatz in ein Becherglas ab. Den weiteren Inhalt des Absetzglases filtriert man durch ein mit präpariertem Asbest beschickten GOOCH-Tiegel (mit Siebboden) oder noch zweckmäßiger durch einen VOLLERS-Tiegel. Zum Schluß wird der Inhalt des Becherglases in den Tiegel gebracht und der Tiegelinhalt ausgewaschen, bei 105° getrocknet und gewogen. Die Veraschung der suspendierten Stoffe kann ebenfalls in dem Tiegel stattfinden¹. Suspendierte Stoffe minus Glührückstand = Glühverlust der suspendierten Stoffe. Angabe der Ergebnisse als Milligramm/Liter².

Bei einem geringen Gehalt an Schwebestoffen und bei Trinkwässern wird zunächst ein glattes Filter von 7 cm Durchmesser³ von bekanntem Aschengehalt bei 105° in einem Wägegläschen getrocknet und sein Gewicht bestimmt. Die Filterscheibe wird auf eine mit einer Nutsche versehene Saugflasche gesetzt. Dann saugt man langsam 1—10 Liter der Wasserprobe, die am kühlen Ort sich hat absetzen können, nach und nach durch das Filter. Bei größeren Wassermengen kann man mittels eines intermittierend arbeitenden Hebers die Hauptmenge filtern.

Zuletzt bringt man den Bodensatz, den man mit der letzten Portion des Wassers aufschüttelt, aufs Filter. Das Filter wird mit destilliertem Wasser ausgewaschen, bei 105° getrocknet und nach dem Erkalten im Exsiccator im Wägegläschen gewogen. Wenn die Filter nicht verascht zu werden brauchen, so können sie bei wiederholter Untersuchung des gleichen Wassers aufbewahrt und untereinander verglichen werden.

Auf diese Methode gründet SIERP⁴ sein Filterblätterverfahren, mit dem er z. B. das Abklingen einer Verschmutzung in einem Fluß verfolgen kann.

Bei größerem Gehalt an Schwebestoffen werden 1—10 Liter durch ein Kupfersieb nach KOLKWITZ⁵ gegeben und der Siebrückstand nach Raummessung entweder gesondert gewogen oder zuletzt auf die Nutsche gebracht.

β) Bestimmung der Sinkstoffe. Verwendung finden Absetzgläser von 250—1000 ccm Inhalt entweder in Form von Spitzgläsern (IMHOFF-Kelche) oder Gläser mit Abflußhahn (nach SPILLNER). Nach einer Stunde und kurz vor Ablauf der 2. Stunde dreht man das Glas ruckweise um seine lotrechte Achse, um auch die an den Glaswänden hängenden Teilchen zum Absetzen zu bringen. Nähere Angaben hierüber gibt SIERP⁶. Das abgelesene Volumen der Schwebestoffe wird auf 1 Liter umgerechnet. Nach NOLTE⁷ bestimmt man bei Belebtschlammanlagen den prozentualen Schlammgehalt durch Messung nach 5, 10, 20, 30 Minuten und nach 1, 2 und 25 Stunden und erhält eine Absetzkurve, die Aufschluß über die Dichte des Schlammes gibt.

Die raummäßig bestimmten Schwebestoffe können, wie unter γ angegeben, zentrifugiert und nach 3stündiger Trocknung gewogen werden.

Nähere Feststellungen über Raum- und Wassergehalt des Schlammes gibt STRELL⁸.

¹ KIMBERLY u. HOMMON: The practical advantages of the Gooch crucible in the determination of the total and volatile suspended matter in sewage. Journ. inf. Dis. 1906, 2, 123.

² Beispiel: Suspendierte Stoffe: 42 mg/Liter — Glührückstand: 8 mg/Liter = Glührückstand der suspendierten Stoffe: 34 mg/Liter.

³ Von Schleicher & Schüll, Schwarzband oder ein gleichwertiges.

⁴ SIERP: Beurteilung der Wasserverschmutzung mittels des Filterblätterverfahrens. Vom Wasser 1932, 6, 252.

⁵ KOLKWITZ: Pflanzenphysiologie, S. 321. Jena: Gustav Fischer 1935.

⁶ SIERP: Häusliches und städtisches Abwasser. Im Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. VIII/1. Berlin: Julius Springer 1938.

⁷ NOLTE: Entwurf der Vorschläge für Einheitsverfahren der Abwasseruntersuchung. 1934.

⁸ Siehe Fußnote 1, S. 26.

γ) Volumetrische Bestimmung der absiebbaren Stoffe. An Ort und Stelle werden je nach der zu erwartenden Menge an Schwebestoffen 5 bis 10 Liter Wasser durchgeseibt (vgl. S. 27). Den in ein Plankonglas gebrachten abgesiebten Rückstand läßt man 4 Stunden absetzen und gibt den Rückstand für 1 cbm Wasser an. Der Rückstand wird mikroskopiert¹ oder nach Zentrifugieren in einen Tiegel gebracht, zum Trocknen eingedampft und nach 3stündigem Trocknen bei 105° gewogen. Die Gewichtszunahme ergibt die Trockensubstanz der absiebbaren Schwebestoffe, bezogen auf 1 Liter oder 1 cbm Wasser.

Angabe der Ergebnisse nach den Einheitsverfahren. 1. (zu β). Es werden die auf 1 cbm abgerundeten Zahlen für 1 Liter Wasser angegeben.

Beispiel: Absetzbare Stoffe: 37 ccm/Liter.

2. (zu γ). Es werden die auf $\frac{1}{10}$ ccm abgerundeten Zahlen für 1 cbm Wasser angegeben.

Beispiel: Absiebbare Stoffe: 4,3 ccm/cbm.

δ) Bestimmung des Glühverlustes. Der nach vorstehenden Verfahren erhaltene gewogene Trockenrückstand der suspendierten Stoffe wird vorsichtig im Veraschungsöfen oder auf einem Pilzbrenner geglüht. Bei einem Bunsenbrenner, muß man den Tiegel durch einen kleinen Porzellantiegel vor der direkten Wirkung der Flamme schützen. Sind sämtliche organischen Anteile restlos verbrannt, läßt man den Tiegel abkühlen und wägt den Glührückstand. Umrechnung erfolgt als mg/Liter. Siehe unter α.

War das Tiegel-Gewicht gleich a g, mit den suspendierten Stoffen gleich b g und mit dem Glührückstand gleich c g, so ist der Glühverlust der Schwebestoffe, also der organische Anteil, gleich $b-c$. Um Verwechslungen mit Glührückstand und Glühverlust des Abdampfückstandes zu vermeiden, schlägt NOLTE² folgende Ausdrucksweise vor:

Gesamte Schwebestoffe:	$b - a$.
Organische Schwebestoffe:	$b - c$.
Mineralische Schwebestoffe:	$c - a$.

Der auf dem Tiegel befindliche Rückstand der geglühten Schwebestoffe oder auch der Rückstand der Schwebestoffe im Tiegel wird mit heißer 10%iger Salzsäure mehrmals ausgewaschen. Nach dem Verdrängen der Salzsäure durch destilliertes Wasser wird der Tiegel wieder bei 105° C 1 Stunde getrocknet und gewogen. Der Gewichtsverlust entspricht dem säurelöslichen Anteil, der entweder als Prozente der Schwebestoffmenge bzw. der mineralischen Schwebestoffe oder als mg/Liter angegeben wird.

5. Abdampfückstand und dessen Glühverlust.

Es bestehen häufig Zweifel, ob bei einem trüben oder schwebestoffhaltigen Wasser der Trockenrückstand in filtriertem oder unfiltriertem Wasser bestimmt wird, oder ob man das Wasser durch Stehenlassen vorher klärt. Ein Absetzenlassen des Wassers ist nur dann am Platze, wenn es sich um grobe oder schwere Sinkstoffe handelt, wie z. B. Sand. Auch grobe mitgerissene Stoffe, wie Kotballen, Holz u. dgl. läßt man bei der Bestimmung zurück und macht einen entsprechenden Vermerk zu den Ergebnissen der Analyse. Wenn das Wasser bei der Entnahme klar war und erst später eine Trübung eintrat, so ist das Wasser umzuschütteln und im nichtfiltrierten Zustand zu verwenden.

¹ Vgl. KOLKWITZ: Biologische, volumetrische und gravimetrische Bestimmung der Sink- und Schwebestoffe. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1938, 14, 16.

² NOLTE: Entwurf der Vorschläge für deutsche Einheitsverfahren für Wasseruntersuchung. 1934.

Um eine Vereinbarung in der Ausdrucksweise zu erzielen, schlagen die Einheitsverfahren folgende Begriffsbestimmung vor:

Gesamtrückstand = Schwebestoffe (suspendierte Stoffe) + Abdampfrückstand.

Die suspendierten Stoffe lassen sich also, wie bereits als indirektes Verfahren auf S. 26 angegeben, aus dem Gesamtrückstand abzüglich Abdampfrückstand ermitteln.

Bei den Verfahren zur Ermittlung des Trockenrückstandes wird meist angegeben, daß bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden soll. Es ist jedoch, besonders bei der Bestimmung des Rückstandes von Abwässern, oft schwer, ein konstantes Gewicht zu erzielen. OLSZEWSKI¹ läßt zunächst 2 Stunden bei 110° C trocknen und nach dem Erkalten wägen. Nach nochmaligem einstündigem Trocknen wird wiederum gewogen, indem man die vorher ermittelten Gewichte auf die Waagschale legt und möglichst rasch wägt. TILLMANS² empfiehlt eine 3stündige Trocknung bei 110° C. Das Wägen muß sofort nach dem Erkalten im Exsiccator erfolgen, da der Rückstand andernfalls wieder Wasser anzieht.

Die Einheitsverfahren schreiben genau wie bei der Bestimmung der suspendierten Stoffe eine Trocknung bei 105° C vor.

a) Gesamtrückstand.

Nach den Einheitsverfahren sind 100 ccm der gut umgeschüttelten, unfiltrierten Probe in einer gewogenen Platinschale auf dem Wasserbade einzudampfen, dann bis zur Gewichtskonstanz bei 105° C im Trockenschrank zu behandeln und nach dem Erkalten im Exsiccator zu wägen. Ergibt sich hierbei ein Gehalt von weniger als 50 mg/Liter, so ist eine größere Wassermenge anzuwenden und bei der Berechnung zu berücksichtigen.

b) Abdampfrückstand.

100 ccm oder eine entsprechend größere Wassermenge sind unmittelbar nach der Entnahme durch ein quantitatives Filter (etwa Schleicher & Schüll, Weißband 589, oder ein Filter ähnlicher Porenweite) zu filtrieren. Entstehen nach dem Filtrieren in der Probe Niederschläge oder Trübungen, so sind diese vor dem Abmessen der zur Bestimmung verwendeten Wassermenge durch Umschütteln gleichmäßig in der Flüssigkeit zu verteilen. Da durch Papierfilter erhebliche Mengen an Kolloiden zurückgehalten werden können, schlägt NOLTE³ die bereits anderweitig empfohlene Benutzung eines Filterpapiers vor, das als Faltenfilter verwendet werden soll und Kolloide nicht zurückhält⁴. Wird bei Abwasser eine Filtration vorgenommen, so gibt man zweckmäßig die Filtermarke an. Das Filtrat ist in einer gewogenen Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne einzudampfen.

NOLTE empfiehlt, möglichst Schalen in der für die amtliche Weinuntersuchung vorgeschlagenen Form zu nehmen. Wird der die abgemessene Wassermenge enthaltende Kolben während des Abdampfens auf das warme Wasserbad gestellt, so kann ein kristallinisches Ausfallen von Kohlensäurekalk an der Gefäßwand erfolgen. Man muß dann zur Lösung etwas Kohlensäure einleiten. Ähnliches kann erfolgen, wenn das Wasser längere Zeit in den Probeflaschen gestanden hat.

Dann wird der Rückstand weiter bis zur Gewichtskonstanz im Trockenschrank bei 105° C behandelt und nach dem Erkalten im Exsiccator gewogen.

¹ OLSZEWSKI: OHLMÜLLER-SPITTA, Untersuchung und Beurteilung des Wassers und Abwassers, S. 63. Berlin: Julius Springer 1931.

² TILLMANS: Die chemische Untersuchung des Wassers und Abwassers, S. 24. Halle-Saale: Wilh. Knapp 1932.

³ NOLTE: Entwurf der Vorschläge für deutsche Einheitsverfahren für Wasseruntersuchung. 1934.

⁴ Kreppfilterpapier Nr. 86 der Fa. Max Dreverhoff, Dresden N23, als Faltenfilter.

TILLMANS¹ empfahl früher eine einstündige Nachtrocknung bei 180° C, um eine Kontrolle der Summe der Einzelbestimmungen zu haben. Nach den Untersuchungen von NEU² hat er aber diese Kontrolle als zu unsicher erkannt, da der Abdampfrückstand nur einen ungefähren Anhalt der vorhandenen Salze angibt, zumal die möglichen Umsetzungen stark ins Gewicht fallen³.

c) Glühverlust des Abdampfrückstandes.

Der Abdampfrückstand ist in der Platinschale bei Anwendung gleichmäßiger Hitze (Veraschungsöfen⁴, Pilzbrenner, Luftbad usw.) bei etwa 600—700° C (dunkle Rotglut), gegebenenfalls unter vorherigem Anfeuchten und Trocknen mit einigen Tropfen Ammoniumnitratlösung zu veraschen.

Bei einem größeren Gehalt eines Abwassers an organischen Stoffen wird bei der Veraschung Kohlebildung eintreten. Man muß dann wie bei der amtlichen Anweisung für die Veraschung des Weinextraktes verfahren (die Kohle wird mit einem dicken Platindraht zerdrückt, mit heißem Wasser mehrmals ausgezogen und filtriert; nach Veraschung des Filters mit der restlichen Kohle wird dann das Filtrat unter vorsichtigem Glühen zugegeben). Auch bei noch so gelindem Glühen werden sich einige Stoffe verflüchtigen oder umsetzen, z. B. Carbonat, Nitrat und Chlorid, besonders des Magnesiums. Bei Abwässern sind diese Umsetzungen häufig nicht zu übersehen. Während des Veraschens, besonders bei Beginn des Erhitzens, ist auf den etwa auftretenden Geruch zu achten und seine Art im Befund zu vermerken.

In den meisten Fällen wird es genügen, die beim Glühen des Rückstandes sich abspielenden Erscheinungen (Farbenveränderungen, Auftreten von charakteristischen Dämpfen und Gerüchen) als das Ergebnis einer qualitativen Prüfung zu verzeichnen. Man hat dieselben in folgende Gruppen zusammengestellt:

1. Sind keine organischen Substanzen und vorwiegend Kalksalze vorhanden, so tritt nur ein Weißwerden des Rückstandes beim Glühen ein.
2. Ist wenig organische Substanz zugegen, so tritt beim Erhitzen eine leichte Braunfärbung ein, die rasch vorübergeht und schließlich einer rein weißen Farbe weicht.
3. Bei etwas größerer Menge organischer Stoffe zeigt sich an einzelnen Stellen Schwärzung des Rückstandes, die erst durch anhaltendes Erhitzen vertrieben werden kann.
4. Bei sehr großen Mengen organischer Beimengung tritt beim Erhitzen sofort eine Schwärzung der ganzen Masse und daneben oft ein Geruch nach verbrannten Federn oder Haaren auf; es ist schwer oder gar nicht möglich, eine weiße Asche zu erzielen. Mn und Fe bewirken auch Schwärzung bzw. Bräunung.

Nach dem Erkalten im Exsiccator ist zu wägen. Abdampfrückstand minus Glührückstand = Glühverlust des Abdampfrückstandes.

In manchen Fällen kann es notwendig sein, von dem Glührückstand qualitative und quantitative Analysen auszuführen (vgl. BÖMER und WINDHAUSEN⁵).

d) Sulfatrückstand.

Um eine, wenn auch sehr umständliche und daher etwas zweifelhafte Kontrolle der Summe der Einzelbestimmungen zu haben, ist vorgeschlagen worden, den Abdampfrückstand mit verdünnter Salzsäure und dann mit verdünnter Schwefelsäure zu behandeln und den Sulfatrückstand zu bestimmen. Zum Vergleich sind die Einzelbestandteile auf Sulfate umzurechnen⁶.

Der schwach geglühte Abdampfrückstand wird mit wenig Wasser und verdünnter Salzsäure ($d=1,12$) aufgenommen und mit verdünnter Schwefelsäure ($d=1,11$) versetzt. Auf a Gramm Abdampfrückstand sollen etwa $6 \cdot a$ ccm Schwefelsäure angewandt werden.

¹ TILLMANS: Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser. Halle/Saale: Wilh. Knapp 1915.

² NEU: Inaug.-Diss. Frankfurt a. M. 1930.

³ TILLMANS: Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser, 2. Aufl. Halle/Saale: Wilh. Knapp 1932.

⁴ Zum Beispiel von der Fa. Bergmann & Altmann, Berlin NW7, Luisenstr.

⁵ BÖMER u. WINDHAUSEN: Mineralstoffe. Im Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/2, S. 1208. Berlin: Julius Springer 1935.

⁶ GRÜNHUT: Trinkwasser und Tafelwasser, S. 527 u. 546. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1920.

Man dampft zur Trockne, entfernt den Schwefelsäureüberschuß durch Glühen und Abrauchen mit festem Ammoniumcarbonat und wägt nach dem Erkalten. Der Sulfatrückstand kann später zur Bestimmung der Kieselsäure dienen.

Die Analysenkontrolle ist am einfachsten wie folgt auszuführen: Man addiert die mg/Liter-Einzelwerte für K⁺, Na⁺, Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, Zn⁺⁺, Mn⁺⁺, Cu⁺⁺ und Pb⁺⁺. Den mg/Liter-Wert für Fe⁺⁺ rechnet man durch Multiplikation mit 1,4298 auf Fe₂O₃ um. Ferner addiert man die Millival/Liter-Werte von NO₂, NO₃, Cl⁻, SO₄⁻ und CO₃⁻, zieht hiervon die Millival/Liter NH₄⁺ und Fe⁺⁺ ab und berechnet den Rest durch Multiplikation mit 48,035 auf mg/Liter SO₄. Endlich rechnet man die mg/Liter HPO₄⁻, durch Multiplikation mit 0,7396 auf P₂O₅, und die mg/Liter H₂SiO₃ durch Multiplikation mit 0,7701 auf SiO₂ um. Alle diese Einzelbeträge sind dann noch zu addieren.

Angabe der Ergebnisse. Es werden auf ganze Milligramm abgerundete, auf 1 Liter berechnete Zahlen angegeben.

Beispiel: Gesamtrückstand: 389 mg/Liter. Abdampfrückstand: 347 mg/Liter. Glühverlust; 36 mg/Liter.

6. Elektrolytisches Leitvermögen.

Durch die Bestimmung der Leitfähigkeit erhält man einen Maßstab für den Gehalt an Elektrolyten im Wasser.

Die Feststellung des Leitvermögens kann entweder nach der akustischen Nullmethode oder durch ein optisches (visuelles) Verfahren der Gleichrichter-methode erfolgen. Namentlich die letztere gibt für die Wasseruntersuchung schnelle und gute Ergebnisse.

Die Ausführung der Untersuchung ist ausführlich im Handbuch der Lebensmittelchemie¹ beschrieben worden.

a) Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit.

Von dem zu untersuchenden Wasser stellt man die spezifische Leitfähigkeit fest. Als Normaltemperatur für die Messungen ist 18° festgelegt worden. Häufig wird sie aber auch bei 25° ermittelt. Dies ist aber im Untersuchungsbefund anzugeben. (Siehe auch S. 198.)

Nach THIEL² kann man eine annähernde Bestimmung kleiner Mengen verschiedener Elektrolyte im Wasser durch Leitfähigkeitsmessung vornehmen. Wenn man ein mittleres Äquivalentgewicht von 55 annimmt, so bedeutet: 550000 × spez. Leitfähigkeit = mg gelöste Salze im Liter.

Nimmt man Natriumchlorid als Grundlage einer Berechnung, würde man fast zum gleichen Faktor kommen. Man kann somit auf Grund der Leitfähigkeitsbestimmung ungefähr auf die Summe der gelösten Elektrolyte und somit der gelösten Salze eines Wassers schließen (vgl. auch S. 198).

Man kann die Summe der Elektrolyte aber auch als KCl angeben. Einen Anhalt hierfür geben die nachstehenden Werte für Kaliumchloridlösungen von 1—¹/₁₀₀ N.

Temperatur Grad	Molekularnormalität bei 18°			
	1	¹ / ₁₀	¹ / ₁₀₀	¹ / ₁₀₀₀
0	0,06541	0,00715	0,001521	0,000776
10	0,08319	0,00933	0,001994	0,001020
18	0,09822	0,01119	0,002397	0,001225
25	0,11180	0,01288	0,002765	0,001413

Die Bestimmung der elektrolytischen Leitfähigkeit kann man in Beziehung bringen zu dem Glührückstand, während der Interferometerwert auch gelöste Nichtelektrolyte und Kolloide anzeigt (vgl. S. 35).

¹ Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/1, S. 232. Berlin: Julius Springer 1933.

² THIEL: Verwertung der Meßergebnisse der elektrolytischen Leitfähigkeit. Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/1, S. 259. Berlin: Julius Springer 1933.

Bei Nichtelektrolyten, wie Zucker, Harnstoff usw. sinkt bei steigender Konzentration die Leitfähigkeit. Nach THIEL¹ verringert 1% Rohrzucker bei 25° die Leitfähigkeit einer 1/4 N.-Kaliumchloridlösung um 3%. Da es sich bei den meisten Wässern um sehr verdünnte Lösungen handelt, kommt die Beeinflussung weniger in Betracht. Die Gegenwart von Nichtelektrolyten ist namentlich bei der Bestimmung von konzentrierten Abwässern zu berücksichtigen. Ähnliches gilt für die Kolloide, wenn auch hier die Beeinflussung namentlich in verdünnten Lösungen weniger auffällig ist. Auch durch Suspensionen wird die Leitfähigkeit etwas beeinflusst².

b) Leitfähigkeitstitation.

Mit Hilfe der Leitfähigkeitstitation (konduktometrische Maßanalyse³) wird die Änderung der Leitfähigkeit beobachtet, wenn der zu titrierenden Lösung Reagens zugesetzt wird. Durch graphische Darstellung der Leitfähigkeitsänderung erhält man ein vollständiges Bild des Titrationsverlaufes. Wenn neben dem zu bestimmenden Ion eine zu große Menge anderer Elektrolyte vorhanden ist, werden die Bedingungen für die Konduktometrie ungünstig.

Die konduktometrische sowie die potentiometrische Maßanalyse ist vor allem dann anzuwenden, wenn es sich um trübe und gefärbte Wässer handelt.

Über die Verwendbarkeit der elektrometrischen Leitfähigkeit zur Bestimmung des Calcium-, Magnesium-, Nitrat- und Sulfatgehaltes in Trinkwässern, nachdem man die Ionenart als Niederschlag isoliert und dann in eine Leitfähigkeitsform übergeführt hat, berichtet SARTORIUS⁴.

7. Lichtbrechung.

Über die Grundlagen der Refraktometrie und Interferometrie hat LÖWE⁵ (vgl. S. 198) berichtet. Die mannigfaltigen Anwendungsmöglichkeiten der interferometrischen Meßmethoden sind in einer Monographie zusammengestellt⁶.

Das Interferometer (Fa. Carl Zeiss, Jena), dessen Prinzip auf einer optischen Messung der Differenz in den Beugungserscheinungen zweier Wasserproben beruht, welche nebeneinander in je einer Wasserkammer untergebracht sind — das eine Wasser ist das zu untersuchende, das andere das Vergleichswasser — ist auch als Reiseinstrument konstruiert worden, so daß nötigenfalls die Untersuchungen an Ort und Stelle stattfinden können.

Bei klarem Wasser wird eine 8-cm-Kammer, bei trübem eine 4- oder 2-cm-Schicht angewendet. Eine Korrektur für den Gasgehalt des Wassers und eine Temperaturumrechnung sind nicht erforderlich. Die Analysenangaben erfolgen in Trommelteilen. Mit diesem indirekten Maße haben sich bisher nach LÖWE⁷ alle Autoren bemüht, die laufend Trinkwasser und Flußwasser interferometrisch kontrollieren. Diese Maßzahl wird in analytische Werte umgewertet. LÖWE⁷ erinnert an die Arbeiten von OLSZEWSKI⁸ und PRÉE⁹ im Dresdner Wasser-

¹ Siehe Fußnote 2, S. 31.

² Vgl. Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/1, S. 255. Berlin: Julius Springer 1933.

³ KOLTHOFF: Konduktometrische Titration. Dresden: Theodor Steinkopff 1923. — JANDER u. PFUND: Die visuelle Leitfähigkeitstitation. Stuttgart: Ferd. Enke 1929.

⁴ SARTORIUS: Die Verwendbarkeit der elektrischen Leitfähigkeit zur Bestimmung des Calcium-, Magnesium-, Nitrat- und Sulfatgehaltes in Trinkwässern. Gesundh.-Ing. 1931, 54, 36.

⁵ LÖWE: Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/1, S. 293. Berlin: Julius Springer 1933.

⁶ Vgl. BERL u. RANES: Die Anwendung der Interferometrie in Wissenschaft und Technik, Bd. 19: Der Fortschritt der Chemie. Berlin: Gebrüder Bornträger 1928.

⁷ LÖWE: Vom Wasser 1936, 11, 235.

⁸ OLSZEWSKI: Praktische Erfahrungen im Wasserwerkslaboratorium. Gas- u. Wasserfach 1922, 65, 559.

⁹ PRÉE: Anwendungsmöglichkeiten des Zeiss'schen Flüssigkeitsinterferometers bei Trinkwasseruntersuchungen. Inaug.-Diss. Dresden 1931.

werk und an die Bestimmung des Kolloidgehaltes in Abwässern durch MARC und SACK (vgl. S. 36).

Die verschiedenen im Wasser enthaltenen Salze brechen das Licht verschieden stark. Nach ihrer steigenden Lichtbrechung lassen sich die Kationen ordnen: K^+ , Na^+ , Ca^{++} , Mg^{++} und die Anionen NO_3^- , HCO_3^- , SO_4^{--} , Cl^- , CO_3^{--} .

PRÉÉ¹ hat die Lichtbrechung verschiedener Salze, die im Trinkwasser enthalten sein können, untersucht und mit dem bei 110° C erzielten Abdampfrückstand verglichen. In der nebenstehenden Tabelle sind die Interferometeranzeigen für die 8-cm-Kammer und die Abdampfrückstände der Konzentration 1:1000 angegeben.

Stellt man die Interferometeranzeigen dieser Stammlösungen und der aus ihnen gewonnenen Verbindungen in Diagrammen zusammen, so erhält man gerade Linien. Da bei Ablesungen mit wesentlich über 1000 Trommelteilen Abweichungen einzutreten beginnen, so sind bei höheren Konzentrationen Kammern mit geringeren Schichten zu nehmen und die Ablesungen entsprechend zu multiplizieren.

Es ist zunächst bemerkenswert, daß die Abdampfrückstände der Bicarbonate infolge des Entweichens von Kohlensäure zu niedrige Werte ergeben. Bei bicarbonathaltigen Wässern erhält man somit zu geringe Abdampfrückstände.

Auffällig ist meines Erachtens, daß der Interferometerwert für Calciumbicarbonat, dem hauptsächlichsten Bestandteil der natürlichen Wässer, in Trommelteilen bei der 8-cm-Kammer fast dem theoretischen Wert in mg-Liter entspricht. Auch Magnesiumbicarbonat zeigt nur eine geringe Erhöhung, ebenso Natriumchlorid. Eine etwas größere Erhöhung zeigt Calcium- und Magnesiumsulfat, während Kaliumnitrat einen außerordentlich niedrigen Wert zeigt. Wären also in einem Wasser nur die genannten Salze enthalten, so würden die Trommelteile multipliziert mit 0,9 einen ungefähren Anhalt für die Summe der gelösten Elektrolyte ergeben. Enthält ein Wasser wenig Nitrat und Sulfat, so ergeben schon die Trommelteile ohne Multiplikation einen guten Maßstab.

Die Lichtbrechung zeigt aber nicht allein Werte für Elektrolyte an, sondern auch Werte für Nichtelektrolyte und kolloid gelöste Stoffe (s. Kapitel Kolloide, S. 35). Die Interferometeranzeige läßt sich daher mit dem Abdampfrückstand, wenn man von den Fehlern der Bestimmung absieht und zu niedrige Werte bei Bicarbonatgehalt usw. berücksichtigt, in Beziehung setzen, während die Leitfähigkeit mehr dem Glührückstand entspricht. Sie gibt ferner (Trommelteile für die 8-cm-Kammer $\times 0,9$) einen ungefähren Anhalt für den Gehalt eines Wassers an Kolloiden und gelösten Nichtelektrolyten im Vergleich mit der spezifischen Leitfähigkeit $\times 550000$ (vgl. S. 31).

Bereits beim Filtrieren von Wasserproben tritt eine Erhöhung der Lichtbrechung auf. Das erste Filtrat muß daher verworfen werden.

Die Lichtbrechung dient vor allen Dingen zur Feststellung der natürlichen Schwankungen in der Wasserbeschaffenheit (z. B. im Wasserwerk² und zum Verfolg von Wasser-

	Interf. Trommelteile	Abdampfrückstand mg/Liter
Na_2CO_3	1360	1000,4
$NaCl$	1130	1000,8
Na_2SO_4	1094	1000,8
$NaHCO_3$	810	635,2
$NaNO_3$	726	1001,0
K_2CO_3	1042	1000,8
KCl	862	1001,0
K_2SO_4	752	1000,0
$KHCO_3$	664	686,4
KNO_3	606	1000,4
$CaCl_2$	1442	1000,4
$CaSO_4$	1233	1000,0
$Ca(HCO_3)_2$	1020	630,4
$Ca(NO_3)_2$	978	1000,0
$MgCl_2$	1592	1000,0
$MgSO_4$	1307	1000,4
$Mg(HCO_3)_2$	1108	577,6
$Mg(NO_3)_2$	1004	1000,0

¹ Siehe Fußnote 9, S. 32.

² OLSZEWSKI: Praktische Erfahrungen im Wasserwerkslaboratorium. Gas- u. Wasserfach 1922, 65, 560.

strömungen: Feststellung der Meeresströmungen¹ und der Strömungen eines Flusses durch einen See²).

Angabe der Ergebnisse. Als Interferometeranzeige in Trommelteilen für die 8-cm-Kammer³. Die mit der 4- oder 2-cm-Kammer ermittelten Werte sind auf die 8-cm-Kammer umzurechnen, d. h. mit 2 bzw. 4 zu multiplizieren.

8. Kolloide.

Zahlreiche an und für sich unlösliche Stoffe können unter gewissen Bedingungen im Wasser kolloid gelöst enthalten sein. Dies trifft besonders in Abwässern, Flußwässern usw. zu. Nach HOFER⁴ werden drei Verteilungszustände unterschieden (vgl. auch STRELL⁵):

1. Ist der mittlere Durchmesser der Teilchen kleiner als $1\ \mu\mu$, so handelt es sich um Molekulardispersoide (echte Lösung).

2. Schwankt der Durchmesser zwischen $1\ \mu\mu$ und $0,1\ \mu$, so spricht man von einer kolloidalen Lösung.

3. Ist der Durchmesser der Teilchen größer als $0,1\ \mu$, so bezeichnet man sie als grobdispers.

Die Kolloide können durch Elektrolyte gefällt werden. Dieser Vorgang tritt bei der Wasserreinigungstechnik⁶ und in der Natur⁷ beim Zusammenfluß verschieden zusammengesetzter Wässer ein. Die mineralischen Kolloide können sich unter Umständen gegenseitig ausflocken. Es wird auch hiervon in der Wasserreinigungstechnik häufig Gebrauch gemacht.

Die Fällungsmittel und auch die Abwasserkolloide gehören oft zu den reversiblen Kolloiden, d. h. im stark sauren oder alkalischen Bereich können sie wieder in den Solzustand übergehen. Verschiedene Kolloide wirken als Schutzkolloide, d. h. sie verhindern die Ausflockung⁸. Die organischen Kolloide sind bei Abwässern die Träger der Fäulnis. Sie können als hydrophile, d. h. als wasseraufnehmende Kolloide vorhanden sein. Sie sind die Ursache der wasserbindenden Eigenschaften des Schlammes.

Vorbehandlung.

Sind in dem (Ab-)Wasser suspendierte Teilchen enthalten, so filtriert man durch ein Papier⁹, das Kolloide nicht zurückhält (vgl. Bestimmung des Abdampfrückstandes, S. 29).

Vorprüfung.

a) Bestimmung des Trübungsgrades (vgl. S. 23). Sehr viele kolloid gelöste Stoffe geben keine klare Lösung. Eine Opaleszenz und Trübung ohne Schwebstoffe ist daher ein Anzeichen für eine kolloidale Lösung. Die Bestimmung des Trübungsgrades ergibt einen Anhalt für die Menge der kolloid gelösten Stoffe anorganischer und organischer Natur.

¹ PAPE: Bestimmung des Salzgehaltes im Seewasser. Ann. Hydrogr. usw. 1922, 50, 193; 1924, 52, 249.

² BREEST: Der Verlauf des Rheines durch den Bodensee. Int. Rev. Hydrobiol. 1923, 11, 225.

³ Interferometeranzeige $\times 1,1$ = ungefähre Summe der gelösten Stoffe ausgedrückt in mg/Liter NaCl. Siehe ferner S. 198.

⁴ HOFER: Ultramikroskopische Beobachtungen zur Beurteilung des Wassers. Vom Wasser 1932, 6, 146.

⁵ STRELL: Über Wasser- und Abwasserdispersoide. Gesundh.-Ing. 1935, 58, 533.

⁶ Vgl. STERP: Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. VIII/1, S. 353. Berlin: Julius Springer 1939.

⁷ Vgl. STERP: Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. VIII/1, S. 45. Berlin: Julius Springer 1939.

⁸ Vgl. STERP: Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. VIII/1, S. 356. Berlin: Julius Springer 1939.

⁹ Kreppfilterpapier Nr. 86 der Fa. Max Dreverhoff, Dresden N 23, als Faltenfilter.

b) **Schüttelprobe nach BECK¹ und von DARANYI².** Ein Reagensglas wird mit dem zu untersuchenden Wasser mehrmals ausgespült und dann zu $\frac{3}{4}$ mit der Probe gefüllt, mit 2 Tropfen Methylenblaulösung versetzt und 10 Sekunden lang in waagerechter Richtung gleichmäßig kräftig hin- und hergeschüttelt. Sind hydrophile organische Kolloide enthalten, so wird eine Blasenschaumbildung erzeugt. Je nach der Stärke des Schaumes und der Dauer seines Bestehenbleibens über dem Wasser wird der Befund als wenig, wenn der Schaum kleinblasig ist und nach 1—2 Sekunden verschwindet, und als stark positiv, wenn der Schaum länger stehenbleibt und nach und nach in ziemlich großblasige Schaumperlen übergeht, oder als negativ bezeichnet (siehe auch S. 2 und S. 14).

Quantitative Bestimmung.

a) **Filtration durch Ultrafilter nach ZSIGMONDY³.** Von dem in der Vorbehandlung gewonnenen Filtrat verdampft man 100 ccm in einer Platinschale auf dem Wasserbad und trocknet den Rückstand bis zur Gewichtskonstanz bei 105°. Man erhält so die Gesamtmenge der Krystalloide und Kolloide. Einen anderen Teil des bei der Vorbehandlung gewonnenen Filtrates filtriert man nach URBAIN und MILLER⁴ durch ein Cellophanfilter (Cellafilter⁵). 100 ccm des Filtrates dampft man ein und trocknet wie oben angegeben. Die Differenz der beiden Bestimmungen gibt die durch das Cellophanfilter zurückgehaltenen Kolloide an.

Sollen nur die oxydierbaren Kolloide bestimmt werden, so kann man den Kaliumpermanganatverbrauch des Wassers vor und nach der Ultrafiltration bestimmen.

b) **Ultramikroskopische Betrachtung.** Im Ultramikroskop sind die kolloidgelösten Teilchen als runde, helle oder durch die Lichtbeugung gefärbte Lichtscheibchen erkennbar, teils mit scharfer, teils mit unscharfer Begrenzungslinie. Die Ultramikroskopie kann nach HOFER⁶ die Ultrafiltration nicht ersetzen, sie dient aber zur Beurteilung des kolloiden Zustandes.

So befindet sich die in vielen natürlichen Rohwässern vorhandene organische Substanz, die in der Wasseranalyse durch den Kaliumpermanganatverbrauch charakterisiert wird, zum Teil im kolloidgelösten Zustand.

c) **Fällung mit einem Elektrolyten.** Man gibt zu dem zu untersuchenden Wasser, wie bei der Untersuchung von Öl und Seife angegeben (vgl. S. 154), entweder 2%ige Aluminiumsulfatlösung oder Eisenchloridlösung und läßt absetzen. Vor und nach der Behandlung bestimmt man den Kaliumpermanganatverbrauch und erhält einen Maßstab für oxydierbare Kolloide (S. 199, oben).

d) **Unterschied zwischen Interferometeranzeige und spezifischer Leitfähigkeit.** Wie auf S. 31 angegeben, ergibt die spezifische Leitfähigkeit nur die Summe der gelösten Elektrolyte, während im Interferometer auch die molekulardispersen Nichtelektrolyte und die Kolloide zur Wirkung kommen⁷.

¹ BECK: Über eine einfache Art zur Feststellung der Verschmutzung und der Härte von Gebrauchswässern beim Gebrauch zu Desinfektionslösungen. Zeitschr. Desinfektions-, Gesundheitswesen 1925, 17, Heft 5.

² v. DARANYI: Die Anwesenheit von hydrophilen Kolloiden im Trinkwasser. Dtsch. med. Wehschr. 1925, 51, 23.

³ ZSIGMONDY: Über feinporige Filter und neue Ultrafilter. Biochem. Zeitschr. 1926, 171, 198. — Zeitschr. angew. Chem. 1926, 39, 398.

⁴ URBAIN u. MILLER: Untersuchungen über die Sauerstoffbildung bei der Ausflockung eines negativen Kolloides durch einen Elektrolyten. Kolloid-Zeitschr. 1930, 51, 326.

⁵ Vereinigung Göttinger Werke, Göttingen.

⁶ Siehe Fußnote 4, S. 34.

⁷ K. NAUMANN: Trübungsmessung, Nephelometrie und Interferometrie im Dienst der Wasseruntersuchung. Vom Wasser 1929, 3, 132.

Die Differenz der Werte der Bestimmungen im Interferometer (Trommelteile für die 8-cm-Kammer $\times 0,9$) und der spezifischen Leitfähigkeit $\times 550000$ (vgl. S. 31) gibt einen gewissen Anhalt für den Gehalt des Wassers an Kolloiden und molekulardispersen Nichtelektrolyten.

Direkt kann man unter Umständen den Gehalt an Kolloiden im Interferometer durch Ausschüttelung mit Adsorptionsmitteln bestimmen.

MARC und SACK¹ bestimmen zunächst den Interferometerwert für das zu untersuchende Wasser, schütteln mit Bariumsulfat aus, filtrieren und interferometrieren nochmals. Die Differenz ergibt die Kolloide. Das Filtrieren der Bariumsulfatschüttelung bereitet Schwierigkeiten. NAUMANN² schüttelt daher mit Carbo medicinales Merck aus und verfährt im übrigen genau so.

9. Wasserstoffionenkonzentration (p_H -Wert).

Nach E. NAUMANN und K. NAUMANN³ ist die Reaktionsmessung, d. h. die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration, nicht nur ein unerläßlicher Bestandteil jeder vollgültigen Wasseranalyse, sondern sie ist auch Allgegenwart bei der Überwachung von Wassergewinnungs- und Aufbereitungsanlagen geworden⁴.

Die Bathmetrie befaßt sich nach THIEL⁵ mit der Bestimmung der Säurestufen, d. h. der negativ gezählten BRIGGSchen Logarithmen der Wasserstoffionenaktivität, vornehmlich in wäßrigen Lösungen. Die Bezeichnung Stufe im Sinne von Wasserstoffionenstufe oder Säurestufe hat zuerst FRIEDENTHAL⁶ geprägt. SÖRENSEN⁷ hat die Bezeichnung Wasserstoffionenexponent und das Symbol p_H vorgeschlagen, das sich allgemein eingebürgert hat.

Neutrale Reaktion . . . $[H^+] = 10^{-7}$, $p_H = 7$.

Saure Reaktion . . . $[H^+] > 10^{-7}$, $p_H < 7$.

Alkalische Reaktion . . $[H^+] < 10^{-7}$, $p_H > 7$.

SÖRENSEN⁸ gibt folgende Umrechnungstabelle:

p_H	$[H^+]$	p_H	$[H^+]$	p_H	$[H^+]$
n,00	$1,00 \cdot 10^{-n}$	n,35	$4,47 \cdot 10^{-(n+1)}$	n,70	$2,00 \cdot 10^{-(n+1)}$
n,05	$8,91 \cdot 10^{-(n+1)}$	n,40	$3,98 \cdot 10^{-(n+1)}$	n,75	$1,78 \cdot 10^{-(n+1)}$
n,10	$7,94 \cdot 10^{-(n+1)}$	n,45	$3,55 \cdot 10^{-(n+1)}$	n,80	$1,59 \cdot 10^{-(n+1)}$
n,15	$7,08 \cdot 10^{-(n+1)}$	n,50	$3,16 \cdot 10^{-(n+1)}$	n,85	$1,41 \cdot 10^{-(n+1)}$
n,20	$6,31 \cdot 10^{-(n+1)}$	n,55	$2,82 \cdot 10^{-(n+1)}$	n,90	$1,26 \cdot 10^{-(n+1)}$
n,25	$5,62 \cdot 10^{-(n+1)}$	n,60	$2,51 \cdot 10^{-(n+1)}$	n,95	$1,12 \cdot 10^{-(n+1)}$
n,30	$5,02 \cdot 10^{-(n+1)}$	n,65	$2,24 \cdot 10^{-(n+1)}$		

Beispiele: a) Das Wasser habe einen p_H -Wert von 6,85, so ist $n=6$. Zu n,85 findet man in der Tabelle: $1,41 \cdot 10^{-(n+1)}$. Die entsprechende Wasserstoffionenkonzentration ist somit $1,41 \cdot 10^{-(6+1)}$ oder $1,4 \cdot 10^{-7}$.

b) Das Wasser habe eine Wasserstoffionenkonzentration von $7,08 \cdot 10^{-8}$ oder $7,08 \cdot 10^{-(7+1)}$. Der dazugehörige Wert in der Tabelle ist n,15. Der p_H -Wert ist somit 7,15.

¹ MARC u. SACK: Über eine einfache Methode zur Bestimmung der Kolloide in Abwässern und über die Verwendung des Flüssigkeitsinterferometers bei der Wasseruntersuchung überhaupt. Kolloidchem. 1914, Beih. 5, 375.

² Siehe Fußnote 7, S. 35.

³ E. NAUMANN u. K. NAUMANN: Die praktische Ausführung der Reaktionsmessung von Wasser. Gas- u. Wasserfach 1935, 78, 901.

⁴ Vgl. OLSZEWSKI: Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration des Trinkwassers. Chem.-Ztg. 1924, 48, 309.

⁵ THIEL: Bathmetrie im Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/1, S. 136. Berlin: Julius Springer 1933.

⁶ FRIEDENTHAL: Zeitschr. Elektrochem. 1904, 10, 114.

⁷ SÖRENSEN: Enzymstudien über die Messung und die Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration bei enzymischen Prozessen. Biochem. Zeitschr. 1909, 21, 131.

⁸ SÖRENSEN: Aus MICHAELIS: Die Wasserstoffionenkonzentration. Berlin: Julius Springer 1922.

a) Colorimetrische Bestimmungen.

Die colorimetrischen Verfahren beruhen auf der Anwendung von Indicatoren.

Es sind dies nach THIEL¹ Farbstoffe, deren Farbe in gesetzmäßiger Weise von der Konzentration der Wasserstoffionen (und Hydroxylionen) wäßriger Lösungen abhängt. Diese Beziehungen beruhen darauf, daß die Indicatoren selbst Säure- und Baseneigenschaften (manchmal beides) haben und bei ihnen Ionen und ungespaltene Stoffe verschiedene Farben besitzen.

α) Einfarbige Indicatoren. Die isomere Form ist farblos. Der Farbumschlag vollzieht sich nach farbig. Die Intensität hängt von der Indicatorkonzentration und vom Umschlagsgrad des Indicators ab.

MICHAELIS² benutzt bei einfarbigen Indicatoren, um den Säurefehler zu vermeiden, eine sehr verdünnte Lösung und besonders lange Kolorimeterrohre. Bei Verwendung der von ihm empfohlenen Dauerreihen von Vergleichslösungen muß dagegen mehr Indicator zugesetzt werden. Er verwendet namentlich die Indicatoren m- und p-Nitrophenol. TILLMANS³ beschreibt die Ausführung der Bestimmung ausführlich.

β) Mehrfarbige Indicatoren. Meist werden zweifarbige Indicatoren angewandt, die im alkalischen und sauren Gebiet verschiedene Farben aufweisen und im Umschlagsgebiet des Indicators Mischfarben zeigen.

Vorprüfung. Zur richtigen Wahl des Indicators mit dem in Betracht kommenden Umschlagsgebiet ist die Vorprüfung mit einem Universalindicator nötig. Über die Zusammensetzung von Universalindicators berichtet L. W. HAASE⁴.

Am gebräuchlichsten ist der Universalindicator von Merck⁵. Kleine, rein weiße Porzellanschälchen werden mittels einer Pipette (um den Verlust von Kohlensäure zu vermeiden) mit etwa 2—3 ccm Wasser beschickt und 1 Tropfen Universalindicator Merck zugefügt. Die auftretende Färbung wird mit einer Farbenskala⁶ verglichen und daraus der p_H -Wert direkt abgelesen.

CZENSNY⁷ gibt zur besseren Unterscheidung der p_H -Werte von 7,5—9 zu 100 ccm Merckschem Universalindicator 5,6 ccm 1%ige alkoholische Phenolphthaleinlösung. Er hat folgende Farbtabelle aufgestellt:

Färbung	p_H -Wert	Färbung	p_H -Wert	Färbung	p_H -Wert
rot	4,4	grünlich-gelb	6,4	grünstichiges Blau	8,4
gelblich-rot	4,8	gelblich-grün	6,8	blau	8,8
orange	5,2	rein-grün	7,2	blauviolett	9,2
orange-gelb	5,6	bläulich-grün	7,6	hellviolett	9,6
gelb	6,0	grünlich-blau	8,0	dunkelviolett	10,0

Außerdem gibt er für die einzelnen Stufen Vergleichsfarblösungen (s. Tabelle 8, S. 187) an, die in zugeschmolzenen Ampullen⁸ aufbewahrt werden können. W. OHLE⁹ nimmt den Universalindicator von Nagel¹⁰.

Ausführung. Durch die orientierende Vorprüfung ist der p_H -Wert ungefähr festgestellt worden. Man wählt in der Tabelle 3, S. 184, den in Betracht kommenden Indicator. Zu 10 ccm des zu prüfenden Wassers gibt man 2—10 Tropfen der Indicatorlösung. Man vergleicht in vertikaler Aufsicht mit einer der in

¹ THIEL: Vgl. Kapitel Indicatorenkunde im Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/1, S. 174. Berlin: Julius Springer 1933.

² MICHAELIS: Die Bestimmung der Wasserstoffzahl in Trink-, Fluß- und Meerwasser mit Indicatoren ohne Puffer. Z. 1921, 42, 25. — Vgl. auch Biochem. Zeitschr. 1921, 33, 307.

³ TILLMANS: Die chemische Untersuchung des Wassers und Abwassers, S. 14. Halle-Saale: Wilh. Knapp 1932.

⁴ HAASE: Die Zusammensetzung von Universalindicators. Vom Wasser 1936, 11, 276.

⁵ Fa. E. Merck, Darmstadt.

⁶ Wird von der Fa. Merck zusammen mit dem Universalindicator geliefert.

⁷ CZENSNY: Die zweckmäßige Ausgestaltung der qualitativen Wasseranalyse zur Beurteilung fischereilicher Belange. Zeitschr. Fischerei 1932, 30, 647. — Vom Wasser 1932, 6, 155.

⁸ Fertig zu beziehen von der Fa. Bergmann & Altmann, Berlin NW 7.

⁹ OHLE: Einfache Messung des Kalk- und Säuregehaltes der Gewässer. Allg. Fischerei-Ztg. 1939, 64, 49.

¹⁰ Fa. Alexander Krebs vorm. W. Nagel, Freiburg i. Br.

Tabelle 4, S. 184, angeführten Lösungen von bestimmtem p_H -Wert, die ebenfalls mit der gleichen Indicatormenge versetzt worden ist, oder man nimmt die von CZENSNY¹ vorgeschlagenen Vergleichsfärbungen, die in zugeschmolzenen Ampullen aufzubewahren sind².

Man achte darauf, daß die Temperaturen des zu untersuchenden Wassers und der Vergleichslösung möglichst gleich sind. Für weiche (schlecht gepufferte) Wässer muß man alkoholische Indicatorlösungen (s. Tabelle 3, S. 184) verwenden, da man sonst zu hohe Werte erhält.

Weist das Wasser außer Färbung auch eine Trübung auf, so wird eine Mischprobe hergestellt, indem man gleichzeitig durch eine Vergleichslösung mit Indicator (aber ohne Eigenfarbe des zu prüfenden Wassers) und durch das zu prüfende Wasser selbst (ohne Indicator) bei horizontaler Durchsicht blickt (WALPOLESCHES Prinzip).

An Stelle der Vergleichslösungen kann man auch die Bestimmung mit gefärbten Gläsern, z. B. im Komparator von Hellige³ oder im Fixkomparator (Taschencolorimeter) von Nagel⁴ ausführen.

Für sehr getrübt und gefärbte Wässer (Abwässer) werden zweckmäßig Indicatorpapiere⁵ oder Foliencolorimeter⁶ genommen. Die Veränderung in der Farbe der mit dem Indicator getränkten Celluloidstreifen wird mit Standardfarben verglichen. Man kann auch das Tüpfelbesteck nach TÖDT⁷ benutzen. Bei stark getrübt oder gefärbten Wässern wird eine Messung auf colorimetrischem Wege überhaupt unmöglich. Sie ist dann elektrometrisch auszuführen.

b) Elektrometrisches Verfahren.

Über die theoretischen Grundlagen und die anzuwendenden Apparaturen hat THIEL⁸ eingehend berichtet. Am meisten wird heute entweder die Meßbrücke nach der Kompensationsmethode⁵ oder ein Röhrenvoltmeter⁵ benutzt. Die Untersuchungen sind entweder bei 18° auszuführen oder andernfalls die Ergebnisse auf 18° umzurechnen.

Die Berechnung des p_H -Wertes aus der ermittelten Millivoltzahl⁹ wird mit Hilfe der NERNSTschen Formel $\pi = 57,7$ (bei 18°) $\log \frac{c_2}{c_1}$ ausgeführt. R. SCHMIDT¹⁰ gibt hierfür folgendes Beispiel: Der bei 18° gemessene Wert π sei 272 Millivolt. Die H-Ionenkonzentration c_2 der Vergleichselektrode ist $10^{-2,03}$. Es ergibt sich dann:

$$\log \frac{10^{-2,03}}{c_1} = \frac{272}{57,7} \quad \text{oder} \quad \log \frac{1}{c_1} = p_H = \frac{272}{57,7} + 2,03 = 6,74.$$

Für jeden Temperaturgrad von 16—24° wächst die Zahl 57,3 um 0,2. Sie lautet also für 17° 57,5, für 19° 57,9 usw. Praktische Tabellen werden von den Meßapparatefirmen meist mitgeliefert.

Eine gewisse Schwierigkeit bereitet die Wahl der Elektroden. Die sichersten Werte erhält man sonst mit der Wasserstoffelektrode. Sie ist aber nur bei solchen Wässern anwendbar, die sich im Kohlensäuregleichgewicht befinden und keine überschüssige Kohlensäure enthalten. Meist wird für Wässer im gesamten sauren Gebiet die Chinhydronelektrode gewählt. Die Messung

¹ Siehe Fußnote 7, S. 37. ² Siehe Fußnote 8, S. 37.

³ Fa. Hellige, Freiburg i. Br. ⁴ Siehe Fußnote 10, S. 37.

⁵ Siehe KORDATZKI: Der gegenwärtige Stand der p_H -Messetechnik. Chem.-Ztg. 1939, 63, 685.

⁶ Nach WULFF; Fa. F. u. M. Lautenschläger, München.

⁷ Fa. Bergmann & Altman, Berlin NW 7.

⁸ Vgl. Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/1, S. 138. Berlin: Julius Springer 1933.

⁹ Einige Apparate, z. B. der von TRÉNEL, geben den p_H -Wert direkt an.

¹⁰ R. SCHMIDT: Die Grundlagen der elektrometrischen Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration und ihre Ausführung. Kleine Mitt. Landesanst. Wasser-, Boden- u. Luft-hygiene 1927, 3, 269.

erfolgt unter Anwendung eines Doppelhalbelementes. In das eine Gefäß (kleine Weithalsflasche) kommt „Testlösung“¹, in das andere das zu prüfende Wasser. Beide Flüssigkeiten werden mit etwas Chinhydron unter Umschütteln versetzt, in jeder wird eine Platinelektrode befestigt und beide durch einen mit gesättigter Kaliumchloridlösung gefüllten Heber verbunden.

Bei sofortiger Ablesung können mit der Chinhydronlektrode alkalische Wässer je nach Salzgehalt bis zum p_H -Wert 8,0 oder höchstens 8,5 bestimmt werden.

NAUMANN hält sogar bei rascher Messung p_H -Werte bis 9 für möglich. HAASE² empfiehlt bei diesem hohen p_H -Wert das Einleiten von Stickstoff. Bei sehr weichen Wässern können bereits Fehler in der Messung durch nicht absolut eisenfreies Chinhydron entstehen.

COONS³ hält für genaue p_H -Messungen eine bestimmte Menge an Chinhydron für notwendig. Er gibt einen Tropfen (= 0,0009 g Chinhydron) einer gesättigten Chinhydronlösung in Aceton zu, um jeweils an Chinhydron gesättigte wäßrige Lösungen zu erhalten.

COONS verwendet blanke Platinelektroden. Diese sind von Zeit zu Zeit durch Auskochen mit einer 5–10%igen Natriumbisulfidlösung zu reinigen.

Die Antimonelektrode ist besonders für alkalische Stufen gut verwendbar. Sie darf aber keinesfalls das eine Mal im alkalischen und das andere Mal im sauren Gebiet benutzt werden. Wird sie durch Bürsten von den sich bildenden Oxyden befreit, so kann sie zur ständigen registrierenden p_H -Messung im Wasserwerk, bei der landwirtschaftlichen Abwasserverwertung usw. dienen.

Einen Fortschritt in der elektrometrischen p_H -Bestimmung bedeutet die Glaselektrode, über die bereits ROBERTSON⁴ ausführlich berichtet hat.

Sie ist eine Universalelektrode auch bei solchen Lösungen, in denen die Wasserstoff-, Chinhydron- und Antimonelektroden versagen. Sie ist unabhängig von der Gegenwart von Schwermetallen sowie von oxydierenden oder reduzierenden Stoffen. Mit der Glaselektrode kann man bis zum p_H -Wert 12 messen, jedoch ist die Messung vom p_H -Wert 10 an aufwärts nicht mehr genau.

Bei der Glaselektrode kommt es naturgemäß sehr auf die Beschaffenheit des Glases an. Hierüber berichtet L. KRATZ⁵. Die Löslichkeit des Glases führt bei ungepufferten Lösungen leicht zu p_H -Verschiebungen nach der alkalischen Seite. Mit einem Röhrenvoltmeter unter Verwendung einer zweckmäßigen Glaselektrode hat man gute Ergebnisse erzielt⁶.

SCHWABE⁷ hat eine besondere Glaselektrode konstruiert⁸, bei der die Elektrode dauernd mit frischer Lösung berieselt wird (es genügen hierzu 20 ccm Lösung). Automatische Zuflußregelgeräte mit Lichtanzeiger und Kontrolllampen sowie p_H -Registriergeräte können mit der SCHWABESCHEN Glaselektrode ausgestattet werden⁹.

¹ 0,01 N.-Salzsäure, die 6,71 g Kaliumchlorid im Liter enthält, mit einem p_H -Wert von 2,03.

² HAASE: Vgl. Vom Wasser 1937, 12, 133.

³ COONS: Continuous measurement of p_H with quinhydrone electrodes. (Fortlaufende p_H -Messungen mit Chinhydronlektroden.) Ind. engin. Chem. 1932, 3, 402–407. Ref. Wasser u. Abwasser 1932, 30, 139.

⁴ ROBERTSON: Hydrogen-Ion determination with low-resistance glasselectrodes. (p_H -Bestimmung mit Glaselektroden von geringem Widerstand.) Ind. engin. Chem. 1931, 3, 5–7. Ref. Wasser u. Abwasser 1932, 29, 107.

⁵ KRATZ: Neuere Arbeiten über Glaselektroden. Kolloid-Zeitschr. 1939, 86, 51.

⁶ Zum Beispiel mit dem Ionograph mit Lupenablesung oder dem Ultra-Ionograph nach WULFF-KORDATZKI der Fa. F. u. M. Lautenschläger, München II.

⁷ SCHWABE: Vergleichende p_H -Messungen mit der Wasserstoff- und der Glaselektrode. Zeitschr. Elektrochem. 1937, 43, 874.

⁸ Zu beziehen von der Fa. Bergmann & Altmann, Berlin NW 7.

⁹ Fa. Bergmann & Altmann, Berlin NW 7.

RICHTER¹ hat sehr gute Erfahrungen mit den Glaselektroden gemacht. Bei Wässern mit mehr als 10⁰ deutsche Härte treten Abweichungen vom Sollwert auf. Bei ungepufferten Wässern dagegen haben sich die Glaselektroden sehr gut bewährt.

c) Bestimmung durch Berechnung.

Zur Kontrolle der experimentell ermittelten p_H-Werte kann man bei den meisten natürlichen Wässern eine Berechnung durchführen.

Die Wasserstoffionenkonzentration wird bedingt durch das Verhältnis freie Kohlensäure (s. S. 51) zu gebundener Kohlensäure (s. S. 49). Beträgt die freie Kohlensäure f mg/Liter und die Bicarbonatkohlensäure = gebundener Kohlensäure $\times 2 = 2g$ mg/Liter, so ist für die meisten natürlichen Wässer der p_H-Wert nach TILLMANS²:

$$p_H = \log \frac{2g}{3,04 \cdot 10^{-7} \cdot f}$$

Man errechnet zunächst das Verhältnis gefundene mg/Liter gebundene Kohlensäure (g) $\times 2$: freier Kohlensäure (f) wie 100 : x . Demnach ist

$$x = \frac{\text{freie Kohlensäure} \cdot 100}{2 \cdot \text{gebundene Kohlensäure}}$$

Dann sucht man in der von O. MAYER vereinfachten Tabelle 6, S. 185, für den ermittelten x -Wert den gesuchten p_H-Wert auf.

Beispiel: $f = 7,5$ mg/Liter, $g = 7,7$ mg/Liter, $2g = 15,4$ mg/Liter.

Somit ist $x = 48,7$ und nach der Tabelle interpoliert: p_H = 6,83.

Die angegebene Formel und die Tabelle sind nach TILLMANS² zu ungenau oder nicht anwendbar, wenn

- a) das Wasser gar keine Bicarbonate, sondern nur freie Kohlensäure enthält,
- b) beim Vorhandensein von viel freier Kohlensäure und wenig Bicarbonatkohlensäure letztere folgende Gehalte unterschreitet:
 1. Bis 10 mg freie Kohlensäure, 20% der freien Kohlensäure,
 2. von 10—100 mg freier Kohlensäure, 10% der freien Kohlensäure,
 3. über 100 mg freier Kohlensäure, 5% der freien Kohlensäure.
- c) beim Vorhandensein von viel Bicarbonatkohlensäure und wenig freier Kohlensäure letztere weniger als $\frac{1}{40}$ (2,5%) der Bicarbonatkohlensäure ausmacht.

Der Fall c) kommt praktisch sehr nahe an reine Bicarbonatlösungen. Der p_H-Wert schwankt zwischen 8,00 und 8,30.

Nach STROHECKER⁴ stimmen die nach TILLMANS errechneten p_H-Werte häufig nicht mit den experimentell bestimmten Werten überein. Der Grund dafür ist wahrscheinlich darin zu suchen, daß die Konstante der TILLMANSschen Gleichung nicht $3,04 \cdot 10^{-7}$ beträgt, sondern mit wachsendem Gehalt an freier oder gebundener Kohlensäure Schwankungen unterworfen ist.

NACHTIGALL³ hat die Berechnung noch weiter vereinfacht und außerdem ein praktisches Nomogramm (s. Tabelle 5, S. 185) herausgegeben, aus dem man schnell den gesuchten Wert ermitteln kann.

Beispiel: Freie Kohlensäure = 50 mg/Liter und gebundene Kohlensäure = 100 mg/Liter ergibt nach dem Nomogramm: p_H = 7,12.

Die Wasserstoffionenkonzentration als Gradmesser für die Aggressivität von Wässern.

a) Verfahren von STROHECKER⁴.

Da die Bestimmung der freien Kohlensäure namentlich bei weichen Wässern leicht zu hohe Werte ergibt (vgl. S. 52), ermittelt STROHECKER aus dem experimentell gefundenen

¹ RICHTER: Vom Wasser 1937, 12, 133.

² TILLMANS: Über die quantitative Bestimmung der Reaktion in natürlichen Wässern. Z. 1919, 38, 1.

³ NACHTIGALL: Berechnung des p_H-Wertes aus dem Gehalt des Wassers an freier und gebundener Kohlensäure. Gas- u. Wasserfach 1933, 76, 833.

⁴ STROHECKER: Ein neuer Weg zur Ermittlung der Angriffslust (Aggressivität) von Wässern. Zeitschr. analyt. Chem. 1936, 107, 321—328.

p_H -Wert und dem Wert für die gebundene Kohlensäure (vgl. S. 50) die Aggressivität des Wassers. Er geht von den TILLMANSSchen Formeln für das im Kohlensäuregleichgewicht stehende Wasser aus und kommt zu der Gleichung¹:

$$\text{freie CO}_2 = (\text{gebundene CO}_2)^2 \cdot \text{CaO} \cdot K''.$$

Unter Eliminierung der freien Kohlensäure kommt STROHECKER zu zwei Gleichungen:

α) für die Fälle, in denen Kalkgehalt und Gehalt an gebundener Kohlensäure, ausgedrückt in mg/Liter, etwa gleich sind:

$$p_H = 11,39 - 2 \cdot \log \text{ gebundene CO}_2 \text{ (mg/Liter)}.$$

β) Sind die beiden Werte nicht annähernd gleich, so gilt folgende Gleichung:

$$p_H = 11,49 - \log \text{ CaO} - \log \text{ gebundene CO}_2 \text{ (mg/Liter)}.$$

Durch diese Gleichungen ermittelt man den p_H -Wert, den das Wasser aufweisen würde, wenn es im Gleichgewicht stünde. Die Differenz des so ermittelten p_H -Wertes mit dem tatsächlichen experimentell gefundenen p_H -Wert gibt darüber Aufschluß, ob das Wasser saurer oder alkalischer als das Gleichgewichtswasser ist. Man erhält hierdurch einen Maßstab, ob das Wasser angreifend ist oder nicht, und welche Stärke die Aggressivität hat. Je größer die Abweichung des zu untersuchenden Wassers nach der sauren Seite ist, um so aggressiver ist das Wasser.

Nach NACHTIGALL² verursacht die Feststellung der Angriffsfähigkeit nach der Methode von STROHECKER keine besondere Mehrarbeit, da bei der Wasseruntersuchung sowieso die freie Kohlensäure, der p_H -Wert und die Carbonathärte bestimmt werden. Man muß sich nur der Mühe unterziehen, diese drei Werte rechnerisch auszuwerten.

In der zweiten Formel wird, mit Rücksicht auf einen etwaigen Magnesiumgehalt, der Wert für den Kalkgehalt eingesetzt. Wenn auch in den meisten Fällen eine nennenswerte Abweichung zwischen den sich aus der 1. und 2. Formel ergebenden Werten nicht vorhanden ist, so ist es dennoch zweckmäßig, wenn eine Kalkbestimmung stets vorgenommen wird.

b) Verfahren von LANGELIER³.

LANGELIER³ kommt auf einem ganz anderen Wege zu einer ähnlichen Bestimmung der Aggressivität von Wässern wie STROHECKER. NACHTIGALL⁴ hat die Verfahren von STROHECKER und LANGELIER nebeneinander nachprüfen lassen. Bei Hunderten von Vergleichsversuchen ist im allgemeinen eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den beiden Berechnungen gefunden worden. Bei LANGELIER wird nicht nur die Ionenkonzentration des kohlensauren Kalkes berücksichtigt, sondern auch andere Stoffe, z. B. Abdampfrückstand. Wenn auch die Mehrzahl der anderen Ionen keinen Einfluß auf die Höhe des p_H -Wertes ausüben, so kann dennoch das Angriffsvermögen des Wassers durch sie beeinflusst werden. Die Methode von LANGELIER ist zweifellos genauer, aber es scheint für die Praxis nicht unbedingt notwendig zu sein, die anderen Ionen mit zu berücksichtigen. Ein Vorteil des STROHECKER-Verfahrens liegt darin, daß der Unterschied zwischen gefundenem und berechnetem p_H -Wert direkt einen Maßstab für die Angriffsfähigkeit des Wassers darstellt. Wichtig ist jedoch bei beiden Verfahren, daß die p_H -Werte so genau wie möglich bestimmt werden.

¹ STROHECKER: Über die Bestimmung der Angriffslust von Wässern. Vom Wasser 1937, 12, 128—134.

² NACHTIGALL: Vom Wasser 1937, 12, 133.

³ LANGELIER: The analytical control of anticorrosion water treatment. (Die analytische Überwachung der korrosionsverhindernden Wasseraufbereitung.) Journ. Amer. Water Works Assoc. 1936, 28, 1500—1521. Ref. Wasser u. Abwasser 1937, 35, 76.

⁴ NACHTIGALL: Vom Wasser 1937, 12, 132.

Die Arbeit von LANGELIER ist von HAASE¹ übersetzt und bearbeitet worden. LANGELIER geht ebenfalls von einer Gleichung aus für den p_H -Wert, den ein Wasser bei gegebenem Calciumgehalt und Gesamtalkalität im Gleichgewichtszustand besitzen müßte. Er kommt schließlich zu der Formel:

$$p_{H_s} = (p_{k_2}' - p_{k_s}') + p_{Ca} + p_{Alk}$$

Hierin bedeuten:

- p_{H_s} : die Wasserstoffstufe, die vorhanden wäre, wenn das Wasser im Gleichgewicht mit festem Calciumcarbonat stünde.
- p_{K_2} und p_{K_s} : sind die negativen Logarithmen der zweiten Dissoziationskonstanten für Kohlensäure und des Löslichkeitsproduktes von Calciumcarbonat. Der Unterschied ändert sich mit dem Salzgehalt und der Temperatur. Die Werte sind für die verschiedenen Salzgehalte und Temperaturen aus einer Tabelle 7a auf S. 186 zu ersehen.
- p_{Ca} : ist der negative Logarithmus der molaren Calciumionenkonzentration. Man geht von den ermittelten Ca^{++} in Milligramm/Liter aus und ermittelt den Wert aus der Tabelle 7b, S. 186.
- p_{Alk} : ist der negative Logarithmus der Methylorangealkalität, ausgedrückt als normale Calciumcarbonatkonzentration. Die Gesamtalkalität (vgl. S. 47) wird auf Grund der analytischen Bestimmung als $CaCO_3$ in Milligramm/Liter ausgerechnet. Man multipliziert die Gesamtalkalität in Millival/Liter mit 50 und liest den Wert für p_{Alk} aus der Tabelle 7c auf S. 186 ab.

Durch einfache Addition der drei aus den Tabellen entnommenen Werte erhält man p_{H_s} . Die Differenz zwischen dem experimentell gefundenen² und dem berechneten p_{H_s} -Wert wird Sättigungsindex genannt. Wenn der Index = 0 ist, befindet sich das Wasser bei der betreffenden Temperatur im Gleichgewicht. Ein positiver Index bedeutet Übersättigung und Neigung zur Ausscheidung bzw. zur Bildung schützender Carbonatschichten im Rohr, während der negative Index Untersättigung bedeutet und der Neigung entspricht, bestehende Carbonatschichten zu lösen.

10. Acidität und Säureverbrauch.

Die Feststellung des sauren oder alkalischen Charakters eines Wassers erfolgt mit Indicatoren.

Über die Anwendungsgebiete der Indicatoren berichtet ausführlich THIEL. Nach THIEL³ gibt es drei Anwendungsformen der Indicatoren:

1. Die exakteste Messung ist die Bestimmung der Säurestufe (p_H -Messung). Eine genaue Kenntnis der Indicatoreigenschaften und ein Meßinstrument für die Bestimmung des Umschlagsgrades (Colorimeter, Stufenphotometer, Spektralphotometer usw.) ermöglicht die genaue Auswertung des Umschlagsgleichgewichtes des Indicators (s. Wasserstoffionenkonzentration p_H -Wert, S. 37).

2. Die zweite Form ist die halbqualitative, bei der die Indicatorenfärbung zur Feststellung der Reaktion des Wassers dient, die innerhalb oder außerhalb gewisser Grenzen liegt, z. B. die Probe, ob saure, alkalische oder neutrale Reaktion vorliegt durch den Lackmusfarbstoff, dessen Halbwertstufe sehr nahe bei dem p_H -Wert 7 liegt (s. untenstehenden qualitativen Nachweis).

3. Die dritte Form ist die Verwendung eines Indicators bei einer acidimetrisch-alkalimetrischen Titration.

Während der p_H -Wert die Konzentration der wirksamen H- und OH-Ionen angibt, bestimmt man die Acidität und den Säureverbrauch durch Zusatz von

¹ HAASE: Die analytische Überwachung der Wasserentsäuerung. Vom Wasser 1937, 12, 135.

² LANGELIER bestimmt den p_H -Wert elektrometrisch mit einer Glaselektrode und vergleicht den so gefundenen Wert mit dem auf colorimetrischem Wege gefundenen.

³ Vgl. THIEL: Indicatorenkunde im Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/1, S. 174. Berlin: Julius Springer 1933.

Laugen oder Säuren von bestimmtem Gehalt (meist von Normallösungen) bis zum Umschlag des Indicators (Titrationsstufe ¹).

Bei der Titration ändert sich oft der ursprüngliche Zustand, so daß beide Bestimmungsverfahren nicht dasselbe bedeuten. Eine Flüssigkeit kann z. B. eine große Menge titrierbarer Säure enthalten. Durch Regulatoren (Puffer), z. B. Acetat, Phosphat, Eiweißstoffe usw., kann aber der Säurecharakter — ausgedrückt durch den p_H -Wert — verhältnismäßig gering sein.

Will man besonders schwache Säuren oder Basen titrieren, so ist man, um eine exaktere Erreichung einer Titrationsendstufe zu erzielen, auf die Verwendung von Vergleichslösungen angewiesen. Die Vergleichslösung muß mit dem gleichen Indicator in gleicher Konzentration angefärbt sein und die gewünschte Stufe besitzen.

Man kann aber nicht nur den Titrationsendpunkt an der Farbänderung eines Indicators erkennen, sondern auch an der sprunghaften Veränderung des Potentials einer eingetauchten Elektrode ² (vgl. Silberbestimmung S. 152) oder an dem Knick einer Leitfähigkeitskurve ³ (s. unter Leitfähigkeit S. 32).

Über die acidimetrische Stufentitration berichtet PAUL HIRSCH ⁴ eingehend. Bei schwachen Säuren und Basen ist der Äquivalenzpunkt weniger genau zu erkennen.

Qualitativer Nachweis.

Zu einer Probe des zu untersuchenden Wassers gibt man etwas Indicator.

Indicator	Sauer	Neutral	Alkalisch
Methylorange Umschlagsgebiet $p_H = 3,1-4,5$. . .	kirschrot	bräunlichgelb	gelb
Lackmus Halbwertstufe $p_H = 7$	zwiebelrot	violett	blau
Phenolphthaleïn Umschlagsgebiet $p_H = 8,9-9,8$. . .	farblos	schwachrosa	carminrot

Nach JÖRGENSEN ⁵ wird der viel gebrauchte Indicator Kongorot von Eiweißstoffen und deren Spaltungsprodukten so beeinflußt, daß ganz falsche Resultate gewonnen werden.

Bei der Acidimetrie gewerblicher Abwässer empfiehlt DICKINSON ⁶ die Anwendung fluoreszierender Indicators, z. B. des Fluoresceïns, dessen grüngelbe Fluorescenz nur in alkalischen Lösungen auftritt und beim p_H -Wert 7 verschwindet.

1. Beispiel: Reaktion sauer gegen Phenolphthaleïn. Es können anwesend sein: freie Kohlensäure, freie organische Säure sowie Mineralsäure.

Man kocht zur Vertreibung der enthaltenen Kohlensäure längere Zeit auf und gibt nach dem Abkühlen Methylorange hinzu. Rotfärbung zeigt dann Mineralsäure und freie nichtflüchtige organische Säure an.

2. Beispiel: Reaktion sauer gegen Phenolphthaleïn, alkalisch gegen Methylorange (freie Kohlensäure und eventuell Huminsäuren).

3. Beispiel: Reaktion alkalisch gegen Methylorange und alkalisch gegen Phenolphthaleïn.

¹ Vgl. Kapitel: Stufentitration im Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/1. Berlin: Julius Springer 1933.

² Vgl. ERICH MÜLLER: Elektrometrische Maßanalyse. Dresden: Theodor Steinkopff 1923.

³ Vgl. KOLTHOFF: Konduktometrische Titration. Dresden: Theodor Steinkopff 1923.

⁴ Vgl. Kapitel: Acidimetrische Stufentitration im Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/1, S. 196. Berlin: Julius Springer 1933.

⁵ JÖRGENSEN: Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration, S. 58. Dresden: Theodor Steinkopff 1935.

⁶ DICKINSON: The Application of fluorescent Indicators to the Acidimetry of Trade Effluents. (Die Anwendung fluoreszierender Indicators bei der Acidimetrie gewerblicher Abwässer.) Sureyoe 1938, Nr. 2400, 86. Ref. Wasser u. Abwasser 1938, 36, 176.

Mögliches Vorhandensein von Alkalihydroxyd, Alkalicarbonat und Calciumhydroxyd. Man gibt der Wasserprobe etwas 10%ige Bariumchloridlösung zu und etwas Phenolphthalein. Es kann dann folgendes eintreten:

a) neutral unter Ausscheidung eines weißen Niederschlages: Vorhandensein von Alkalicarbonat;

b) alkalisch unter Ausscheidung eines weißen Niederschlages, der mit Säuren Kohlensäure entwickelt (der säureunlösliche Niederschlag ist Bariumsulfat): Vorhandensein von Alkali- oder Calciumhydroxyd neben Alkalicarbonat;

c) alkalisch ohne Ausscheidung (wenn nicht zuviel Bariumchlorid genommen): Vorhandensein von Calcium- oder Alkalihydroxyd, Abwesenheit von Alkalicarbonaten.

Im Falle b) und c):

Einleiten von Kohlensäure im Überschuß, bis ein etwa entstandener Niederschlag sich wieder gelöst hat, abfiltrieren, klare Lösung kochen, abkühlen, dann Reaktion gegen Phenolphthalein:

α) neutral (in diesem Falle hatte sich beim vorherigen Kochen eine Ausfällung gezeigt): Vorhandensein von ehemaligem Calciumhydroxyd;

β) alkalisch:

1. beim vorherigen Kochen war ein Niederschlag entstanden: Vorhandensein von ehemaligem Alkali- und Calciumhydroxyd;

2. beim vorherigen Kochen hatte sich kein Niederschlag gebildet: Vorhandensein von ehemaligem Alkalihydroxyd, jetzt umgewandelt in Alkalicarbonat; weiterer Nachweis durch neutrale Reaktion und Abscheidung einer Fällung auf Zusatz von 10%iger Bariumchloridlösung.

Acidität.

Bei natürlichen Wässern wird die Acidität hauptsächlich durch Kohlensäure, zuweilen auch durch Huminsäuren, hervorgerufen. Mineralsäuren kommen sehr selten vor, z. B. in bergwerklichen Gruben- und Haldenwässern (da durch Oxydation von Pyriten freie Schwefelsäure entstehen kann). Ein reichlicher Gehalt an Eisen- und Aluminiumsulfat kann beim Fehlen von Bicarbonaten ebenfalls eine saure Reaktion bewirken. Abwässer können zuweilen freie Säuren enthalten oder diese (z. B. Schwefelsäure oder Salzsäure) können durch Umsetzungen von Abwasserbestandteilen entstehen.

Nach WEIGELT¹ vermögen natürliche Wässer durch freie Kohlensäure Bicarbonate und Ätzalkalien, z. B. Ätzkalk, zu binden (Alkalibindungsvermögen).

Man unterscheidet:

α) Methylorangeacidität gegen den Indicator Methyloorange (Rotfärbung = Mineralsäure),

β) Gesamtacidität gegen den Indicator Phenolphthalein.

Vorbehandlung. Gefärbte Wässer können durch Behandeln einer bestimmten Menge mit salzfreier Aktivkohle entfärbt werden. Störend wirken außer färbenden Stoffen auch Schwermetalle.

Ausführung zu α). Nach den Einheitsverfahren werden 100 ccm der nötigenfalls vorbereiteten Probe in einer passenden, verschließbaren Flasche oder in einem Kolben mit 2—3 Tropfen 0,1%iger Methyloangelösung versetzt und mit $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge bis zum Umschlag nach gelb zu titriert.

Verbrauchte ccm = Millival/Liter entsprechen dem Gehalt des Wassers an starken Säuren (Mineralsäuren). Bei stark getrübbten Wässern muß die zu untersuchende Probe mit destilliertem Wasser verdünnt werden.

Enthält das Wasser Schwermetalle (Eisen, Mangan, Kupfer usw.), so muß man nach TILLMANS² durch kräftiges Umschwenken und nur tropfenweises Zugeben der Lauge

¹ Vgl. THUMM: Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1926, 2, 6.

² TILLMANS: a) Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser, S. 160. Halle-Saale: Wilh. Knapp 1932. b) Trink- und häusliches Gebrauchswasser. In KÖNIG: Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel, Bd. 3/III. Berlin: Julius Springer 1918.

dafür sorgen, daß die einfallende Lauge nicht schon infolge der örtlichen Konzentration größere Mengen des Metallsalzes fällt, das sich in der immer dünner werdenden überschüssigen Säure nur sehr schwer wieder löst. Wenn man aber die Fällung des Metalles bei der Titration möglichst verhindert, erhält man brauchbare Resultate.

Angabe der Ergebnisse. Es werden auf 0,05 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge abgerundete Zahlen je 100 ccm Wasser als Millival/Liter angegeben.

Die Einheitsverfahren lassen ccm $\frac{1}{10}$ N.-Lauge je Liter angeben. Es ist dies aber unter Umständen, da sonst in der Lebensmittelchemie die Angabe ccm N.-Lauge (= Millival/Liter) üblich ist, irreführend.

Beispiel: Acidität (gegen Methylorange): 3,25 Millival/Liter.

Ausführung zu β). 100 ccm des zu untersuchenden Wassers werden mit 0,5 ccm der Phenolphthaleinlösung (*R.Nr. 74*) versetzt und mit $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge bis zur gerade sichtbaren Rosafärbung titriert.

Die verbrauchten ccm $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge = Millival/Liter entsprechen dem Gehalt des Wassers an Säuren bzw. alkalibindenden Stoffen, und zwar bei alkalischer Reaktion des Wassers gegen Methylorange dem Gehalt an schwachen Säuren und sauren Salzen.

Angabe der Ergebnisse. Es werden auf 0,05 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge abgerundete Zahlen je 100 ccm Wasser als Millival/Liter angegeben.

Beispiel: Acidität (gegen Phenolphthalein): 4,50 Millival/Liter.

Bestimmung der organischen Säuren in Abwässern. In den Abwässern von Zucker- und Stärkefabriken können durch Gärung Kohlensäure, Milchsäure und Buttersäure entstehen neben etwas Ameisensäure, Essigsäure und Bernsteinsäure. Auch bei der sauren Gärung in anormal arbeitenden Schlammzersetzungsbehältern treten organische Säuren auf. Die Bestimmung der gesamten freien organischen Säuren, der flüchtigen organischen Säuren (Buttersäure usw.) und der freien und gebundenen organischen Säuren erfolgt nach der Methode von von LUCK¹ mit Angabe in Millival/Liter. Siehe S. 199.

a) Gesamte freie Säure. 50 ccm Abwasser werden mit $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge und Phenolphthalein (*R.Nr. 74*) als Indicator in der Kälte titriert. 1 ccm = 2 Millival/Liter = 5,6° dH Gesamtsäure (Wert *a*).

b) Freie organische Säure. 50 ccm Abwasser werden 10 Minuten mittels eines kleinen Kompressors und der Wasserstrahlpumpe belüftet² und dann mit $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge gleicherweise wie oben titriert. 1 ccm = 2 Millival/Liter = 5,6° dH freie organische Säure (Wert *b*). Wert *a* minus *b* = freie Kohlensäure.

c) Flüchtige organische Säuren. 50 ccm Abwasser werden unter Zusatz von 5 ccm 10%iger Phosphorsäure der Wasserdampfdestillation unterworfen, bis 500 ccm überdestilliert worden sind. Das Destillat wird 10 Minuten, wie oben angegeben, durchlüftet und dann mit $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge titriert. 1 ccm = 2 Millival/Liter = 5,6° dH flüchtige organische Säuren (Wert *c*).

d) Freie und gebundene organische Säuren. 50 ccm Abwasser werden in einer Porzellanschale mit Barytwasser gegen Lackmus neutralisiert. Nach Zusatz von 5–10 ccm 10%iger Bariumchloridlösung dampft man auf 25 ccm ein und neutralisiert wieder genau mit einigen Tropfen Barytwasser. In kleineren Portionen wird so lange 95%iger Alkohol zugesetzt, bis die Flüssigkeit 70 bis 80 ccm beträgt. Man spült dann in einen 100-ccm-Kolben und füllt auf. Man filtriert durch ein trockenes Faltenfilter und dampft 80 ccm des Filtrates unter Zusatz von etwas Wasser zur Trockne ein. Den Abdampfdruckstand

¹ VON LUCK: Beiträge zur Untersuchung von Zuckerfabrikabwässern. Vom Wasser 1929, 3, 235.

² Nach TELLMANS genügt ein einfaches Luftdurchblasen in der Kälte nicht, um alle Kohlensäure zu entfernen. Es bleiben immer einige Milligramm Kohlensäure zurück, die sich aus dem Partialdruck der Atmosphäre an Kohlensäure berechnen lassen.

verascht man vorsichtig, nimmt ihn mit 20 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure auf und titriert die unverbrauchte Säure mit $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge nach Zusatz von Methylorange zurück. 1 Millival gleich 90 mg Milchsäure oder 88 mg Buttersäure. Wert d : Kubikzentimeter verbrauchter Säure $\times 2,5$. Wert d minus c = Gesamtmilchsäure, Wert d minus b = gebundene organische Säure (vgl. S. 199).

Über die analytischen Methoden zur Bestimmung der Milch- und Buttersäure hat LIESEGANG¹ eine zusammenfassende Arbeit veröffentlicht.

Nach NOLTE und BAND² muß anwesendes Nitrit vor der Bestimmung der organischen Säuren mit Harnstoff zersetzt werden. Bei der Buttersäurebestimmung ergeben erst sehr hohe Phenolgehalte Fehler, die praktisch übersehen werden können. Über die Bestimmung der flüchtigen organischen Säuren in Zellstoffabwässern bei Anwesenheit von Schwefliger Säure berichten SCHWABE und SIEBER³.

Säureverbrauch.

In Küstengegenden, z. B. in Ostpreußen⁴, aber auch in Westfalen und Bukarest⁵ kommt Natriumbicarbonat, entsprechend den örtlichen geologischen Verhältnissen, in Brunnenwässern vor. In derartigen Wässern ist meist die Gesamtalkalität (fälschlich als Carbonathärte ermittelt) höher als die Gesamthärte.

WEIGELT⁶ versteht in seiner alten Arbeit „Über die Bonität der natürlichen Wässer und deren Hülfen bei der chemischen Selbstgesundung unserer Wasserläufe“ unter Säurebindungsvermögen die Milligramm Schwefelsäure SO_3 , die 1 Liter Wasser gegen Methylorange zu binden vermag. Die Bestimmung ist die gleiche wie die der Gesamtalkalität. Die verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ N.-Säure für 100 ccm = Millival/Liter sind unter Multiplikation mit 40 in Milligramm/Liter SO_3 umzurechnen.

Über das Säurebindungsvermögen (SBV.) der Gewässer und dessen Messung hat OHLE⁷ Angaben gemacht.

Die Einheitsverfahren unterscheiden:

α) Phenolphthaleïn- oder wahre Alkalität gegen den Indicator Phenolphthaleïn (PA).

β) Methylorange- oder Gesamtalkalität gegen den Indicator Methylorange (MA).

Vorbehandlung. Störend wirken färbende Stoffe. Gefärbte Wässer sind durch Behandeln einer bestimmten Menge mit salzfreier Aktivkohle zu entfärben.

Nach TILLMANS und HEUBLEIN⁸ können Alkalicarbonate neben Ätzalkalien oder Bicarbonaten (ähnlich verhalten sich Erdalkalicarbonate) mit Säure unter Verwendung von Phenolphthaleïn und Methylorange als Indicatoren genau titriert werden, wenn man durch Vornahme der Phenolphthaleïntitration

¹ LIESEGANG: Analytische Methoden zur Bestimmung der Milch- und Buttersäure in Zuckerfabrikabwässern. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1930, 6, 253.

² NOLTE u. BAND: Die Bestimmung flüchtiger organischer Säuren im Wasser und Abwasser bei Gegenwart von Nitrit und Phenol. Gesundh.-Ing. 1938, 61, 79.

³ SCHWABE u. SIEBER: Chemische Betriebskontrolle in der Zellstoff- und Papierindustrie, S. 231 u. 244. 1931. — Vgl. auch Merkblatt der Einheitsmethoden für die Untersuchung von Sulfitzellstoffablaugen von Papierfabriken, Bd. 35, S. 283. 1937.

⁴ MATTHES u. WALLRABE: Die Zusammensetzung ostpreußischer Wässer mit besonderer Berücksichtigung des Jod- und Alkaligehaltes. Schr. phys.-ökon. Ges. Königsberg i. Pr. 1927, 66, Heft 2.

⁵ a) BÖMER: Alkalische Trinkwässer in Westfalen. Z. 1905, 142.

b) STANISAVLJEVICI: Alkalische Grundwässer geringer Härte in Bukarest. Gas- u. Wasserfach 1939, 82, 697 (unter Berechnung des Natriumbicarbonat-Gehaltes).

⁶ WEIGELT: Beiträge zur Lehre von den Abwässern. Chemische Ind. 1905, Nr. 17—18. Vgl. auch THUMM: Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1926, 2, 5.

⁷ OHLE: Einfache Messung des Kalk- und Säuregehaltes der Gewässer. Fischerei-Ztg. 1939, 64, 49.

⁸ TILLMANS u. HEUBLEIN: Zeitschr. angew. Chem. 1911, 24, 874.

im geschlossenen Kölbchen dafür sorgt, daß während der Titration keine Kohlensäure entweichen kann.

Ausführung. 100 ccm (oder 200 ccm) Wasser ¹ werden in einen mit Gummi- oder Glasstopfen verschließbaren Meßkolben mit 0,5 ccm (1 ccm bei 200 ccm Wasser) Phenolphthaleinlösung (*R.Nr. 74*) versetzt. Entsteht eine Rosafärbung (von Hydroxyden und Carbonaten herrührend), so wird tropfenweise unter jedesmaligem Verschuß und Umschütteln des Kolbens $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure zugesetzt, bis die rote Färbung in farblos umschlägt. Die verbrauchten Kubikzentimeter Säure für 100 ccm Wasser werden als Phenolphthaleinwert (= *p*) in Millival/Liter bezeichnet. Nach Zugabe von 2 (4) Tropfen ² 0,1%ige Methylorangefärbung und Umfüllung in einen ERLÉNMEYER-Kolben wird die Gelbfärbung (von Bicarbonaten herrührend) bis zum Farbumschlag orange (gelbrot) mit $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure titriert. Die jetzt verbrauchten Kubikzentimeter für 100 ccm Wasser, vermehrt um die mit Phenolphthalein verbrauchten, sind der Methylorangewert (= *m*) in Millival/Liter (vgl. S. 50).

Anschließend kann man die Gesamthärte nach BLACHER ³ (vgl. S. 129) bestimmen.

Angabe der Ergebnisse. Die Phenolphthaleinalkalität (PA) und die Gesamtalkalität (MA) werden als Millival auf 1 Liter bezogen. Es werden auf 0,05 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure abgerundete Zahlen je 100 ccm Wasser als Millival/Liter angegeben.

Beispiel: Phenolphthaleinalkalität (PA): 1,45 Millival/Liter, Gesamtalkalität (MA): 2,50 Millival/Liter.

Durch Multiplikation mit 2,8 erhält man die Phenolphthaleinalkalität und die Gesamtalkalität in deutschen Graden (^o d. Alk.). In der Tabelle 1, S. 182, ist die Gesamtalkalität mit den entsprechenden Werten für Carbonathärte und gebundene Kohlensäure angegeben.

Auswertung der Ergebnisse. Aus den *p*- und *m*-Werten in Millival/Liter der auf S. 50 angegebenen Tabelle kann man die Berechnung von Hydroxyd, Carbonat und Bicarbonat vornehmen.

Die für *p* und *m* gefundenen Werte sind mit den entsprechenden Äquivalentgewichten zu vervielfachen.

Die Äquivalentgewichte sind für

Gebundene (Carbonat-) Kohlensäure	22	Ätznatron	40
Bicarbonatkohlensäure	44	Natriumcarbonat	53
Carbonation	60	Natriumbicarbonat	84
Hydrocarbonation	61		

Beispiel: $p = 0,3$, $m = 1,6$.

Carbonatgehalt daher: $2p = 0,6 \cdot \frac{60}{2} = 18$ mg/Liter CO_3^{2-} .

Bicarbonatgehalt: $m - 2p = 1,6 - 0,6 = 1,0 \cdot 61 = 61$ mg/Liter HCO_3^- .

Bei Millivalangabe entspricht 1 ccm verbrauchte $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure 1 Millival OH^- , CO_3^{2-} oder HCO_3^- -Ion.

Bei der Untersuchung von Meerwasser besteht neben der Angabe in ccm $\frac{1}{10}$ N.-Säure je Liter für die Gesamtalkalität (Alkalinität) noch die alte Art in ccm CO_2 im Liter. RUPPIN ⁴

¹ Bei Anwendung von 200 ccm müssen die erhaltenen Werte durch 2 dividiert werden. Bei Kesselwasser nimmt man 10 ccm und verdünnt mit ausgekochtem, kohlen säure freiem Wasser auf 100 ccm. Die erhaltenen Werte sind dann mit 10 zu multiplizieren.

² Bei stark salzhaltigen Wässern (Kaliendlaugen und Schachtwässern) muß man zur Erzielung einer brauchbaren Gelbfärbung 5—6 Tropfen nehmen.

³ BLACHER: Das Wasser in der Dampf- und Wärmetechnik. Leipzig: O. Spamer 1925. — BLACHER, GRÜNBERG, KISSA: Die Verwendung von Kaliumpalmitat bei der Wasseranalyse. Chem.-Ztg. 1913, 37, 56.

⁴ RUPPIN: Die Alkalinität des Meerwassers. Zeitschr. anorgan. allg. Chem. 1910, 66, 122.

gibt zu 200 ccm Meerwasser 15 ccm $\frac{1}{20}$ N.-Salzsäure, kocht zum Vertreiben der Kohlensäure, kühlt ab, gibt 15 ccm $\frac{1}{20}$ N.-Kaliumjodatlösung und 10 ccm 10%ige Kaliumjodidlösung zu, läßt $1\frac{1}{4}$ Stunde im Dunkeln stehen und titriert dann mit $\frac{1}{50}$ N.-Thiosulfat, das gegen die Salzsäure eingestellt worden ist, zurück. Die Differenz gibt die Alkalität des Meerwassers in ccm $\frac{1}{10}$ N.-Säure an, die auf ccm CO_2 je Liter umgerechnet werden kann.

11. Gesamtkohlensäure.

Die Kohlensäure kommt im Wasser in freier und gebundener Form vor¹. Stets sind beide in den natürlichen Wässern in mehr oder minder großen Mengen vorhanden.

Besonders hoch ist der Gehalt an beiden im Grundwasser. Bei der Wanderung des Grundwassers durch den Boden wirkt das Wasser auf die Silicate, besonders auf Feldspat ein. Diese verwittern und die Kohlensäure löst die basischen Bestandteile Calcium, Magnesium- und Eisenverbindungen auf². Auch in Binnenwässern spielt die Kohlensäure eine große Rolle³.

Eine kurze Übersicht über das Wesen und die Bestimmungsweise der Gesamt-, der freien, aggressiven, zugehörigen und gebundenen Kohlensäure mit den wichtigsten Literaturangaben gibt HEILINGÖTTER⁴.

Die im Wasser enthaltene Gesamtkohlensäure setzt sich zusammen aus:

- | | |
|---------------------------|---|
| 1. gebundener Kohlensäure | $\left\{ \begin{array}{l} \text{ganz gebundene, z. B. CaCO}_3, \\ \text{halb gebundene, z. B. Hälfte der Kohlen-} \\ \text{säure in Ca(HCO}_3)_2 \text{ (vgl. S. 50);} \end{array} \right.$ |
| 2. freier Kohlensäure | |

Wie bereits im Kapitel Probeentnahme angegeben, ist bei den Proben, die zur Untersuchung der Gesamtkohlensäure und der freien Kohlensäure dienen sollen, eine verlustlose Entnahme unbedingte Notwendigkeit (vgl. S. 5, 6 u. 11).

Sehr wichtig ist die Bestimmung der Gesamtkohlensäure. Leider wird sie infolge ihrer Umständlichkeit und der vielen Fehlerquellen (namentlich bei unsachgemäßer Handhabung) selten ausgeführt.

Es gibt verschiedene Verfahren zur Bestimmung der Gesamtkohlensäure:

1. Die Fällung der Carbonate mit Überschuß von Bariumhydroxyd (Baryt plus Bariumchlorid) und Zurücktitrierung mit Säure versagt in Gegenwart von Magnesiumsalzen. WESTERBERG⁵ will diesen Fehler in gewissem Grade durch Zusatz von Zucker beheben.
2. Nach FRESENIUS⁶ wird die Kohlensäure nach Ansäuern durch Kochen ausgetrieben.
3. Nach WESTERBERG macht man die Kohlensäure mit Weinsäure frei und treibt sie durch Kochen bei reduziertem Druck aus. Dann fängt man sie in einer Bariumhydroxyd- und Bariumchloridlösung auf. Der Überschuß von Bariumhydroxyd wird bei Einleitung kohlenensäurefreier Luft zurücktitriert. Der ganze Destillationsapparat muß vor dem Gebrauch mit kohlenensäurefreier Luft gefüllt werden.
4. Nach WINKLER⁷ treibt man die Kohlensäure nach Ansäuering mit Wasserstoff aus.
5. Durch Berechnung: die für freie Kohlensäure und die für gebundene Kohlensäure gefundenen Werte werden addiert.

¹ Vgl. SIERP: Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. VIII/1, S. 145. 1938.

² Vgl. SIERP: Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. VIII/1, S. 34. 1938.

³ Vgl. PIA: Kohlensäure und Kalk, Einführung in das Verständnis ihres Verhaltens in den Binnengewässern. Stuttgart: Schweizerbartsche Verlagsbuchhandlung 1933.

⁴ HEILINGÖTTER: Über die Kohlensäure des Wassers. Chem.-Ztg. 1926, 50, 837.

⁵ WESTERBERG: SMITH u. WODE: Zur Kenntnis titrimetrischer Kohlensäurebestimmungen. Zeitschr. angew. Chem. 1928, 41, 208.

⁶ FRESENIUS: Vgl. GRÜNHUT u. KÖNIG: Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel, Bd. 3, Teil III. Berlin: Julius Springer 1918.

⁷ WINKLER: Über die Bestimmung der Kohlensäure in natürlichen Wässern. Zeitschr. analyt. Chem. 1903, 42, 735.

Für die direkte Bestimmung soll die WESTERBERGSche Vakuummethode die sicherste sein.

Die gebräuchlichste Methode ist die von L. W. WINKLER.

Es ist peinlich auf Gasdichtheit der Apparatur insbesondere der Verbindungen und auf nicht zu schnelle Gasentwicklung bei der Bestimmung zu achten.

Auf eine sachgemäß gefüllte, vorher mit 10 g Zinkgranalien beschickte, ausgemessene Probeflasche (A) (von 500 ccm Inhalt (s. Abb. 3) wird mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen ein Hahntrichter (T) und ein mit Glasperlen gefülltes Rohr (R) gesetzt. An dieses Rohr schließt man die gleichen Absorptionsgefäße wie in der Abb. 7 auf S. 177, nur beschickt man das PELIGOT-Rohr P_1 mit 25%iger Kupfersulfatlösung (zur Bindung von H_2S) und die Rohre P_2 und P_3 mit konzentrierter Schwefelsäure. An diese schließt man den gewogenen Kaliapparat. Man füllt dann in den Trichter 100 ccm mit einigen Körnchen Cadmiumacetat versetzte 18%ige Salzsäure und läßt sie nach und nach in die Probeflasche abfließen, und zwar so, daß die Kohlensäure mit dem entwickelten Wasserstoff in noch zählbaren Blasen durch den Kaliapparat perlt. Ist fast alle Säure abgeflossen, läßt man sie noch 1 Stunde lang einwirken. Um den Wasserstoff aus der Apparatur zu beseitigen, schaltet man nach Entfernung von A vor P_1 in die Apparatur ein PELIGOT-Rohr mit Kalilauge (1:1), schließt dann den Aspirator wie in der Abb. 7 an und saugt langsam $\frac{3}{4}$ Liter Luft durch den Kaliapparat. Gewichtszunahme = Gesamtkohlensäure in der angewandten Wassermenge.

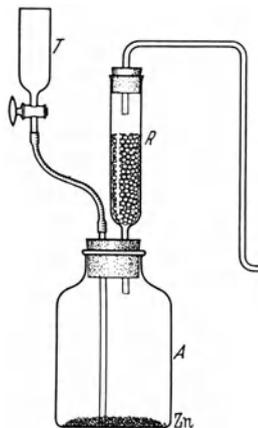


Abb. 3. Bestimmung der Gesamtkohlensäure nach L. W. WINKLER.

Angabe der Ergebnisse: Es werden auf ganze Milligramm abgerundete Zahlen angegeben.

Beispiel: Betrug die Menge der gewogenen Kohlensäure 119,7 mg bei 519,8 ccm Wasser, so beträgt der Gesamtkohlensäuregehalt 230,3, abgerundet 230 mg/Liter = 5,23 Millimol/Liter = 29,3° d Härte.

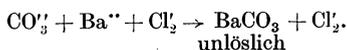
12. Bicarbonat und gebundene Kohlensäure.

Begriffsbestimmung und qualitativer Nachweis.

In den meisten natürlichen Wässern ist die Kohlensäure als Bicarbonat [mit zugehöriger CO_2 (vgl. S. 53)] gelöst. Sie reagieren gegen Phenolphthalein sauer. Wird in einem Wasser die gesamte freie Kohlensäure durch Kalkwasser (bis zur Phenolphthaleinrötung) abgebunden, so ist neben Bicarbonat bereits Carbonat vorhanden. Unter gebundener sowie halbgebundener Kohlensäure ist stets die Hälfte der Bicarbonatkohlensäure zu verstehen.

Gelöste Carbonate reagieren gegen Phenolphthalein mehr oder weniger stark alkalisch (Rotfärbung). Verschwindet die Rotfärbung auf Zusatz von Bariumchlorid, so sind nur Carbonate vorhanden, andernfalls sind auch Hydroxyde oder nur solche zugegen (vgl. S. 44).

Zum Nachweis der Carbonate versetzt man das Wasser im Reagensglas mit 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung und bei Rotfärbung mit einigen Tropfen Bariumchloridlösung.



Die Bestimmung der Bicarbonatkohlensäure beruht darauf, daß Methylorange von Kohlensäuremengen, wie sie bei der Titration freigemacht werden,

nicht beeinflußt wird, da Methylorange erst bei einem p_H -Wert (vgl. S. 43) von 4,3 umschlägt. Bicarbonathaltige Wässer reagieren gegen Methylorange somit wie eine Lösung von Alkali. Man nennt die Methode daher auch „die Bestimmung der Gesamtalkalität oder Alkalinität“ (vgl. S. 46). Sie ist auch gleichzeitig ein Gradmesser für die im Wasser vorhandenen Bicarbonate. Da meist im Wasser nur Bicarbonate der Erdalkalien enthalten sind, kann man auf die gleiche Weise die Carbonathärte ermitteln (vgl. S. 127).

Vorbehandlung. Bei Wässern mit hoher Carbonathärte, bei denen leicht ein Teil der Carbonathärte als kohlensaurer Kalk ausfällt, empfiehlt sich die Bestimmung der gebundenen Kohlensäure an Ort und Stelle. Methylorange kann bei Wässern mit hoher Carbonathärte durch die freigemachte Kohlensäure etwas beeinflußt werden. Es empfiehlt sich in solchen Fällen, zunächst in der Kälte bis zum Umschlag zu titrieren, aufzukochen und nach dem Abkühlen die Titration zu Ende zu führen.

Da sich Ferrosalze bei der Berührung mit Luft als Ferrihydroxyd ausscheiden, empfiehlt sich ebenfalls eine Bestimmung an Ort und Stelle. Sind Huminsäuren oder andere schwache Säuren, z. B. Kieselsäure, enthalten, so errechnet man, falls eine genaue Ermittlung notwendig ist, die Bicarbonatkohlensäure aus der Differenz von Gesamtkohlensäure und freier Kohlensäure.

Ausführung nach den Einheitsverfahren.

a) Carbonat sowie gebundene Kohlensäure. Je 100 ccm der nötigenfalls vorbereiteten Probe werden einmal unter Zugabe von 0,5 ccm Phenolphthaleinlösung¹

Ergebnis der Titration, wenn	Die untersuchte Probe enthält		
	Hydroxyd	Carbonat	Bicarbonat
1. $p = 0$	0	0	m
2. $p < \frac{1}{2} m$	0	$2p$	$m - 2p$
3. $p = \frac{1}{2} m$	0	$2p$	0
4. $p > \frac{1}{2} m$	$2p - m$	$2(m - p)$	0
5. $p = m$	m	0	0

und das andere Mal unter Zusatz von 0,1 ccm Methylorangefärbung mit $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure titriert. Die bei Anwendung von Phenolphthalein und Methylorange jeweils verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure ergeben die p - bzw. m -Werte (s. S. 47).

Aus ihnen ist der Gehalt an Carbonat zu errechnen, unter Benutzung der obenstehenden Zusammenstellung.

Bei Anwendung von 100 ccm Wasser entspricht 1 ccm verbrauchter $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure: 22 mg/Liter gebundener Kohlensäure (CO_2) oder 30 mg/Liter Carbonation (CO_3).

Angabe der Ergebnisse. Es werden auf ganze Milligramm abgerundete Zahlen angegeben.

Beispiel: Carbonat (CO_3'): 36 mg/Liter.

b) Bicarbonat sowie Bicarbonatkohlensäure. 100 ccm der nötigenfalls vorbereiteten Probe werden mit 0,1 ccm Methylorangefärbung versetzt und mit $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure titriert, bis die rein gelbe Farbe in gelblich-braun umgeschlagen ist.

Zur besseren Erkennung des Umschlages kann man die autitrierte Probe mit einer untitrierten, jedoch mit Indicator versetzten Probe vergleichen.

Bei Anwendung von 100 ccm Wasser entspricht 1 ccm verbrauchte $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure: 22 mg/Liter gebundene Kohlensäure (CO_2) oder 44 mg/Liter Bicarbonatkohlensäure (CO_2) oder 61 mg/Liter Bicarbonation (HCO_3).

¹ Nach ARBATSKY: Zur Titrationstheorie der verdünnten Lösungen. Zeitschr. analyt. Chem. 1938, 115, 117, erhält man bei der Phenolphthaleintitration oft Fehler, die durch Berechnung ausgeglichen werden können. Es wird als Indicator α -Naphtholphthalein empfohlen. Siehe auch SMITH u. WODE: S. 52, Fußnote 3.

Angabe der Ergebnisse. Es werden auf ganze Milligramm abgerundete Zahlen angegeben.

Beispiel: Bicarbonat (HCO_3^-): 78 mg/Liter.

13. Freie Kohlensäure.

Als freie Kohlensäure bezeichnet man diejenige, die als Gas im Wasser gelöst vorkommt und nicht an Basen gebunden ist.

Da fast alle natürlichen Wässer freie Kohlensäure, allerdings in sehr verschiedenen Mengen, gelöst enthalten, erübrigt sich in der Regel ihr qualitativer Nachweis.

Qualitativer Nachweis.

Nach dem Deutschen Arzneibuch¹ prüft man destilliertes Wasser auf seinen Gehalt an Kohlensäure, indem man 25 ccm mit 50 ccm Kalkwasser mischt. Innerhalb einer Stunde soll bei Aufbewahrung in einem gut verschlossenen Gefäß die Mischung klar bleiben. Eine Trübung würde auf der Bildung von Calciumcarbonat beruhen.

Da Bicarbonat gegen Phenolphthaleïn nicht alkalisch reagiert, freie Kohlensäure aber zum Bestehen des Bicarbonates vorhanden sein muß [zugehörige Kohlensäure (vgl. S. 53)], so kann man 10 ccm Wasser mit einem Tropfen 1%ige Phenolphthaleïnlösung versetzen. Bei Rotfärbung ist keine Kohlensäure vorhanden. Bleibt die Lösung farblos, so kann Kohlensäure oder eine andere Säure im Wasser enthalten sein (s. Acidität, S. 44).

Quantitative Bestimmung.

a) **Maßanalytisches Verfahren.** Im allgemeinen wendet man das Verfahren von TILLMANS und HEUBLEIN² an.

Nach umfangreichen Versuchen beschränkt TILLMANS³ einmal die Menge des Phenolphthaleïnzusatzes so weit, daß sie nur eben die Flüssigkeit anfärbt und beschränkt ferner die Menge der gebundenen Kohlensäure bis auf eine, nach der völligen Bindung, der freien Kohlensäure vorhandene Carbonathärte von etwa $28^\circ = 220$ mg/Liter gebundene Kohlensäure. Wenn also nach der Titration mehr gebundene Kohlensäure vorhanden ist, dann muß vorher mit destilliertem Wasser verdünnt werden. Es ist daher nach TILLMANS grundsätzlich unrichtig, statt mit Natronlauge mit Sodalösung (auch die Einheitsverfahren geben Sodalösung an) zu titrieren, da man hierdurch beim Abbinden der freien Kohlensäure die gebundene Kohlensäure auf das doppelte als bei der Natronlauge-titration erhöht. Es ist auch nicht richtig, besonders bei härteren Wässern, die Bestimmung der freien Kohlensäure mit Kalkhydrat (Kalkwasser) auszuführen, weil hierdurch der Gehalt an Calciumionen gesteigert wird, bis eine plötzliche Trübung durch Ausscheidung von Calciumcarbonat erfolgt.

Stärkere Färbung des Wassers beeinträchtigt die Ermittlung des Umschlagspunktes, nicht aber die Bestimmung selbst. Härtebildner wirken störend. Hat das Wasser einen höheren Carbonatgehalt als 10° , oder ist nach den Einheitsverfahren der Gehalt an freier Kohlensäure höher als 44 mg/Liter, so nimmt man nur die Hälfte des Wassers und verdünnt mit doppelt destilliertem kohlen-säurefreiem Wasser (*R. Nr. 28*). Bei höherem Eisengehalt (mehr als 1 mg/Liter)

¹ Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe. Berlin 1926.

² TILLMANS u. HEUBLEIN: Über die Bestimmung der Kohlensäure im Trinkwasser. *Z. 1917*, **33**, 289.

³ TILLMANS: Über den heutigen Stand der Trinkwasserentsäuerung. *Vom Wasser 1930*, **4**, 17.

gibt man Seignettesalzlösung (*R. Nr. 84*) hinzu. Kennt man den Eisengehalt nicht, so kann man vorsorglich einige Tropfen Seignettesalzlösung zugeben.

Nach O. MAYER¹ gibt der Zusatz von Seignettesalzlösung viel zu niedrige Ergebnisse. Will man die Verdünnung carbonatharter Wässer umgehen oder kann man einen hohen Eisengehalt ohne Verlust an Kohlensäure anderweitig nicht beseitigen, so verwendet man nach MAYER eine Mindestmenge bei gleichzeitiger Verringerung des Phenolphthaleins, so daß das Ergebnis nicht niedriger ausfällt als bei der normalen Titration nach TILLMANS². Bei Gegenwart von Ammoniakverbindungen benutzt man nach SMITH und WODE³ statt Phenolphthalein α -Naphtholphthalein (0,1 g gelöst in 150 ccm Alkohol und 100 ccm Wasser).

Ausführung. Man läßt am Orte der Entnahme das zu untersuchende Wasser — oder im Laboratorium durch Abhebern aus der Probeflasche — aus einem Schlauch in stetigem langsamem Strahle eine Zeitlang austreten und führt dann den Schlauch bis auf den Boden eines mit Glasschliffstopfen versehenen 200-ccm-Meßkolbens, der über der Marke bauchig erweitert ist. Einen Überschuß entfernt man durch Abschnen. Man setzt dann 1 ccm Phenolphthaleinlösung (*R. Nr. 74*) hinzu und läßt aus einer Bürette $\frac{1}{20}$ N.-Natronlauge zufließen. Nach jedem Zusatz verschließt man mit dem sauberen Glasstopfen und schüttelt um. Ein Bestehenbleiben der Rosafärbung zeigt das Ende der Reaktion an. Bei härteren Wässern reagieren die letzten Reste der Kohlensäure sehr langsam mit der Natronlauge. Die Rosafärbung muß daher wenigstens 3 Minuten lang beständig sein. Zweckmäßig ist es, die Titration nochmals zu wiederholen, indem man die bei der ersten Titration verbrauchte Menge von Natronlauge auf einmal zugibt und einen etwaigen Rest von Kohlensäure bis zur eben auftretenden Rosafärbung austitriert.

1 ccm $\frac{1}{20}$ N.-Natronlauge für 200 ccm entspricht 0,25 ccm N.-Lauge für ein Liter Wasser = 0,25 Millimol⁴/Liter CO₂ oder 0,25 · 44 = 11 mg/Liter CO₂.

Bei sehr kohlenäurereichen, harten oder eisenhaltigen Wässern verfährt man wie oben angegeben. Für die Bestimmung der Kohlensäure in mit Kohlensäure übersättigten Wässern (Selterwasser usw.) kann man sich einer besonderen Vorrichtung bedienen⁵. Um bei gefärbten Wässern den Endpunkt des Titrierens besser zu erkennen, nimmt man eine zweite Probe des gleichen Wassers als Vergleichsflüssigkeit.

STROHECKER⁶ fand, daß bei der Titration mit Natronlauge nach vollständiger Umwandlung der freien Kohlensäure in Bicarbonat ganz verschiedene p_H-Werte vorliegen, und zwar bei bicarbonatarmen Wässern ein geringerer als bei bicarbonatreichen Wässern. Bei weichen Wässern werden daher leicht zu hohe Werte für die freie Kohlensäure gefunden.

b) Differenzbestimmung. Bei sehr harten Wässern (Mineralwässern) wird die direkte Titration der freien Kohlensäure ungenau. Genauer bestimmt man nach GRÜNHUT⁷ den Gehalt der freien Kohlensäure aus der Differenz von Gesamtkohlensäure und der als Carbonat- bzw. als Bicarbonation gebundenen Kohlensäure. Zur ungefähren Kontrolle kann die direkte Titration der freien Kohlensäure unter Umständen unter Zugabe von Seignettesalz ausgeführt werden.

c) Bestimmung durch Berechnung. Wie auf S. 40 ausgeführt, kann man aus der ermittelten freien Kohlensäure und der gebundenen Kohlensäure den p_H-Wert errechnen. Es sind auch die Fälle angegeben, bei denen diese einfache Berechnung nicht zutrifft.

Umgekehrt kann man naturgemäß aus dem ermittelten p_H-Wert und der ermittelten gebundenen Kohlensäure die freie Kohlensäure berechnen. Ist

¹ O. MAYER: Die Carbonatzahl im Rahmen der Wasseranalyse. *Z.* 1931, **62**, 271.

² Siehe Fußnote 2, S. 51.

³ SMITH u. WODE: Zur Kenntnis titrimetrischer Kohlensäurebestimmung. *Zeitschr. angew. Chem.* 1928, **41**, 208. — Vgl. auch ARBATSKY: S. 50, Fußnote 1.

⁴ Da NaOH 1 Mol CO₂ bindet, so entspricht 1 ccm N.-Lauge für ein Liter Wasser nicht 1 Millival sondern 1 Millimol/Liter CO₂.

⁵ Vgl. *Chem.-Ztg.* 1929, **53**, 749.

⁶ STROHECKER, SCHILLING u. BUDENBENDER: Über die Grundlagen der Angriffslust von Wässern. *Z.* 1936, **72**, 299.

⁷ GRÜNHUT: Untersuchung von Mineralwasser. In KÖNIG: *Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel*, Bd. 3, Teil III. Berlin: Julius Springer 1918.

p_H der ermittelte p_H -Wert, g die gebundene Kohlensäure in mg/Liter und f die gesuchte freie Kohlensäure in mg/Liter, so liest man in der Tabelle 6, S. 185, den dem p_H -Wert entsprechenden x -Wert ab. Es ist dann:

$$f = \frac{x \cdot 2 \cdot g}{100}.$$

Noch einfacher ist aus der gebundenen Kohlensäure und dem p_H -Wert mit Hilfe des Nomogrammes S. 185 die freie Kohlensäure zu ermitteln, z. B. gebundene Kohlensäure 50 mg/Liter, p_H -Wert 6,52 ergibt nach dem Nomogramm 100 mg/Liter freie Kohlensäure.

Angabe der Ergebnisse. Es werden auf ganze Milligramm abgerundete Zahlen angegeben.

Beispiel: Kohlensäure (CO₂): 37 mg/Liter (freie Kohlensäure).

Bei Millimolangabe entspricht 1 Millimol Kohlensäure 44 mg.

14. Zugehörige und aggressive Kohlensäure.

a) Zugehörige Kohlensäure.

Zu einer im Gleichgewicht befindlichen Calciumbicarbonatlösung gehört eine bestimmte Menge freier Kohlensäure (vgl. S. 49).

Man kann auf Grund der Gesamtkalkalität (S. 47), der Carbonathärte (S. 127) oder der gebundenen Kohlensäure (S. 50) die zugehörige freie Kohlensäure einer Tabelle entnehmen (vgl. Tabelle 1, S. 182).

Wenn in einem Wasser außer Calciumbicarbonat aber noch andere Kalksalze vorhanden sind, so ist die zugehörige Kohlensäure größer, als die Tabelle angibt. Wenn andere Bicarbonate als Calciumbicarbonat im Wasser enthalten sind, z. B. Magnesium- oder Natriumbicarbonat¹, so ist die zugehörige Kohlensäure kleiner, die aggressive (s. unter b) größer als die berechneten Werte.

Die zugehörige Kohlensäure läßt sich in allen Fällen nach TILLMANS und HECKMANN² — wenn man die Werte in mg/Liter ausdrückt — nach der Gleichung berechnen:

$$\text{zugehörige CO}_2 = (\text{geb. CO}_2)^2 \cdot \text{CaO} \cdot \left(\frac{1}{K} \cdot \frac{44}{56} \right).$$

Für verschiedene Temperaturen betragen die Konstanten:

$$\left(\frac{1}{K} \cdot \frac{44}{56} \right) : \begin{array}{cccc} 17^\circ & 40^\circ & 60^\circ & 80^\circ \\ 2 \cdot 10^{-5} & 3,8 \cdot 10^{-5} & 6,6 \cdot 10^{-5} & 12,2 \cdot 10^{-5} \end{array}$$

Beispiel. Ergab die Methylorangetitration (vgl. S. 50) 100 mg gebundenes CO₂ im Liter, die Kalkbestimmung 200 mg CaO im Liter und war die Temperatur unter 17°, so ist die zugehörige Kohlensäure: $10000 \cdot 200 \cdot 2 \cdot 10^{-5} = 40$ mg/Liter freie zugehörige CO₂.

b) Kalkaggressive Kohlensäure.

Nur wenn mehr freie Kohlensäure als die zugehörige vorhanden ist, tritt ein Angriff auf kalkhaltiges Bauwerk ein. Der Begriff der kalkaggressiven

¹ Auch in diesem Fall sind die Calcium- und Hydrocarbonationen nicht nahezu äquivalent. Magnesiumbicarbonat und erst recht Natriumbicarbonat benötigen keine freie zugehörige Kohlensäure.

² TILLMANS u. HECKMANN: Kalkaggressive und rostschutzverhindernde Kohlensäure. Z. 1929, 58, 33. — TILLMANS, HIRSCH u. HECKMANN: Der Einfluß von höheren Temperaturen und Salzzusätzen auf das Kalk-Kohlensäuregleichgewicht im Wasser und der Kalk-Rostschuttschicht. Gas- u. Wasserfach 1931, 74, 1.

Kohlensäure ist von TILLMANS und HEUBLEIN¹ in die Praxis der Wasseruntersuchung eingeführt worden. Die aggressive Kohlensäure ist nicht einfach wie die rostschutzverhindernde (vgl. unter c) der Überschuß über die zugehörige. Beim Angriff auf den kohlensauen Kalk der Baumaterialien steigt der Gehalt an gelöstem Calciumbicarbonat [somit auch der der gebundenen Kohlensäure (vgl. S. 49)]. Damit dieses Calciumbicarbonat in Lösung bleibt, ist wiederum eine gewisse Menge neu hinzukommender zugehöriger Kohlensäure notwendig (mit ansteigender gebundener Kohlensäure steigt also auch die zugehörige).

Die Löslichkeit von Calciumcarbonat wird von Neutralsalzen beeinflusst². Viele organische Stoffe, insbesondere solche, die bei der Verschmutzung des Wassers durch Abwässer (Jauchen usw.) eine Rolle spielen, wirken lösend auf Calciumcarbonat ein. Die Wirkung beruht entweder darauf, daß sie oder ihre Zersetzungsprodukte als schwache Säuren wirken oder daß sie durch oxydative Einflüsse verändert werden. Von den anorganischen Salzen können namentlich die Ammoniumsalze eine wesentliche Erhöhung der Löslichkeit bewirken, während z. B. Calciumsulfat sie herabsetzt³.

Rechnerische Ermittlung. Man benutzt, wenn das Calciumion und das Hydrocarbonation annähernd äquivalent sind, die nachstehende, auf Grund der Arbeiten von TILLMANS berechnete Tabelle von LEHMANN und REUSS⁴. Zum Wert für die freie Kohlensäure addiert man den für die gebundene (vgl. S. 50). Man sucht in der Tabelle 2, S. 183, unter *s* diese Summe auf und findet in der zweiten Reihe unter *G* die berechnete Summe der gebundenen plus der aggressiven Kohlensäure. Von dem unter *G* gefundenen Wert zieht man nun den Wert für die gebundene Kohlensäure ab. Die Differenz ist der gesuchte Wert für die kalkaggressive Kohlensäure.

Eine andere Tabelle, die außer dem Gehalt an gebundener Kohlensäure bzw. an Bicarbonat auch die Calciumkonzentration berücksichtigt, hat KOLTHOFF⁵ ausgearbeitet.

Sie hat sich aber wegen der umständlichen Umrechnung der Calcium- und Bicarbonatkonzentration in Äquivalenten und der etwas umständlichen Handhabung der Tabelle nicht eingebürgert.

Einen anderen Weg gibt STROHECKER⁶ an. Er will die kalkaggressive Kohlensäure aus dem p_{H} -Wert (vgl. S. 40) und dem Wert für die gebundene Kohlensäure ermitteln.

Durch Marmorauflösungsversuch nach HEYER⁷. TILLMANS⁸ empfiehlt die Methode von HEYER als das exakteste Verfahren zur Bestimmung der Aggressivität des Wassers gegen Kalk. Es ist besonders dann von großem Nutzen, wenn Zweifel bestehen, ob die rechnerisch ermittelte Kohlensäure zutreffend ist, und wenn andere Salze (Magnesiumverbindungen usw.) im Wasser enthalten sind.

Eine 500 ccm fassende Flasche mit Glasstopfen, die vorher mit 2—3 g mittelfein gepulvertem und mit destilliertem Wasser gut ausgewaschenem Marmor beschickt wurde (die Eigenlöslichkeit des Marmors wird nach STROHECKER, SCHILLING und BUDENBENDER⁹ herabgesetzt, wenn der Marmor vorher mit

¹ TILLMANS u. HEUBLEIN: Über die kohlensauen Kalk angreifende Kohlensäure der natürlichen Wässer. *Gesundh.-Ing.* 1912, **35**, 869.

² Vgl. PIA: Kohlensäure und Kalk. Stuttgart: Schweizerbartsche Verlagsbuchhandlung 1933.

³ Vgl. Dissertation HEINSEN, Braunschweig 1934.

⁴ LEHMANN u. REUSS: Ermittlung des Gehaltes an aggressiver Kohlensäure in Trinkwässern. *Z.* 1923, **45**, 227.

⁵ KOLTHOFF: Berechnung und Bestimmung des Gehaltes an aggressiver Kohlensäure im Trinkwasser. *Z.* 1921, **41**, 97.

⁶ STROHECKER: Gas- u. Wasserfach 1937, **30**, 524.

⁷ Vgl. TILLMANS: Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser, S. 82. Halle-Saale: Wilh. Knapp 1932.

⁸ TILLMANS: Über den heutigen Stand der Trinkwasserentsäuerung. *Vom Wasser* 1930, **4**, 21.

⁹ STROHECKER, SCHILLING u. BUDENBENDER: Über die Grundlagen der Bestimmung der Angriffsluft von Wässern. *Z.* 1936, **72**, 299.

kohlensäurefreiem Wasser ausgekocht wird), füllt man ohne Gasverluste bis zum Halse mit Wasser, mischt gut und läßt sie 3—4 Tage unter häufigem Umschütteln verschlossen stehen.

Rascher kommt man zum Ziel, wenn man die Flasche in einer Schüttelmaschine bewegt. Die Marmorauflösung ist dann in 4 Stunden praktisch beendet. Nach RECHENBERG¹ ist es zweckmäßig, besonders bei härteren Wässern, statt Marmor präcipitierten, alkalifrei ausgewaschenen kohlensauren Kalk zu verwenden und eine Stunde lang im Schüttelapparat zu schütteln.

Dann wird vom Ungelösten unter Verwerfung der ersten Anteile abfiltriert. Man pipettiert 100 ccm ab und bestimmt mit $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure und Methylorange die Bicarbonatkohlensäure.

Bei sehr carbonatarmen Wässern erhält man zu hohe Werte. Die Mehrzunahme der gebundenen Kohlensäure ist zu erklären durch die Eigenlöslichkeit des kohlensauren Kalkes (s. unten).

Verbrauchte Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure im behandelten Wasser
minus

Verbrauchte Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure im unbehandelten Wasser.

Differenz = infolge Umwandlung in Bicarbonat in Lösung gegangenes Calciumcarbonat. Hierbei aufgenommene Kohlensäure ist die aggressive Kohlensäure.

Jeder Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ N.-HCl-Mehrverbrauch zeigt somit bei Anwendung von 100 ccm Wasser 50 mg/Liter CaCO_3 bzw. 22 mg/Liter aggressive Kohlensäure.

Marmor ist in kohlensäurefreiem destilliertem Wasser bis 16 mg/Liter löslich. Man würde somit irrtümlich etwa 6,8 mg/Liter aggressive CO_2 finden. Die Löslichkeit verringert sich in calciumbicarbonathaltigem Wasser und ist schon bei 22 mg/Liter gebundener CO_2 , nach TILLMANS², belanglos.

Auch für Wasser mit einem erheblichen Eisenbicarbonatgehalt ist eine Korrektur nötig. Für 1 mg/Liter Fe_2O_3 ist 1 mg/Liter CO_2 abzuziehen.

GAISSER³ hält die Bestimmung der aggressiven Kohlensäure mit Hilfe des Marmorauflösungsversuches nicht für unbedingt zuverlässig. Die besten Ergebnisse hat er bei der Verwendung mit Marmorpulver (pulvis subl., Merck, Darmstadt) erzielt.

EMUNDS⁴ macht darauf aufmerksam, daß die Berechnungen der aggressiven Kohlensäure fehlerhaft sind, da Magnesiumbicarbonat und erst recht Natriumbicarbonat keine zugehörige Kohlensäure benötigen. Der Marmorauflösungsversuch ist der einzige Weg, die Aggressivität zu bestimmen.

Angabe der Ergebnisse. Es werden auf ganze Milligramm abgerundete Zahlen angegeben.

Beispiel: Kalkaggressive Kohlensäure (CO_2) = 37 mg/Liter.

c) Rostschutzverhindernde Kohlensäure.

Ist ein Wasser gerade im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht, so bildet sich auf dem Eisen allmählich eine Schutzschicht aus Calciumcarbonat und Ferriverbindungen. Ist aber außer der zugehörigen noch freie Kohlensäure vorhanden, so entsteht diese Schutzschicht nicht. Unter rostschutzverhindernder Kohlensäure versteht man daher den gesamten Überschuß der freien Kohlensäure über die zugehörige Kohlensäure, die aus der Tabelle I, S. 182, zu entnehmen oder noch besser aus der Formel (S. 53) zu berechnen ist.

TILLMANS² will die rostschutzverhindernde Kohlensäure auch direkt bestimmen, indem er das zu untersuchende Wasser so lange verregnet, bis der HEYER-Versuch keine Aufnahme an Calciumcarbonat mehr ergibt. Die ausgeregnete Kohlensäure soll dann die rostschutzverhindernde sein. Dies nicht eindeutige Verfahren ist aber nach meinen Versuchen

¹ RECHENBERG: Inaug.-Diss. der Naturw. Fakultät Frankfurt a. M. 1932.

² Siehe Fußnote 8, S. 54.

³ GAISSER: Ein Beitrag zur Kenntnis der aggressiven Kohlensäure des Wassers. Vom Wasser 1933, 7, 104.

⁴ EMUNDS: Gleichgewichte zwischen Karbonathärte und freier Kohlensäure in natürlichen Wässern. Chem.-Ztg. 1934, 58, 328.

nur bei Wässern mit höherer Carbonathärte möglich. Bei Wässern mit einer Carbonathärte unter 7° läßt sich durch Verregnen die rostschutzverhindernde Kohlensäure nicht vollständig beseitigen.

15. Organisch gebundener Kohlenstoff.

Es fehlt ein Bestimmungsverfahren, das den Gehalt eines Wassers oder Abwassers an organischen Verbindungen in absoluten Werten angibt. Da organische Stoffe sämtlich kohlenstoffhaltig sind, liegt der Gedanke nahe, den Gehalt an organischem Kohlenstoff als Maßstab für den Gehalt an organischen Stoffen zu benutzen. Der Kohlenstoff der organischen Verbindungen wird nach vorheriger Entfernung der freien- und Carbonat-Kohlensäure durch oxydierende Mittel in Kohlensäure übergeführt.

a) Saure Oxydation.

Nach der Methode von KÖNIG¹ versetzt man das zu untersuchende Wasser in einem mit Kühler verbundenen Rundkolben mit verdünnter Schwefelsäure und erhitzt $\frac{1}{2}$ Stunde, bis die Kohlensäure aus den Carbonaten ausgetrieben ist. Darauf setzt man Kaliumpermanganat, Quecksilbersulfat und Schwefelsäure zu und bindet die nun gebildete Kohlensäure in gewogenen, mit Natronkalk oder Kalilauge gefüllten Absorptionsgefäßen.

Nach der Methode von SCHOLZ² wird der Kohlenstoff der organischen Stoffe mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure oxydiert und die noch nicht zersetzten Anteile mit Kupferoxyd im Verbrennungsrohr zu Kohlensäure verbrannt³. Siehe auch S. 176.

Nach SAUER und RAK⁴ wird die Abwasserprobe in einem Kolben mit Chromschwefelsäure erhitzt und die entweichende Kohlensäure in Bariumhydroxydlauge absorbiert. Das gebildete Bariumcarbonat wird unter Luftabschluß auf einem Glasfildertiegel abgesaugt und nach Lösen in $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure mit Natronlauge zurücktitriert. Diese Bestimmung läßt sich in zwei Stunden durchführen.

b) Alkalische Oxydation.

Harnstoff, Gelatine, Acetamid und andere Stoffe geben nach der Methode von KÖNIG falsche Werte. Man führt daher zweckmäßig eine alkalische Oxydation aus⁵.

Je nach dem zu vermutenden Kohlenstoffgehalt kocht man 100—500 ccm des filtrierten Abwassers mit 10 ccm Schwefelsäure (1:3) eine halbe Stunde unter Rückflußkühlung. Nach Vertreibung der Kohlensäure gibt man 10%ige Natronlauge hinzu, und zwar 15 ccm über den Neutralisationspunkt, dann fügt man 1 g Kaliumpermanganat und 4 Tropfen 1%ige Platinchloridlösung hinzu und kocht eine Stunde am Rückflußkühler. Nach Entfernung des Kühlers wird so lange im gelinden Sieden erhalten, bis angefeuchtetes rotes Lackmuspapier von den Dämpfen nicht mehr gebläut wird. Der Kolben wird dann mit einem Säurezulaufrohr, Kaliumhydroxydfilter mit Quetschhahn (a) und Rückflußkühler entsprechend der Abb. 4 verbunden. An den Rückflußkühler wird mit

¹ J. KÖNIG: Bestimmung des organischen Kohlenstoffes im Wasser. Z. 1901, 4, 193.

² SCHOLZ: Vgl. POPOWSKI: Eine Methode zur Bestimmung von kleinsten Mengen Kohlenstoff, insbesondere des Kohlenstoffes der organischen Substanzen im Wasser. Arch. Hygiene 1908, 65, 1.

³ Vgl. Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/1, S. 593. Berlin: Julius Springer 1933.

⁴ SAUER u. RAK: Über ein Verfahren zur Bestimmung der organischen Stoffe in Wässern. Zeitschr. analyt. Chem. 1938, 114, 182.

⁵ Zur Bestimmung des gelösten Kohlenstoffes bei der Abwasseruntersuchung. Zeitschr. analyt. Chem. 1931, 85, 161.

Hilfe eines senkrechten, mit einem Quetschhahn (*b*) versehenen Fallrohres ein Zehnkugel-Absorptionsrohr angeschlossen, das mit einer Lösung von 0,8—0,9 g kohlenstofffreiem Natriumhydroxyd in 25 ccm ausgekochtem destilliertem Wasser beschickt ist. Enthält das Abwasser mehr als 100 mg/Liter Chlorid, dann wird dem Zehnkugelrohr eine kleine, mit 10%iger Zinkchloridlösung beschickte Waschflasche vorgeschaltet.

Zunächst saugt man bei geöffneten Quetschhähnen $\frac{1}{4}$ Stunde lang einen kohlenstofffreien Luftstrom durch den Apparat. Nach Schließung der Quetschhähne gibt man durch das Säurezulaufrohr Schwefelsäure (1:3) zu. Nach Nach-

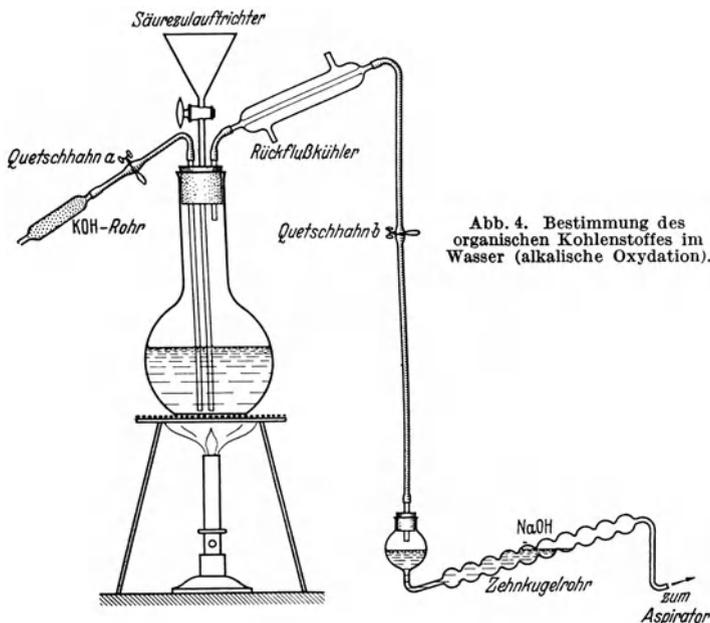


Abb. 4. Bestimmung des organischen Kohlenstoffes im Wasser (alkalische Oxydation).

lassen der Kohlensäureentwicklung treibt man die Kohlensäure durch langsames Erhitzen des Kolbens bis zum Sieden aus, die im Zehnkugelrohr abgebunden wird. (Sollte die Flüssigkeit aus dem Zehnkugelrohr hochsteigen, so öffnet man kurz den Quetschhahn bei *b*.) Nach Austreibung der Kohlensäure saugt man nochmals bei geöffneten Quetschhähnen etwa 3 Liter kohlenstofffreie Luft durch.

Die Natronlauge spült man aus dem Zehnkugelrohr in einen ERLÉNMEYER-Kolben, erhitzt nach Zugabe von Phenolphthalein zum Sieden. Man gibt nun so lange etwa $\frac{1}{10}$ N.-Bariumchloridlösung hinzu, bis sich kein Niederschlag von Bariumcarbonat mehr bildet und neutralisiert die überschüssige Natronlauge ganz vorsichtig, bis die rote Phenolphthaleinfärbung gerade verschwindet, mit $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure. Man setzt nun eine genau abgemessene Menge $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure hinzu (möglichst 2—3 ccm mehr als zur Lösung des Bariumcarbonats erforderlich ist), kocht kurz auf und titriert den zur Zerlegung des Bariumcarbonats nicht verbrauchten Überschuß an Salzsäure mit $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge zurück.

Beispiel:

Zur Auflösung des Bariumcarbonats einschließlich Überschuß

zugesetzt	20,0 ccm $\frac{1}{10}$ N.-HCl
titriert mit $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge	6,4 ccm $\frac{1}{10}$ N.-HCl
zur Zerlegung des Bariumcarbonats verbraucht	13,6 ccm $\frac{1}{10}$ N.-HCl

Demnach ergibt sich $13,6 \cdot 0,022 = 0,2992$ g CO₂

bzw. $13,6 \cdot 0,006 = 0,0816$ g C.

16. Gesamtstickstoff.

Obwohl die alten Stickstoffbestimmungsverfahren verbessert und neue geschaffen wurden, weisen diese doch noch Schwächen auf, die besonders bei der Untersuchung gewerblicher Abwässer fühlbar werden. Nach UTHE¹ kommen in den Abwässern von Brennereien, Brauereien, Papier-, Leim-, Fett- und Ölfabriken u. a. außer Eiweißstoffen aromatische, aliphatische, heterozyklische, ein- oder zweibasische Mono- oder Diaminosäuren, anorganische oder organische Ammoniumsalze, freies Ammoniak, Nitrat und Nitrit vor. Bei Farbstoffabriken, Färbereien, Gasanstalten und chemischen Fabriken können außerdem Azo-, Diazofarbstoffe, organische Nitroverbindungen, Cyan-, Rhodanverbindungen, Eisen-cyanide, stickstoffhaltige Teerdestillationsprodukte usw. vorhanden sein. Groß werden die Schwierigkeiten bei der Bestimmung des Gesamtstickstoffs in gewerblichen Abwässern, besonders wenn diese mit häuslichem Abwasser gemischt sind.

Der Gesamtstickstoff setzt sich zusammen aus dem organisch gebundenen Stickstoff, dem Ammoniakstickstoff, dem Nitritstickstoff und dem Nitratstickstoff. Es ist also der Gesamtstickstoff = organisch gebundener Stickstoff + Ammoniakstickstoff + Nitritstickstoff + Nitratstickstoff.

Die Bestimmung des Gesamtstickstoffes erfolgt nach dem KJELDAHL-Verfahren². Das Wesen dieses Verfahrens liegt in der Gleichzeitigkeit von Oxydations- und Reduktionsvorgängen. Es werden deshalb oxydierende, reduzierende oder katalytisch wirkende Zusätze zur Reaktionsbeschleunigung angewendet.

Bei Gegenwart von Verbindungen der CN-Gruppe im Abwasser³, z. B. in Abwässern von Gaswerken, muß, da sonst ein Teil als Blausäure entweicht, vor dem KJELDAHL-Aufschluß das CN durch Zusatz von Silbersulfat als Silbercyanid gefaßt werden.

a) Bestimmung bei Anwesenheit von Nitrit- und Nitratstickstoff.

Störungen können beim Aufschluß von Verbindungen eintreten, bei denen der Stickstoff an Sauerstoff oder an ein zweites Stickstoffatom gebunden ist. Der Stickstoff entweicht dann teilweise beim Aufschluß gasförmig. Man behebt dies durch Zusatz leicht nitrierbarer Stoffe, wie Phenol, Salicylsäure oder Benzoësäure.

Durch das Phenol wird Nitrit in Nitrophenol übergeführt und dieses durch Amidierung mit Zinkstaub in Amidophenol und dann durch das Kochen mit Schwefelsäure in Ammoniumsulfat umgewandelt. Die zu benutzende Phenolschwefelsäure wird erhalten durch Auflösen von 50 g Phenol in 1 Liter konzentrierter Schwefelsäure (Spez. Gewicht 1,84).

Die gemessene Menge Abwasser (z. B. 250 ccm) wird zusammen mit 25 ccm der Phenolschwefelsäure (s. oben) und ein wenig pulverisiertem Bimstein in einem KJELDAHL-Kolben auf 30 ccm eingedampft. Nach dem Abkühlen gibt man unter Umschütteln 2,5 g Zinkstaub und 0,2 g Kupfersulfat zu und erhitzt, bis die Flüssigkeit hellgrün geworden ist. Dann läßt man abkühlen und verdünnt vorsichtig mit 100—150 ccm destilliertem Wasser. Nach nochmaliger Abkühlung und Zugabe von einigen Zinkschnitzeln macht man alkalisch durch Zugabe von 125 ccm ammoniakfreier 33%iger Natronlauge, verbindet den Kolben sofort mit dem Destillierapparat und destilliert etwa die Hälfte des Kolbeninhaltes ab oder bestimmt im Destillat das Ammoniak entweder colorimetrisch oder titrimetrisch in einer vorgelegten 5%igen Borsäurelösung.

Das mit einem Gummischlauch an dem Kühler befestigte Glasrohr muß in die Borsäurelösung tauchen. Nach beendeter Destillation zieht man das Glasrohr aus der Borsäurelösung heraus. Das vom Kühler gelöste Rohr spült man innen und außen mit destilliertem Wasser ab und läßt dieses in die Borsäurelösung laufen. Das völlig erkaltete Destillat titriert man mit $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure

¹ UTHE: Über die Bestimmung von Stickstoffverbindungen in gewerblichen Abwässern. Vom Wasser 1927, 1, 214.

² Vgl. Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/2, S. 575. Berlin: Julius Springer 1935.

³ Beiträge zur Abwasseruntersuchung. XV: Bestimmung des Stickstoffs. Gesundh.-Ing. 1932, 55, 577 u. 588.

unter Zusatz von Methylorange bis zum Farbumschlag in orange oder unter Zusatz von einem Gemisch von Methylrot und Tetrabromphenolblau¹ bis zum Auftreten einer fahlgrau-violetten Färbung.

Kommt es auf sehr genaue Resultate an, so empfiehlt sich die Anstellung eines blinden Versuches und die Berücksichtigung der durch denselben gefundenen, in den Reagenzien etwa vorhandenen Stickstoffmengen.

1 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure entspricht 1,4 mg Stickstoff.

Man kann auch den Ammoniakgehalt des Destillats, colorimetrisch bestimmen. Die ermittelten Milligramm/Liter NH_3 sind durch Multiplikation mit 0,823 auf Stickstoff umzurechnen (vgl. S. 63).

Die Methode ist besonders von MARGOSCHES² nachgeprüft worden. Bei Anwesenheit größerer Mengen von Nitrit gibt sie zu niedrige Werte. In diesem Falle ist es zweckmäßig, einerseits Nitrit und Nitrat und andererseits organischen Stickstoff und Ammoniakstickstoff (vgl. S. 63) zu bestimmen.

b) Bestimmung bei Abwesenheit von Nitrit- und Nitratstickstoff.

In frischen städtischen und gewerblichen Abwässern ist meist kein Nitrit und Nitrat enthalten. Auch in Zuckerfabrikabwässern sind nach NOLTE³ nur bei Abflüssen aus besonders wirksamen Rieselfeldern Nitrit und Nitrat anzutreffen. In fast allen Fällen kann die vereinfachte KJELDAHL-Methode angewendet werden.

α) Makromethode. 250 ccm Wasser gibt man in einen KJELDAHL-Kolben, fügt 25 ccm konzentrierte Schwefelsäure, 1 g Kupferpulver⁴ sowie 5 g Kaliumsulfat hinzu und dampft unter dem Abzug ein. Man erhitzt so lange, bis die Flüssigkeit klar und grünlich geworden ist. Wenn sich viel Kohle abgeschieden hat, so muß der Kolben wiederholt umgeschwenkt werden, damit die Kohleteilchen wieder mit der Flüssigkeit in Berührung kommen. Nach dem Erkalten fügt man etwa 75 ccm 33%ige Natronlauge hinzu, bis die Lösung alkalisch reagiert, und verfährt dann weiter wie unter a) angegeben.

β) Mikromethode. LÜHRIG⁵ empfahl bereits früher aus Zeit- und Materialersparnis halbmikrochemische Bestimmungen und benutzte zur Ermittlung des Gesamtstickstoffes 20 ccm Abwasser. Das Mikroverfahren hat sich daher besonders da eingebürgert, wo nur geringe Wasser- oder Substanzmengen zur Verfügung stehen. Mikrochemische Untersuchungen verlangen ein sehr exaktes Arbeiten. Sie sind unter anderem in ABDERHALDEN⁶ und von PREGL⁷ beschrieben worden. Ebenso berichtet SANDER⁸ über die mikrochemische Bestimmung der Stickstoffverbindungen (vgl. auch den kurzen Leitfaden von RUSZCZYNSKI⁹). Bei Mikromethoden müssen absolut reine Reagenzien verwendet werden. Um Fehler, die durch unreine Reagenzien entstanden sind, auszuschließen, muß man mit den gleichen Reagenzien blinde Versuche ausführen und die gefundenen Stickstoffmengen von den erhaltenen Werten subtrahieren.

¹ STOVER u. SANDIN: Use of broic acid in micro-KJELDAHL determination of nitrogen (Verwendung von Borsäure bei der Mikrostickstoffbestimmung nach KJELDAHL). Ind. engin. Chem. 1931, 3, 240—242. Ref.: Wasser u. Abwasser 1932, 30, 174.

² MARGOSCHES: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1919, 52, 1992; 1922, 55, 1386; 1923, 56, 1943; 1925, 58, 1850.

³ SPLITTGERBER u. NOLTE: Untersuchung des Wassers. In ABDERHALDENs Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, S. 446. Berlin 1931.

⁴ Nach KÜRSCHNER u. SCHARRER: Zeitschr. analyt. Chem. 1926, 68, 1, stellt man Kupferpulver durch Reduktion von Kupferoxydpulver mit Methylalkohol her.

⁵ LÜHRIG: Über einige zeitgemäße Abänderungen der Methoden der Wasser- und Abwasseruntersuchung. Pharm. Zentralhalle 1924, 65, 285.

⁶ ABDERHALDEN: Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, 1. Allg. Teil. Berlin: Urban & Schwarzenberg 1925.

⁷ PREGL: Die quantitative organische Mikroanalyse. Berlin: Julius Springer 1923.

⁸ SANDER: Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1932, 8, 46.

⁹ RUSZCZYNSKI: Leitfaden für biochemische Mikromethoden, S. 39. Berlin: Selbstverlag der vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf 1926.

Für die Stickstoffbestimmung findet der Apparat von PARNAS-WAGNER¹ Verwendung. Der gesamte Apparat soll aus Jenaer Glas sein. Vor Inbetriebnahme des Apparates muß er ausgedämpft werden, um geringe Mengen löslichen Alkalis zu entfernen. Man setzt den Apparat zusammen und heizt den Dampfenwickler so stark, daß ein lebhafter Dampfstrom nach Entfernung des Wassers im Kühler austritt. Nach 10 Minuten läßt man den Apparat erkalten.

5 ccm (Ab-)Wasser oder weniger füllt man in ein kugelig aufgeblasenes Reagensglas aus Jenaer Glas, fügt 1—2 ccm konzentrierte Schwefelsäure und 2,5 ccm Wasser zu und erhitzt mit kleiner Flamme, nachdem man auf die Öffnung des Glases, ähnlich wie beim KJELDAHL-Kolben, einen birnenförmigen Hohlglaskörper gesetzt hat. Man erhitzt so lange, bis die Flüssigkeit klar und fast farblos mit einem Stich ins Gelbliche geworden ist, verdünnt mit Wasser und spült in den KJELDAHL-Kolben des Destillationsapparates, setzt die Apparatur zusammen und erhitzt den Dampfenwickler mit großer und den KJELDAHL-Kolben mit kleiner Flamme. Die Vorlage wird mit 20 ccm $\frac{1}{100}$ N.-Salzsäure beschickt und 3 Tropfen Methylrotlösung (D.A.B. 6) zugesetzt. Man läßt durch den Trichter 2—5 ccm 33%ige Natronlauge zufließen sowie einen lebhaften Dampfstrom durch den Apparat durchstreichen und erwärmt den KJELDAHL-Kolben so stark, daß die Flüssigkeit schwach siedet. Nach 5—10 Minuten senkt man die Vorlage, spült das Destillationsrohr ab, öffnet den Hahn des Trichters und dreht die Flamme ab.

Die nicht gebundene Säure wird mit Hilfe einer Mikrobürette mit $\frac{1}{100}$ N.-Natronlauge zurücktitriert bis zum Umschlag des Indicators. Man kocht — um die gelöste Kohlensäure zu entfernen — auf und titriert bis zur rein gelben Farbe. Gebundene Kubikzentimeter Säure minus der des Blindversuches mal 0,14 = mg N.

c) Bestimmung des Stickstoffgehaltes der Schwebestoffe.

Die nach Vorschrift (S. 27) im GOOCH-Tiegel erhaltenen Schwebestoffe werden nach dem Auswaschen mit dem Asbest aus dem Tiegel entfernt und in einen KJELDAHL-Kolben übergeführt. Dabei muß jedoch festgestellt werden, daß der Asbest keinen Stickstoff enthält. Oder man filtriert eine entsprechende Menge Abwasser durch ein Glaswollfilter und bringt nach dem Auswaschen Filter samt Rückstand in einen KJELDAHL-Kolben. Die weitere Behandlung erfolgt, wie oben angegeben, nach der Mikromethode.

17. Organisch gebundener Stickstoff.

a) **Bestimmung durch Berechnung.** Den organisch gebundenen Stickstoff ermittelt man durch Berechnung aus Gesamtstickstoff (vgl. S. 58) minus [Ammoniakstickstoff (vgl. S. 63) plus Nitritstickstoff (vgl. S. 65) plus Nitratstickstoff (vgl. S. 66 oben)] oder durch Bestimmung.

b) **Analytische Bestimmung.** In diesem Fall stellt man zunächst analytisch die Summe von organischem Stickstoff und Ammoniakstickstoff nach Zerstörung des Nitrit- und Nitratstickstoffes fest und zieht dann den anderweitig analytisch gefundenen Ammoniakstickstoff ab.

Man verfährt folgendermaßen: α) Zerstörung von Nitrit und Nitrat. Man gibt zu 250 ccm des zu untersuchenden Wassers erst 10 ccm verdünnte Salzsäure (1 + 4) und etwa 0,5 g Ferrochlorid sowie 0,1 g Natriumbisulfit und dampft die Flüssigkeit auf ein kleines Volumen etwa 20 ccm ein (vgl. S. 70 unter c).

¹ Vgl. Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/2, S. 579. Berlin: Julius Springer 1935.

β) Aufschluß nach KJELDAHL. Man gibt dann 25 ccm konzentrierte Schwefelsäure, 0,2 g Kupfersulfat sowie 5 g Kaliumsulfat hinzu und dampft unter dem Abzug ein. Man erhitzt so lange, bis die Flüssigkeit klar und schwach grünlich geworden ist. Man kann zum Aufschluß auch Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd (Perhydrol, Fa. Merck, Darmstadt) nehmen.

Diese Ausführungsform hat sich nach NOLTE¹ im Flußwasseruntersuchungsamt Magdeburg als die schnellste erwiesen und findet dort dauernd Anwendung.

Wenn sich viel Kohle abgeschieden hat, so muß der Kolben wiederholt umgeschwenkt werden, damit die Kohleteilchen wieder mit der Flüssigkeit in Berührung kommen. Sobald die Lösung farblos geworden ist, läßt man erkalten, fügt 250 ccm ammoniakfreies destilliertes Wasser sowie 60—75 ccm 33%ige Natronlauge hinzu, bis die Lösung alkalisch reagiert. Man destilliert nach Zugabe von etwas Talkum oder Zinkstaub 100 ccm ab, die in 5%iger Borsäurelösung aufgefangen werden. Weitere Ausführung und Berechnung vgl. S. 58.

In Abwässern, in denen kein Nitrit und Nitrat enthalten ist, kann man nach NOLTE² die Bestimmung des organischen Stickstoffes im Rückstand der Magnesiadestillation (nach der Bestimmung des Ammoniakstickstoffes) als ausreichend ansehen.

18. Ammoniak und Ammoniumverbindungen.

Qualitativer Nachweis.

In ein Probierröhrchen gibt man zu 10—15 ccm des zu untersuchenden Wassers 2—4 Tropfen NESSLERSches Reagens (*R.Nr. 68*). Die alkalische Lösung von Kaliummercurijodid gibt bei wenig Ammoniak und Ammoniumsalzen eine hellgelbe Färbung, die bei stärkerem Gehalt gelbrot bis braun wird.

Bei großen Mengen entsteht eine Fällung (Ammoniummercurijodid). Eine etwa eintretende weißliche Trübung ist durch hohe Härte des Wassers bedingt und beruht auf einer Fällung der Erdalkalien durch das alkalische Reagens. In diesem Fall fügt man vor Zugabe des Reagenzes einige Tropfen Seignettesalzlösung (*R.Nr. 83*). Schwefelwasserstoff reagiert auch mit NESSLERSchem Reagens. Diese Färbung bleibt nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bestehen, während sie verschwindet, wenn sie durch Ammoniak hervorgerufen worden ist.

Will man freies und salines, d. h. aus Ammoniumsalzen stammendes Ammoniak neben reichlichen Mengen organischer Stoffe feststellen, so verfährt man, wie bei der Ausmittlung³ von Giften üblich. Man destilliert nach Zugabe von Magnesiumoxyd und Alkohol bei geringer Erwärmung das Ammoniak über. Das Destillat wird in einem Reagensglas, über das ein mit verdünnter Kupfersulfatlösung getränktes Papier gelegt ist, erwärmt. Eine Blaufärbung durch komplexes Kupferammoniumsalz zeigt Ammoniak an.

Quantitative Bestimmung.

a) Colorimetrisches Verfahren. Das colorimetrische Verfahren kann ohne oder nach Destillation mit NESSLERSchem Reagens ausgeführt werden.

α) Ohne vorherige Destillation. Bei geringer Härte genügt, wie beim qualitativen Nachweis angegeben, ein Zusatz von Seignettesalz. Ist das Wasser aber sehr hart oder enthält es viel freie Kohlensäure oder Eisen, so gibt man zu 200 ccm Wasser bei Abwesenheit von organischen, leicht ammoniakabspaltenden Stoffen 2 ccm Sodanatronlauge (*R.Nr. 86*) hinzu. Bei Gegenwart von

¹ SPLITTGERBER u. NOLTE: Untersuchung des Wassers. In ABDERHALDENS Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, S. 416. Berlin 1931.

² Wie Fußnote 1, jedoch dort S. 447.

³ Vgl. Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/2, S. 1421. Berlin: Julius Springer 1935.

Schwefelwasserstoff und Sulfid gibt man einige Tropfen 5%ige Cadmiumacetatlösung zu. Man läßt den sich bildenden Niederschlag 2 Stunden absitzen. Dann hebt man mittels einer Pipette 100 ccm von der klaren Flüssigkeit ab.

Es ist nicht ratsam, die Fällung durch Filtration abzutrennen, da Filterpapier (namentlich nach längerer Aufbewahrung) fast immer ammoniakhaltig ist. Muß filtriert werden (Abwässer), so bedient man sich am besten der Filtration durch Asbest.

Nach GAD¹ bietet die Verwendung von Aktivkohle gewisse Vorteile, um gleichzeitig färbende und trübende Substanzen und Schwefelwasserstoff zu beseitigen. Man schüttelt das mit einigen Tropfen konzentrierter ammoniakfreier Schwefelsäure angesäuerte Wasser mit Kohle (*R. Nr. 1*) und filtriert. Der erste Anteil wird verworfen und im restlichen Filtrat das Ammoniak bestimmt.

Am zweckmäßigsten ist es, die färbenden oder trübenden Stoffe durch Schütteln mit frisch gefällttem Aluminiumhydroxyd (*R. Nr. 4*) zu klären und zu filtrieren.

Man füllt in eine Reihe von Colorimeterrohren zu je 100 ccm, welche oben nicht verengt sind und einen wenn möglich geschliffenen Glasstöpsel tragen, eine Vergleichslösung (*R. Nr. 15a*) von Ammoniumchlorid (1 ccm = 0,01 mg NH_4) in steigenden Mengen ein, so daß der Gehalt an NH_4 in den Zylindern der Reihe nach etwa 0, 0,01, 0,02, 0,04, 0,06 bis 0,1 mg beträgt, und füllt mit ammoniakfreiem destilliertem Wasser auf 100 ccm auf.

In einen anderen Zylinder gibt man 100 ccm des zu untersuchenden Wassers² oder des bei der Vorbehandlung gewonnenen Filtrates und fügt nach eventuellem Zusatz von 2 ccm Seignettesalzlösung 2 ccm NESSLERSCHES Reagens hinzu und vergleicht den Zylinder, der die Probe enthält, mit der Skala. Übersteigt der Gehalt des Wassers 1 mg/Liter, so ist für den genauen Versuch mit ammoniakfreiem destilliertem Wasser entsprechend zu verdünnen. Die Reagenzien müssen gleichzeitig zu der zu untersuchenden Wasserprobe und der Vergleichsreihe gegeben werden, da der Farbton sich mit der Zeit verändert. Colorimeter, bei welchen verschiedene hohe Flüssigkeitsschichten zum Vergleich gelangen, sind für genaue Untersuchungen ungeeignet, da die Farbintensität nicht im gleichen Verhältnis mit dem NH_4 -Gehalt steigt.

Will man den Wert genauer bestimmen, so führt man die Bestimmung noch einmal aus, indem man mit dem Reagens Nr. 15a die in Betracht kommenden Farbzwisehenstufen herstellt.

Für schnelle Feststellungen eignet sich der Komparator von HELIGE (Fa. Hellige, Freiburg i. Br.), dessen Farbgläser mit Lösungen von bestimmtem Gehalt zu kontrollieren sind.

β) Nach vorheriger Destillation. Durch die Destillation kann aus stickstoffhaltigen organischen Körpern Ammoniak abgespalten werden. Nach EVERS³ werden Eiweißstoffe bei der Destillation nach Versuchen an Pepton am wenigsten von Calciumcarbonat zersetzt, etwas mehr von Magnesiumoxyd. Nach PREISS, TEUFEL und WAGNER⁴ werden nach der Zugabe von Magnesiumoxyd nur dann genaue Ergebnisse erzielt, wenn das Untersuchungswasser vor Zugabe des Magnesiumoxyds neutralisiert worden ist. Die Gefahr der Ammoniakabspaltung aus stickstoffhaltigen organischen Körpern besteht hauptsächlich dann, wenn das Wasser durch lange Destillation stark eingeeengt wird. Durch dauerndes Nachfüllen mit ammoniakfreiem Wasser kann eine Anreicherung der Lösung vermieden werden, oder man entfernt die Eiweißstoffe durch Ausfällung mit Phosphorsäure, Alkohol usw.

¹ GAD: Verwendung von A-Kohle bei der Bestimmung von Nitrat-, Nitrit- und Ammoniakgehalt des Wassers und Abwassers. Gas- u. Wasserfach 1936, 79, 160.

² Bei der Untersuchung von Abwässern muß man entsprechende Verdünnungen verarbeiten. Man verdünnt zu diesem Zweck z. B. 2 ccm filtriertes Rohwasser oder 20—50 ccm gereinigtes Abwasser auf 100 ccm mit ammoniakfreiem destilliertem Wasser und multipliziert entsprechend.

³ EVERS: Einige Bemerkungen über die Ammoniakbestimmung in Wasser. Chem. Weekbl. 1930, 27, 475—480. Ref. C. 1930, 101, II 2025.

⁴ TEUFEL u. WAGNER: Über die Bestimmung von Ammoniak. Zeitschr. angew. Chem. 1928, 41, 285.

In einem 1 Liter fassenden Destillationskolben gibt man nach dem zu vermutenden Gehalt an Ammoniak 250—500 ccm, bei Abwässern entsprechend weniger, unter Auffüllung auf 500 ccm mit ammoniakfreiem Wasser und fügt nach der Neutralisation 5 g Magnesiumoxyd oder 5 Magnesiatabletten (Fa. Merck, Darmstadt) zu je 1 g zu. Man destilliert unter guter Kühlung 200 ccm ab und prüft dann eine kleine Menge des Destillates mittels des NESSLERSchen Reagens auf Ammoniak. Ist es nicht mehr nachweisbar, so wird die Destillation unterbrochen und das Destillat, wie oben angegeben, colorimetrisch untersucht. Im anderen Fall werden nochmals 100 ccm abdestilliert.

Nach MAKREIS¹ gibt man zu 100 ccm Destillat 2—4 Tropfen einer 5%igen Tanninlösung und 1—2 Tropfen einer 20%igen Silbernitratlösung und vergleicht rasch (wegen späterer Nachdunkelung) die entstandene hellgelbe bis rotorange Färbung mit ebenso behandelten Destillationsproben.

Ist die colorimetrische Bestimmung wegen des zu hohen Gehaltes an Ammoniak nicht angängig, so führt man die maßanalytische Bestimmung durch.

b) **Maßanalytische Bestimmung.** Man führt die Destillation so aus, daß man etwas Borsäurelösung vorlegt (vgl. Bestimmung des Gesamtstickstoffes, S. 58) und den Ammoniakgehalt im Destillat durch Titrieren mit $\frac{1}{10}$ N.-Säure bestimmt. 1 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure entspricht 1,8 mg Ammoniumion oder 1,4 mg Ammoniakstickstoff.

Angabe der Ergebnisse. Bei Trinkwasser als NH_4^+ , bei Abwasser als Ammoniak-N.

Umrechnungszahlen:

mg/Liter NH_4^+ (Ammoniumion)	= mg/Liter $\text{NH}_3 \cdot 1,059$
mg/Liter NH_3 (Ammoniak)	= mg/Liter $\text{NH}_4^+ \cdot 0,944$
mg/Liter N (Ammoniakstickstoff)	= mg/Liter $\text{NH}_4^+ \cdot 0,777$
mg/Liter N (Ammoniakstickstoff)	= mg/Liter $\text{NH}_3 \cdot 0,823$

Unter 2 mg/Liter werden auf $\frac{1}{10}$ mg abgerundete Zahlen angegeben. Über 2 mg/Liter werden auf ganze Milligramm abgerundete Zahlen angegeben.

Beispiel: Ammonium (NH_4^+): 1,8 mg/Liter, Ammonium (NH_4^+): 16 mg/Liter.

Bei Millivalangabe entspricht 1 Millival NH_4 -Ion 18,04 g.

19. Proteid- und Albuminoidammoniak sowie Aminosäuren.

a) Proteidammoniak (Proteidstickstoff) nach WINKLER².

Ein durch Abfallstoffe verunreinigtes Wasser enthält Abbauprodukte dieser Stoffe, z. B. Amine und Aminosäuren, die unter entsprechenden Bedingungen leicht Ammoniak abspalten. Die Bestimmung wird besonders bei Trink- und Brauch- (Bade-) Wasser sowie bei wenig verunreinigtem Flußwasser ausgeführt. Bei starken Trübungen ist zu filtrieren und nötigenfalls zu verdünnen. Für gefärbtes Wasser und für manganhaltiges Wasser³ ist die Bestimmung nicht geeignet.

Man gibt 100 ccm des zu untersuchenden Wassers in einen ERLLENMEYER-Kolben von 200 ccm Inhalt, säuert mit 1 Tropfen (oder nötigenfalls mehr) konzentrierter Schwefelsäure an und streut in die Flüssigkeit etwa 0,05 g ammoniakfreies Kaliumpersulfat (*R. Nr. 49*). Der Kolben ist so tief in ein Wasserbad zu setzen, daß der Wasserdampf den ganzen unteren Teil der Flasche

¹ MAKREIS: Eine neue kolorimetrische Bestimmung des Ammoniaks. Zeitschr. analyt. Chem. 1931, 84, 241.

² WINKLER: Bestimmung des Albuminoid- und Proteidammoniaks. Zeitschr. analyt. Chem. 1928, 41, 285.

³ Zur Entfernung des Mangans schüttelt man 100 ccm Wasser mit 0,5 g Magnesiumoxyd und benutzt das Filtrat.

bestreicht. Nach $\frac{1}{4}$ Stunde wird die Flüssigkeit auf Zimmertemperatur abgekühlt, in ein Colorimeterrohr gegossen und mit 2 ccm Seignettesalzlösung (*R. Nr. 83*) umgeschüttelt. Das Umschütteln wiederholt man, nachdem 2 ccm NESSLER-sches Reagens (*R. Nr. 68*) hinzugefügt wurden. Eine zweite Probe von 100 ccm Untersuchungswasser wird in einem anderen Colorimeterrohr mit den gleichen Reagenzien in gleicher Weise versetzt, aber nicht gekocht. In diese nicht-gekochte Probe wird so viel Ammoniumchloridlösung (1 ccm = 0,01 mg NH_4') (*R. Nr. 15a*) geträufelt, bis Farbgleichheit mit dem ersten Colorimeterrohr erreicht ist. Den verbrauchten Kubikzentimetern Ammoniumchloridlösung entsprechen ebenso viel $\frac{1}{10}$ mg/Liter NH_4' , der entweder nach dem auf S. 63 angegebenen Umrechnungsfaktor als Proteïdammoniak (NH_3) oder als Proteïdstickstoff (N) angegeben wird. Siehe ferner S. 199.

WINKLER und MAUCHA¹ haben das Verfahren für Abwässer dahin abgeändert, daß sie nach Zusatz von etwas Paraffinum liquidum (um das Schäumen zu verhindern) die Abwasserprobe durch einen heftigen Luftstrom vor der Proteïdammoniakbestimmung größtenteils von dem Ammoniak befreien.

b) Albuminoidammoniak (Albuminoidstickstoff).

Bei der Abwasseruntersuchung wird nach den amerikanischen Standard Methods das Albuminoidammoniak bestimmt. Man versteht darunter das Ammoniak, das bei der Destillation alkalischer Lösungen mittels Kaliumpermanganat abgespalten wird.

NEAVE und BUSWELL² wiesen bei der Untersuchung von Sielwässern nach, daß durch die Bestimmung des Albuminoidammoniaks stets nur ein Bruchteil des Harnstoffes erfaßt wird.

Man versetzt den bei der gewöhnlichen Ammoniakdestillation erhaltenen Rückstand mit 50 ccm alkalischer Permanganatlösung. Man destilliert nun zunächst 100 ccm ab, dann weitere 50 ccm und, falls diese noch mit NESSLER-sches Reagens eine Färbung geben, nochmals 50 ccm. Die durch colorimetrische Bestimmung in den einzelnen Portionen gefundenen Ammoniakmengen werden in der Rechnung addiert. Das Resultat wird angegeben in mg/Liter NH_3 bzw. als Albuminoidstickstoff im mg/Liter (vgl. S. 199).

c) Aminosäuren nach FOLIN-CIOCALTEU³.

Von den im Wasser vorhandenen Stoffen, wie Aminosäuren, Harnsäure usw., wird eine Lösung von Phosphormolybdänwolframsäure (*R. Nr. 77*) zu Molybdänblau reduziert. Die Färbung wird gegen ein Gemisch dieser Stoffe von bekanntem Gehalt verglichen. Das Reagens nach FOLIN-CIOCALTEU wird in alkalischer Lösung reduziert von Harnsäure, Cystein, Tyrosin, Tryptophan, Arginin, Cystin, nach Sulfitzusatz, Sulfiden, Phenolen, Glutathion usw. Es wird nur schwach reduziert von Leucin, Sarkosin, p-Dimethylaminobenzaldehyd und nicht reduziert von Glykokoll, Phenylalanin, Asparagin, Alanin und Harnstoff.

Ausführung der Bestimmung. KUISEL⁴ setzt zu 250 ccm filtriertem⁵ Seewasser eine der Carbonathärte entsprechende Menge (vgl. S. 127) $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure zu und dampft bei 60° im Wasserstrahlpumpenvakuum bis fast zur Trockne

¹ WINKLER u. MAUCHA: Die Bestimmung des Proteïd-Ammoniaks in Abwässern. Arch. Hydrobiol. 1936, 30, 122.

² NEAVE u. BUSWELL: Some chemical characteristic of sewage sludgs. (Einige charakteristische chemische Eigenschaften des Abwasserschlammes.) Ind. engin. Chem. 1927, 233. Ref.: Wasser und Abwasser 1927, 24, 91.

³ FOLIN-CIOCALTEU: Journ. Biol. Chem. 1927, 73, 227.

⁴ KUISEL: Neue Methoden in der Wasseranalyse. Helv. chim. Acta 1935, 18, 192.

⁵ Durch einen D_2 -Tiegel der Berliner Porzellanmanufaktur.

ein und nimmt mit etwas Wasser wieder auf. Dann gibt er in ein Reagensglas 10 ccm Sodalösung¹. In ein zweites Glas gibt er 1 ccm Aminosäurevergleichslösung (*R. Nr. 8*), 4 ccm doppelt destilliertes Wasser (*R. Nr. 28*) und 1 ccm Magnesiumcalciumchloridmischung² sowie ebenfalls 10 ccm Sodalösung. In beiden Gläsern tritt ein Niederschlag von Erdalkalicarbonat auf. Bevor sich der Niederschlag abzusetzen beginnt, gibt man 1 ccm FOLIN-CIOCALTEU-Reagens (*R. Nr. 38*) zu, schüttelt und stellt etwa 10 Minuten in das Temperierbad bei 37° C, kühlt ab, läßt den Niederschlag 20 Minuten absitzen, pipettiert von der überstehenden klaren Lösung in Colorimetergefäße und vergleicht die Färbungen. Der gefundene Wert multipliziert mit 4 = mg/Liter. Die Fehlergrenze der Methode ist etwa 5%.

Für Seewasser wurde von KUISEL³ ein Maximalwert von ungefähr 2,0 mg/Liter gefunden.

Für das Seewasser kommen nur einige reduzierende Stoffe in Frage: Tyrosin, Tryptophan, Cystin. Diese Aminosäuren sind entweder als solche schon im Wasser vorhanden, oder sie bilden sich unter dem Einfluß der Hydrolyse aus höheren filtrierbaren Eiweißstoffen während des Einengens.

20. Nitrit.

Ist Nitrit im Wasser enthalten, so müssen der Ursprung und die Verhältnisse, unter denen es entstanden ist, ermittelt werden.

Qualitativer Nachweis.

Zu etwa 10 ccm Wasser gibt man in einem Reagensglas 6—8 Tropfen 25%ige Phosphorsäure und 1 ccm Jodzinkstärkelösung (D. A. B. 6). Wenn keine anderen oxydierenden Stoffe, z. B. freies Chlor, Ozon, Wasserstoffsuperoxyd usw. enthalten sind, kann eine innerhalb von 10 Minuten auftretende Blaufärbung Nitrit anzeigen.

Zum Nachweis eignet sich gut eine Indollösung⁴ (0,2 g Indol löst man in 150 ccm 95%igem Alkohol). Zu etwa 10 ccm Wasser setzt man 1 Tropfen Schwefelsäure (1:3) und 6 Tropfen Indollösung. Bei Vorhandensein von 0,02 mg je Liter NO₂ tritt innerhalb von 10 Minuten eine blaßviolette, bei höherem Gehalt eine dunkelviolette und bei etwa 2 mg/Liter eine rötlich-violette Färbung auf.

CZENSNY⁵ stellt für den Farbvergleich Mischungen von Kobaltchlorür-, Kaliumchromalaun- und Cuprichloridlösung her (vgl. Tabelle 9, S. 187).

Zum Nachweis sind eine ganze Reihe von weiteren Reagenzien vorgeschlagen worden⁶, jedoch hat keines bisher allgemeine Anerkennung gefunden, da eine absolute Eindeutigkeit nicht erzielt werden konnte.

Quantitative Bestimmung.

a) **Differenzbestimmung.** Nach Austreibung des Ammoniakstickstoffes bestimmt man einerseits den Nitrit- plus Nitratstickstoff (vgl. S. 69) und anderer-

¹ 150,8 g bei 260° C frisch ausgeglühtes Natriumcarbonat werden in 1 Liter doppelt destilliertem Wasser gelöst.

² 32,7 g Calciumchlorid kryst. p. a. Merck werden in 50 ccm Wasser gelöst, 5,1 g Magnesiumchlorid p. a. Merck dazugegeben und auf 100 ccm aufgefüllt. 1 ccm = 60 mg Ca⁺⁺ + 6 mg Mg⁺⁺.

³ Siehe Fußnote 4, S. 64.

⁴ Vgl. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1932, 8, 37.

⁵ CZENSNY: Die zweckmäßige Ausgestaltung der qualitativen Wasseranalyse zur Beurteilung fischerlicher Belange. Zeitschr. Fischerei 1932, 30, 647.

⁶ Vgl. Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/2, S. 660—663. Berlin: Julius Springer 1935.

seits nach Zerstörung des Nitrites (vgl. S. 67) nur den Nitratstickstoff. Also: Nitritstickstoff = (Nitritstickstoff + Nitratstickstoff) — Nitratstickstoff.

Bei hohem Gehalt an organischen Stoffen versagt jedoch die direkte Bestimmung des Nitrit- und Nitratstickstoffes¹. In diesem Falle berechnet man aus der direkten Bestimmung des Gesamtstickstoffes und der direkten Bestimmung des Ammoniak- plus organischen Stickstoffes (vgl. S. 60) den Nitrit- plus Nitratstickstoff. Von dieser Summe zieht man nach Zerstörung des Nitritstickstoffes (vgl. S. 67) den colorimetrisch bestimmten Nitratstickstoff ab.

b) **Colorimetrische Bestimmung.** Vorbehandlung. Wie bei der Ammoniakbestimmung (s. S. 61) gibt man zur Entfernung der störenden Stoffe und der gefärbten organischen Substanzen zu 200 ccm Wasser 2 ccm Sodanatronlauge, läßt ausflocken und nimmt von der überstehenden klaren Flüssigkeit etwas zur Bestimmung ab. GAD² nimmt zur Klärung Aktivkohle. Das Verfahren ist das gleiche wie unter Nitrat auf S. 68 beschrieben.

α) Verfahren nach ZAMBELLI. BERGER³ gibt zu 100 ccm Wasser 1 ccm 5%ige Sulfanilsäurelösung in konzentrierter Schwefelsäure und nach 10 Minuten 1 ccm 1%ige α -Naphthollösung in 50% Essigsäure. Um das Ausfällen der Härtebildner zu verhüten, fügt er 5%ige Weinsäurelösung hinzu. Man macht dann mit 5 ccm konzentriertem Ammoniak alkalisch und vergleicht die entstehenden Rosa- und Rotfärbungen mit gleichbehandelten Vergleichslösungen bekannten Nitritgehaltes. Ferrosalze schwächen den Farbton nicht ab. Die Einheitsverfahren wenden die gleiche Methode an, nehmen jedoch 50 ccm der nötigenfalls vorbehandelten Probe, verdünnen mit destilliertem Wasser auf 90 ccm, geben 2 ccm Sulfanilsäurelösung und nach 10 Minuten langem Stehen 1,5 ccm Naphthollösung und 5 ccm Ammoniak hinzu und füllen auf 100 ccm auf. Auch hier vergleicht man mit gleichbehandelten Nitritlösungen (*R. Nr. 73*). Der Meßbereich beträgt bei Anwendung von 50 ccm Untersuchungswasser 0,02—20 mg/Liter NO_2 . Bei Gehalten von mehr als 20 mg je Liter NO_2 ist der Versuch mit einer entsprechend geringeren Wassermenge zu wiederholen und diese bei der Angabe der Ergebnisse zu berücksichtigen.

β) Verfahren nach RIEGLER⁴. Zu 10 ccm des zu untersuchenden Wassers gibt man 0,5 ccm Naphtholreagens (*R. Nr. 65*) und 1 Tropfen konzentrierte Salzsäure und schüttelt um. Nach Zugabe von 0,5 ccm 10%iger Ammoniakflüssigkeit wird nochmals umgeschüttelt. Bei Gegenwart von Nitrit färbt sich die Probe rosa bis rotbraun. Will man die Menge des Nitrites schnell bestimmen, so bringt man die gefärbte Lösung in den Komparator von HELLIGE (Fa. Hellige, Freiburg i. Br.). Die Farbgläser geben die Werte von 0,1—0,9 mg je Liter N_2O_3 an, der Wert ist mit 1,21 zu multiplizieren, um Milligramm NO_2 zu erhalten. Bei größerem Gehalt an Nitrit muß vorher entsprechend verdünnt werden. Man eicht tunlichst die Farbgläser mit Lösungen von bekanntem Nitritgehalt (*R. Nr. 73*) nach. Größere Mengen Eisen und Mangan stören. In diesem Fall ist Vorbehandlung mit Sodanatronlauge notwendig.

Angabe der Ergebnisse. Es werden bei Gehalten bis zu 2 mg/Liter auf $\frac{1}{10}$ Milligramm abgerundete Zahlen angegeben. Über 2 mg/Liter werden nur noch ganze Milligramm angegeben, unter 0,02 mg/Liter werden als Spuren bezeichnet.

Beispiel: Nitrit (NO_2): 0,3 mg/Liter, Nitrat (NO_3): 8 mg/Liter.

¹ Vgl. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1932, 8, 45.

² GAD: Verwendung von A-Kohle bei der Bestimmung des Nitrat-, Nitrit- und Ammoniakgehaltes vom Wasser und Abwasser. Gas- u. Wasserfach 1936, 79, 166.

³ BERGER: Kritische Studien über den Nachweis der salpetrigen Säure im Trinkwasser. Z. 1920, 40, 225.

⁴ RIEGLER: Über eine sehr empfindliche Reaktion auf Nitrite, wie auch über die quantitative Bestimmung derselben auf colorimetrischem Wege. Zeitschr. analyt. Chem. 1897, 377.

Bei Millivalangabe entspricht 1 Millival NO_2 -Ion 46 mg.

Umrechnungszahlen. 1 mg/Liter NO_2 -Ion = 0,826 mg/Liter N_2O_3 = 0,304 mg/Liter N.

21. Nitrat.

Nitrat ist meist das Endprodukt der Oxydation stickstoffhaltiger organischer Stoffe ¹.

Qualitativer Nachweis.

Am meisten eingebürgert hat sich der Nachweis a) mit Brucin nach NOLL ² und b) mit Diphenylamin nach TILLMANS und SUTTHOF ³.

Die Brucinreaktion tritt nicht nur mit Nitrit und Nitrat, sondern auch durch freies Chlor, Hypochlorit, Chlorat, Persulfat, Chromat usw. ein.

a) 2 ccm Wasser versetzt man im Reagensglas mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure. Nach dem Abkühlen gibt man einige Milligramm (eine kleine Messerspitze) Brucin unter vorsichtigem Umschütteln hinzu; eine rosa bis kirschrote Färbung zeigt Nitrat an. Die Empfindlichkeitsgrenze ist etwa 1 mg/Liter.

Die Diphenylamin-Schwefelsäurereaktion tritt nicht nur durch Nitrit oder Nitrat, sondern auch durch freies Chlor, Chlorsäure, Persulfat usw. ein.

b) In ein Reagenrohr gibt man zu 4 ccm Reagens (*R. Nr. 31*) 1 ccm des zu untersuchenden Wassers und ein Körnchen salpeterfreies Natriumchlorid und kühlt nach dem Umschütteln sofort ab. Noch 0,1 mg/Liter NO_3 macht sich nach 1 Stunde durch eine schwache Blaufärbung bemerkbar. Bei größerem Gehalt tritt die Reaktion stärker und sofort ein. Soll die Nitratreaktion neben Nitrit ausgeführt werden, so läßt man 100 ccm Wasser vorher 14 Stunden mit 0,2 g Harnstoff und 5 Tropfen Schwefelsäure stehen, oder man entfernt das Nitrit als Stickstoff durch Eindampfen von 100 ccm Wasser mit 5 ccm 10%iger Ammoniumchloridlösung. Außerdem kann man das Nitrit mit Natriumacid zerstören (vgl. untenstehende quantitative colorimetrische Bestimmung).

Es sind noch eine ganze Reihe ⁴ Nitratnachweisverfahren ausgearbeitet worden, die aber diese beiden nicht haben verdrängen können.

Quantitative Bestimmung.

Vorbehandlung. Chromat, Cyan- und Rhodanverbindungen werden vor der Bestimmung mit Bleiacetat und Ammoniak gefällt. Persulfat, Chlorid, Hypochlorit, Chlorat usw. werden nach dem Ansäuern durch Kochen entfernt bzw. umgewandelt. Ist Chlorid mehr als 1000 mg/Liter im Wasser enthalten, so entfernt man es durch Silbersulfat unter Vermeidung eines Überschusses an Silber. Nitrit beseitigt man am besten durch Zugabe von 1 Tropfen 5%iger Natriumacidlösung zu 10 ccm Wasser und 2 Tropfen 30%iger Essigsäure. Man dampft dann nach GAD ⁵ in einem Schälchen auf dem Wasserbad völlig ein und nimmt den Trockenrückstand mit 10 ccm destilliertem Wasser auf. Man kann aber das Nitrat auch, wie beim qualitativen Nachweis angegeben, zerstören. Wie

¹ Siehe Abschnitt Beurteilung.

² NOLL: Bestimmung der Salpetersäure auf colorimetrischem Wege. Zeitschr. angew. Chem. 1901, 1317.

³ TILLMANS u. SUTTHOF: Ein einfaches Verfahren zum Nachweis von Salpetersäure und salpetriger Säure im Wasser. Zeitschr. analyt. Chem. 1911, 50, 473.

⁴ Vgl. Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/2, S. 651 u. 660. Berlin: Julius Springer 1935.

⁵ GAD: Die Bestimmung von Nitrat im Wasser bei Gegenwart von Nitrit. Gas- u. Wasserfach 1938, 81, 6.

bei Ammoniak (vgl. S. 61) und Nitrit (vgl. S. 66) gibt man zur Entfernung von störendem Eisen und organischen Substanzen zu 200 ccm Untersuchungswasser 2 ccm Sodanatronlauge, belüftet durch Umschwenken und nimmt von der überstehenden klaren Flüssigkeit etwas zur Bestimmung ab.

GAD¹ benutzt zur Klärung Aktivkohle. Die Aktivkohle muß vor Verwendung gereinigt werden (*R.Nr. 1*). Nach seinen Feststellungen adsorbiert die Kohle bis zum p_H -Wert 7,4 sehr stark Nitrat und Nitrit. Bei einem p_H -Wert von 8,5 ist die Adsorption jedoch gleich Null.

In einer Flasche versetzt man zur Klärung 2 ccm des, wenn nötig, filtrierten Wassers mit 3 Natriumhydroxydtabletten von je 0,2 g. Nachdem man einen sich bildenden Niederschlag abfiltriert hat, gibt man 2 g Kohle (*R.Nr. 1*) hinzu, schüttelt 5 Minuten lang und filtriert durch ein Faltenfilter. Die ersten 10—20 ccm des Filtrates werden verworfen und das übrige Filtrat zur Bestimmung verwendet.

a) **Colorimetrische Verfahren.** α) Verfahren mit Brucin nach NOLL². Man vermischt in einem ERLÉNMEYER-Kolben von etwa 50 ccm Inhalt 10 ccm des zu prüfenden Wassers (oder eine Mischung von 1 ccm des Untersuchungswassers mit 9 ccm destilliertem Wasser) mit 0,2 ccm Brucinlösung (*R.Nr. 22b*) und unter Umschütteln mit 20 ccm konzentrierter salpetersäurefreier Schwefelsäure. Man schüttelt das Gemisch, bis es gelb geworden ist und läßt abkühlen. Eine Probe beider Flüssigkeiten füllt man in die Cuvette des Komparators von HELLIGE (Fa. Hellige, Freiburg i. Br.). Die Farbscheiben zeigen bei Anwendung von 10 ccm Wasser 4—20 mg/Liter N_2O_5 und bei 1 ccm Wasser 40 bis —200 mg/Liter N_2O_5 an. Die Werte sind auf NO_3 (siehe unten) umzurechnen. Die Farbgläser sind zweckmäßig mit Kaliumnitratlösungen von bekanntem Gehalt (*R.Nr. 71*) zu kontrollieren. Enthält das Wasser 20—60 mg/Liter N_2O_5 , so ist die Bestimmung zweckmäßig mit einer Mischung von 5 ccm Untersuchungswasser und 5 ccm destilliertem Wasser nochmals auszuführen.

Man kann aber auch zum Vergleich je nach dem Nitratgehalt 1 oder mehr ccm einer Standardlösung (*R.Nr. 71*) auf 10 ccm mit destilliertem Wasser auffüllen und wie oben beschrieben behandeln.

Nach dem Einheitsverfahren werden 10 ccm der nötigenfalls (insbesondere bei Abwasser) vorbereiteten Probe mit 0,3 ccm Reagens Nr. 22a und 20 ccm Schwefelsäure versetzt, vermischt und abgekühlt. Nach Auffüllen auf 100 ccm mit destilliertem (nitratfreiem) Wasser wird mit den Färbungen von in gleicher Weise hergestellten Vergleichslösungen verglichen. Die Anwendung von sog. HEHNER-Zylindern erleichtert den Vergleich und erspart das Ansetzen von zahlreichen Vergleichslösungen.

Der Meßbereich beträgt bei Anwendung von 10 ccm Untersuchungswasser 2—20 mg/Liter NO_3 . Bei Gehalten von mehr als 20 mg/Liter NO_3 ist der Versuch mit einer entsprechend geringeren Wassermenge zu wiederholen und diese bei der Angabe der Ergebnisse zu berücksichtigen.

β) Mit Diphenylamin nach TILLMANS-SUTTHOF³. Das Verfahren ist von TILLMANS und SUTTHOF ausgearbeitet und ausführlich beschrieben worden⁴. Es ist besonders zur Bestimmung sehr geringer Nitratmengen geeignet.

γ) Mit Phenolsulfosäure nach GRANDVAL und LAJOUX⁵. Nach dieser Methode wird der Trockenrückstand mit Phenolsulfosäure behandelt. Sie

¹ GAD: Verwendung von A-Kohle bei der Bestimmung des Nitrat-, Nitrit- und Ammoniakgehaltes vom Wasser und Abwasser. Gas- u. Wasserfach 1936, 79, 166.

² NOLL: Zeitschr. angew. Chem. 1901, 14, 1318.

³ TILLMANS: Untersuchung des Wassers und Abwassers. Halle: Wilh. Knapp 1932.

⁴ Vgl. Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/2, S. 659. Berlin: Julius Springer 1935.

⁵ Vgl. SKOPINTZEW: Über die Bestimmung von Nitraten nach der Methode GRANDVAL und LAJOUX. Zeitschr. analyt. Chem. 1931, 85, 244—252.

gründet sich auf der Bildung von gelbgefärbten Ammoniumnitroderivaten des Phenols. LÜHR¹ kommt bei seinen Nachprüfungen zu dem Schluß, daß die Methode unter Innehaltung von bestimmten Versuchsbedingungen brauchbare Werte liefert, daß sie aber wegen ihrer Empfindlichkeit hinter den Methoden von NOLL und TILLMANS-SUTTHOF zurücksteht.

b) Maßanalytische Verfahren. α) Mit Indigolösung. Die alte Methode von L. MAYERHOFER² (modifiziertes MARX-TROMMSDORFSches Verfahren) wurde von A. REUSS³ nachgeprüft. Sie beruht auf der oxydierenden Wirkung, welche die Salpetersäure auf Indigo ausübt (Oxydation des blauen Indigofarbstoffes zu gelbem Isatin). REUSS fand, daß durch Hinzufügen von Natriumchlorid bis zu einem Gesamtgehalt von 1 g/Liter NaCl die Unsicherheit der Ergebnisse aufgehoben wird. Den Einfluß der organischen Stoffe ließ er aber unberücksichtigt. MAYER⁴ oxydiert zunächst die im Wasser enthaltenen organischen Stoffe und wendet dann ein von ihm abgeändertes Verfahren an. Bereits LÜHRIG⁵ bestimmt Nitrit und Nitrat durch Oxydation des Nitrits in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat.

Nach MAYER verbindet man am besten das Verfahren mit der Bestimmung des Sauerstoffverbrauches (Kaliumpermanganatverbrauch).

5 ccm der bei der Kaliumpermanganatverbrauchsbestimmung austitrierten und auf 100 ccm aufgefüllten Flüssigkeit vermischt man in einem 50-ccm-ERLENMEYER-Kolben mit einem Tropfen Mercurichloridlösung (*R. Nr. 63*), unterschichtet mit 5 ccm Schwefelsäure, vermischt und läßt unter Umschwenken rasch und tropfenweise Indigolösung (*R. Nr. 41*) aus einer in 0,05 ccm eingeteilten Bürette bis zur Blau- oder Grünfärbung zufließen. Die Färbung soll während 5 Minuten bestehen bleiben. Beträgt die verbrauchte Menge Indigolösung mehr als 3 ccm, so ist die zu untersuchende Flüssigkeit auf das 2- oder 5- oder 10fache zu verdünnen.

Innerhalb der Grenzen von 10—60 mg/Liter N_2O_5 ist der Verbrauch an Indigo direkt proportional der Nitratmenge.

Ein Wasser mit mehr als 60 mg/Liter N_2O_5 wird erst nach der Verdünnung mit destilliertem Wasser titriert. Beträgt der Nitratgehalt unter 10 mg/Liter N_2O_5 , so kocht man 100—500 ccm Wasser im Becherglas weitgehend ein, säuert mit Essigsäure an, erwärmt mit einigen Tropfen $\frac{1}{100}$ N.-Kaliumpermanganatlösung und füllt auf 25 oder 50 ccm auf. Die Nitratmengen werden somit 4- bis 20fach bzw. 2- bis 10fach angereichert.

Es werden bei dem Verfahren Nitrat und Nitrit bestimmt. Die Methode eignet sich für die Bestimmung der Nitrate in natürlichen Wässern. Bei dem Verfahren werden aber nicht allein die organischen Stoffe, sondern auch Ammoniumverbindungen oxydiert. Von dem ermittelten Nitratgehalt muß daher der anderweitig ermittelte Ammonium- und Nitritgehalt nach Umrechnung in Nitrat abgezogen werden.

β) Nach ULSCH. Das Verfahren beruht darauf, daß das Nitrat und gegebenenfalls auch das Nitrit in schwefelsaurer Lösung durch naszierenden Wasserstoff zu Ammoniak reduziert wird, das dann durch Destillation bestimmt wird (vgl. S. 63). Dieses Verfahren ist sowohl in saurer als auch alkalischer Lösung hinsichtlich der Reduktions- und Destillationsmittel abgeändert worden⁶.

Von Wässern, in denen 35 mg/Liter oder mehr NO_3 enthalten sind, werden 500 ccm oder mehr mit 15%iger Natronlauge alkalisch gemacht, unter Vermeidung eines Absetzens am Rande der Schale auf 50 ccm eingedampft und in einen KJELDAHL-Kolben übergeführt. Dann gibt man 15 ccm Schwefelsäure (1 + 3) und etwa 5 g reduziertes Eisenpulver hinzu (KÜRSCHNER und SCHARRER⁷ empfehlen statt des Eisenpulvers 3 g zusammengerollten Blumenstraht und 0,5 g Kupferoxyd). Unter Verschuß mit einer KJELDAHL-Birne erhitzt man bei sehr kleiner Flamme vorsichtig, bis die Gasentwicklung nach-

¹ LÜHR: Über die colorimetrischen Verfahren zur Nitratbestimmung im Wasser. *Z.* 1933, 66, 544.

² MAYERHOFER: Vgl. HILGER: Vereinbarungen betreffs Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- und Genußmitteln, S. 248. Berlin 1885.

³ REUSS: Über die Bestimmung der Salpetersäure im Trinkwasser nach der Methode von MAYERHOFER. *Z.* 1922, 43, 174.

⁴ O. MAYER: Bestimmung der Nitrate im Wasser. *Z.* 1933, 66, 193.

⁵ LÜHRIG: Die quantitative Bestimmung von Nitrat- und Nitritstickstoff im Wasser. *Wasser u. Gas* 1925, 15, 338.

⁶ Vgl. Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/2, S. 56. Berlin: Julius Springer 1935.

⁷ KÜRSCHNER u. SCHARRER: *Chem.-Ztg.* 1925, 49, 1077.

läßt, und läßt dann bei stärkerer Flamme 1—2 Minuten sieden. Hierauf verdünnt man mit 150 ccm Wasser, neutralisiert mit 33%iger Natronlauge, fügt Magnesiumoxyd hinzu, damit die Lösung alkalisch reagiert, und destilliert in eine vorgelegte Borsäurelösung. Man stellt den Ammoniakgehalt nach Zugabe von Methylorange durch Titration mit $\frac{1}{10}$ N.-Säure fest und rechnet auf Nitrat um (vgl. S. 66 oben).

c) **Gasvolumetrische Bestimmung.** Das Verfahren beruht auf der Reduktion des Nitrates (und des Nitrites) durch Ferrochlorid in Stickoxyd, dessen Menge gemessen wird. Die gasometrische Methode ist namentlich bei Nitrit- und Nitratstickstoffgehalten von mehr als 80 mg/Liter, wie sie in einigen gewerblichen Abwässern vorkommen können, zu empfehlen¹.

Das Verfahren ist bei Gegenwart von organischen Stickstoffverbindungen und Ammoniak anwendbar, nicht aber bei Gegenwart von Arsenit und Sulfid. Das Verfahren ist von SCHLÖSING² ausgearbeitet und verschiedentlich umgeändert worden, so z. B. von SCHULZE-THEIMANN³, von STÜBER⁴, von STRECKER⁵ und von RISCHBIETH⁶.

Nach STÜBER dampft man je nach dem Nitratgehalt 250—1000 ccm (eventuell unter Zugabe von Calciumoxyd) auf 50 ccm ein. In einen Jenaer Glaskolben von 150 ccm gibt man 40 ccm gesättigte Ferrochloridlösung und 40 ccm 20%ige Salzsäure. Der Kolben ist mit einem Azotometer verbunden, der mit ausgekochter 20%iger Natronlauge gefüllt ist. Die Apparatur wird zunächst — nach vorübergehender Lösung der Verbindung zum Azotometer — durch Auskochen von Luft befreit. Dann bringt man die auf 50 ccm eingedampfte Wasserprobe nach und nach durch einen Tropftrichter in den Zersetzungskolben und spült die Eindampfschale und den Tropftrichter mit ausgekochter Salzsäure nach. Nach Aufhören der Stickoxydentwicklung nimmt man die Flamme kurze Zeit weg und kocht dann wieder auf. Nachdem die Stickoxydentwicklung beendet ist, läßt man das Azotometer 1—2 Stunden in einem Raum mit möglichst konstanter Temperatur stehen, stellt durch das seitliche Glasgefäß ein gleiches Niveau her und berechnet unter Berücksichtigung der Temperatur und des Barometerstandes nach den gebräuchlichen Tabellen⁷. Man kann aber auch durch die vergleichsweise, unter den gleichen Bedingungen ausgeführte Stickoxydbestimmung einer Salpetersäurelösung von bekanntem Gehalt die Umrechnung umgehen⁸.

Beispiel: Stickoxyd (abgelesenes Volumen) = 28,4 ccm 18,2°/766 mm
 „ (reduziertes Volumen) = 26,3 ccm 0°/760 mm
 „ (umgerechnet auf Gewicht) . . . = 0,0352 g
 Stickstoff = 0,01644 g

Angabe der Ergebnisse bei Trinkwasser als NO_3 ; bei Abwasser als Nitrat-N. Es werden auf ganze Milligramm abgerundete Zahlen angegeben. Unter 2 mg/Liter werden als „Spuren“ bezeichnet.

Beispiel: Nitrat (NO_3): 8 mg/Liter; Nitrat-Stickstoff (N): 24 mg/Liter.

Bei Millivalangabe entspricht 1 Millival NO_3 : 62 mg.

Umrechnungszahlen: 1 mg/Liter NO_3 = 0,871 mg/Liter N_2O_5 = 0,226 mg/Liter N; 1 mg/Liter N_2O_5 = 1,148 mg/Liter NO_3 .

¹ Vgl. Gesundh.-Ing. 1932, 55, 577, 588.

² SCHLÖSING: Das Verfahren und die Apparatur sind im Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/2, S. 652, ausführlich beschrieben worden. Berlin: Julius Springer 1935.

³ SCHULZE-THEIMANN: Z. 1905, 10, 330.

⁴ STÜBER: Z. 1912, 23, 49.

⁵ STRECKER: Ber. Deutsch. chem. Ges. 1918, 51, 997.

⁶ RISCHBIETH: Chem.-Ztg. 1928, 52, 691.

⁷ KÜSTER: Logarithmische Rechentafeln für Chemiker. Berlin: de Gruyter & Co.

⁸ Vgl. Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/2, S. 653. Berlin: Julius Springer 1935.

22. Sauerstoff.

Der Sauerstoff ist für das Leben der meisten in Gewässern vorkommenden tierischen und pflanzlichen Organismen notwendig.

Die Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes ist namentlich in einem Vorfluter wichtig, um festzustellen, ob ein natürlicher Abbau von Abwasser mit viel organischer Substanz gewährleistet ist. Die Bestimmung ist daher von ausschlaggebender Bedeutung bei der Selbstreinigung der Flüsse und bei biologischen Kläranlagen.

Je nach seinem Salzgehalt (Chlorid), der bei Meerwasser, Salzseen, Quellen, stark versalzene Flüsse u. a. sich bemerkbar macht, absorbiert Wasser bei verschiedenen Temperaturen und bei Atmosphärendruck unterschiedliche Sauerstoffmengen¹.

Der Sauerstoff spielt ferner bei Korrosionsvorgängen eine große Rolle. Ohne Sauerstoff gibt es z. B. keine Rostungen. Die Sauerstoffbestimmung ist daher auch zur Klärung von Korrosionsvorgängen notwendig.

Über die sachgemäße Entnahme der Probe für die Sauerstoffbestimmung finden sich in dem Kapitel „Probeentnahme“ (S. 5, 6 und 11) nähere Angaben.

Qualitativer Nachweis.

Gelöster Sauerstoff reagiert mit Manganhydroxyd in alkalischer Lösung unter Bildung von Manganhydroxyd. Aus der Stärke der Braunfärbung des ursprünglich weißen Niederschlages sind gewisse Rückschlüsse auf die Menge des anwesenden Sauerstoffes möglich.

Zu dem Inhalt einer vollständig gefüllten Glasstopfenflasche gibt man 40%ige Manganochloridlösung und 33%ige Natronlauge, setzt unter Vermeidung von Luftblasen den Stopfen auf und schüttelt um. Der entstehende Niederschlag färbt sich je nach dem Sauerstoffgehalt gelblich bis braun.

Quantitative Bestimmung.

a) **Colorimetrische Verfahren.** α) Nach HOFER. Die Farbtönung des beim qualitativen Nachweis erhaltenen Niederschlages kann mit der Skala nach HOFER² verglichen werden.

β) Verfahren mit Amidol³. Man benutzt die leichte Oxydierbarkeit des Amidols (Diamidophenolchlorhydrat) in sauerstoffhaltigen Lösungen von ungefährem p_H -Wert 5,1. Um diese Stufe einzuhalten, gibt man Calciumcitrat hinzu.

Ein Glasstopfenzylinder (14 mm Durchmesser und 15 cm) wird mit Wasser gefüllt, mit 0,5 ccm Calciumcitratlösung (72 g in 100 ccm) und 1 ccm Amidolösung (1,3 g in 10 ccm Wasser) versetzt und mit dem Stopfen ohne Luftbläschenbildung verschlossen. Nach Vermischung durch Kippbewegungen läßt man $\frac{1}{2}$ Stunde stehen. F. W. GILREAS⁴ vom staatlichen Gesundheitsamt New York vergleicht die eingetretenen Färbungen mit Mischungen einer Kobaltchloridlösung (238 g/Liter) und einer Kaliumbichromatlösung (14,7 g/Liter). Der Sauerstoff ist dann in der Tabelle 10, S. 187, abzulesen.

γ) Verfahren nach GAD⁵. Die Methode beruht darauf, daß eine durch den im Wasser gelösten Sauerstoff gebildete äquivalente Menge an dreiwertigem Eisen colorimetrisch bestimmt wird.

¹ Vgl. STOFF: Über den Sauerstoffgehalt des Wassers. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1926, 2, 13.

² Zu beziehen durch die Fa. Bergmann & Altmann, Berlin NW 7.

³ A colorimetric method for the determination of dissolved oxygen. (Ein colorimetrisches Verfahren der Bestimmung von gelöstem Sauerstoff.) Sewage Works Journ. 1935, 7, 435 bis 443. Ref. Wasser u. Abwasser 1935, 33, 464.

⁴ GILREAS: Siehe Fußnote 3, Seite 71.

⁵ GAD: Eine einfache kolorimetrische Methode zur Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes. Gas- u. Wasserfach 1938, 81, 59.

Man erzeugt in einem mit dem Wasser randvoll gefüllten 50-ccm-Fläschchen mit Glasstopfen durch Zugabe von 0,05 g Ferroammonsulfat und 0,1 g Natriumhydroxyd und Umschütteln nach Aufsetzen des Glasstopfens einen Eisenhydroxydniederschlag. Nach dem Absitzenlassen öffnet man die Flasche, fügt mit einer Pipette, deren ausgezogene Spitze fast bis auf den Flaschenboden eingetaucht wird, 3 ccm konzentrierte Salzsäure hinzu, setzt den Stopfen auf und schüttelt um, wobei der Niederschlag sich auflöst. Jetzt nimmt man nach Abheben des Stopfens 2 ccm des Inhaltes heraus, gibt sie in ein Colorimeterrohr und bestimmt nach Zugabe von 3 ccm 25%iger Salzsäure, 90 ccm destilliertem Wasser und 5 ccm 10%iger Kaliumrhodanidlösung das gebildete dreiwertige Eisen in üblicher Form colorimetrisch (s. S. 136) ($1 \text{ mg Fe}_2\text{O}_3 = 0,1 \text{ mg O}_2$).

δ) Verfahren nach McCRUMB und KENNY¹. Der Niederschlag von Manganhydroxyden, der sich nach dem Verfahren von WINKLER² bildet, wird in Salzsäure gelöst und auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt. Man bestimmt in einem aliquoten Teil mit o-Tolidin (vgl. Bestimmung des Chlors, S. 84) den Gehalt an Mn_2O_3 und berechnet hieraus den Sauerstoffgehalt.

b) **Maßanalytische Verfahren.** Vorbehandlung. Nach den Einheitsverfahren wirken zwei- und dreiwertige Eisenverbindungen, Nitrit, Sulfit und organische Stoffe störend. Zweiwertige Eisenverbindungen müssen zuvor bestimmt und bei der Berechnung berücksichtigt werden. Dreiwertige Eisenverbindungen sind nach der Fällung bei der nachfolgenden Bestimmung durch Zusatz von Phosphorsäure unwirksam zu machen. Nitrit ist nach der Fällung bei der nachfolgenden Bestimmung durch Zusatz von 1 ccm 5%iger Natriumacidlösung zu zerstören. Sulfit ist in einer getrennten Probe zu bestimmen und bei der Berechnung zu berücksichtigen; oder man verfährt nach dem unter b δ) oder c) angegebenen Verfahren. Organische Stoffe in größerer Menge, die nachträglich bei der Bestimmung stören, können durch Umwandlung des Manganhydroxydniederschlages in Mangancarbonat und Waschen desselben entfernt werden.

α) Verfahren nach WINKLER-BRUHNS. Die Bestimmung des Sauerstoffes erfolgt meistens nach dem WINKLERSchen Verfahren in der Abänderung von BRUHNS³.

Nach den Einheitsverfahren ist von dem zu untersuchenden Wasser eine 250—300 ccm fassende⁴, mit Glasstopfen versehene, auf Inhalt genau geeichte Flasche bis zum Überlaufen zu füllen. Sofort nach der Entnahme sind 3 ccm 40%ige Manganochloridlösung und 3 ccm 33%ige Natronlauge⁵ zuzusetzen, mit dem Glasstopfen unter Vermeidung einer Luftblase zu verschließen und gut umzuschütteln. Nach kurzem, etwa 10 Minuten langem Stehenlassen setzt man etwa 5 g Kaliumbicarbonat hinzu, verschließt wieder und löst das Salz unter Umschütteln auf. Der entstehende sandige Niederschlag aus Mangan- bzw. Manganicarbonat ist gegen Sauerstoff unempfindlich und kann jetzt, wenn nötig, zur Entfernung der organischen Stoffe auf einem Papierfilter ausgewaschen werden.

Zur Bestimmung wird der Niederschlag in der Flasche, gegebenenfalls nebst Filter, mit 1 g Kaliumjodid, 0,5 ccm 5%ige Natriumacidlösung und 5 ccm 25%ige Salzsäure (bei Anwesenheit größerer Mengen von Ferri-Eisen gibt

¹ McCRUMB u. KENNY: New method for determining small amounts of dissolved oxygen. Journ. Amer. Water Works Assoc. 1929, 21, 400. Ref. Wasser u. Abwasser 1929, 26, 203.

² BRUHNS: Zur Sauerstoffbestimmung nach WINKLER. Chem.-Ztg. 1915, 44, 845; 1916, 45, 71, 985 u. 1011.

³ Siehe Fußnote 2.

⁴ Für viele Untersuchungen, namentlich bei entlegenen Probeentnahmen, empfiehlt es sich statt 300-ccm-Flaschen Flaschen mit etwas über 100 ccm Fassungsvermögen zu nehmen. Die Zusatzmenge ist dann entsprechend geringer.

⁵ An Stelle von Natronlauge können auch Natriumhydroxydtabletten (z. B. Fa. E. Merck, Darmstadt), genommen werden.

man statt Salzsäure 5 ccm 85%ige Phosphorsäure hinzu) versetzt und bei verschlossener Flasche 10 Minuten lang stehen gelassen.

Das in Freiheit gesetzte Jod wird mit $\frac{1}{100}$ N.-Natriumthiosulfatlösung unter Anwendung von 1 ccm 1%ige Stärkelösung als Indicator titriert.

Diese Methode soll nach OHLE¹ bei den mit organischen Stoffen beladenen Wässern Anwendung finden.

Für die Sauerstoffbestimmung stark verunreinigter Wässer empfiehlt OHLE¹ ein Chlorkalkverfahren mit Rhodanid und Differenzbestimmung zur allgemeinen Anwendung. Die reduzierenden Stoffe werden durch Zusatz von Chlorkalk und Schwefelsäure und die unterchlorige Säure durch Zusatz von Kaliumrhodanid unschädlich gemacht.

Bei der Berechnung ist der Inhalt der benutzten Flasche und die Menge der zugesetzten Reagenzien zu berücksichtigen.

$$\frac{x \text{ ccm verbrauchtes } \frac{1}{100} \text{ N.-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 0,08 \cdot 1000}{\text{Inhalt der Flasche} - 6 \text{ ccm}} = \text{mg/Liter O}_2.$$

β) Nach WINKLER-SANDER. SANDER² verwendet Manganochlorid- und Kaliumhydroxydtabletten (der Fa. Merck, Darmstadt) für das WINKLERSche Verfahren und gibt Tabellen für eine vereinfachte Berechnung an.

γ) Abgekürztes Verfahren für die Praxis. In eine sachgemäß gefüllte ungeeichte Flasche mit Glasstopfen von etwa 125 ccm Inhalt gibt man am Ort der Entnahme ein Natriumhydroxydplättchen von Merck (0,2 g) und mit einer Pipette 0,5 ccm 40%ige Manganochloridlösung hinzu. Nach dem vollkommenen Absetzen gibt man im Laboratorium bei Anwesenheit von Nitrit 0,5 ccm 5%ige Natriumacidlösung und mit einer Pipette vorsichtig auf den Boden der Flasche 3 ccm 25%ige Salzsäure und etwas Kaliumjodid hinzu, setzt den Stopfen auf und schwenkt zur Lösung um. Nach 10 Minuten werden mit einer Pipette in einen ERLÉNMEYER-Kolben 100 ccm Flüssigkeit übergeführt und wie unter α) angeführt titriert. Für die meisten Fälle der Praxis sind die in geringen Mengen zugeführten Reagenzien belanglos. Man rechnet dann einfach:

$$\begin{aligned} \text{Sauerstoff mg/Liter} &= \frac{\text{verbrauchte ccm } \frac{1}{100} \text{ N.-Thiosulfatlösung} \cdot 0,08 \cdot 1000}{100} \\ &= \text{verbrauchte ccm } \frac{1}{100} \text{ N.-Thiosulfatlösung} \cdot 0,8. \end{aligned}$$

Nach BANDT³ ist ein gewisser Säuregehalt für die Zerstörung des Nitrites durch Acid notwendig. Er setzt daher 5 ccm Salzsäure zu. Bei der Entnahme gibt er aber bereits Natriumhydroxydplättchen hinzu und im Laboratorium nochmals Jodkalilauge.

δ) Verfahren nach MILLER⁴. Dies Verfahren empfiehlt sich besonders für sulfithaltige (Ab-)Wässer nach Zusatz von 10 ccm/Liter Alkohol. Man pipettiert 50 ccm des durch Absetzenlassen geklärten Wassers in einen Glaszylinder von 15 cm Höhe und 3,5 cm Durchmesser, fügt 5 ccm Alkalitartratlösung (R. Nr. 3) und 2—3 Tropfen 0,05%ige Phenosafraninlösung hinzu. Mit einem passend geformten Glasrührer (Fa. Feddeler, Essen) mischt man durch Auf- und Abbewegen (ohne Luft einzuschlagen). Hierzu setzt man $\frac{1}{2}$ -kubikzentimeterweise aus einer Bürette Ferroammoniumsulfatlösung (R. Nr. 36) unter Bewegung des Rührers zu, indem man die Auslaufspitze in das Wasser eintauchen läßt. Der Zusatz erfolgt, bis das Wasser plötzlich entfärbt ist. Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Ferroammoniumsulfat multipliziert mit dem Titer gibt bei Anwendung von 50 ccm Wasser den Sauerstoffgehalt in mg/Liter an.

e) Elektrometrisches Verfahren. TÖDT⁵ fand, daß, wenn zwei verschiedene edle Metalle außerhalb des Elektrolyten leitend verbunden in eine wäßrige

¹ OHLE: Zur Vervollkommnung der hydrochemischen Analyse. Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes. Zeitschr. angew. Chem. 1936, 43, 778.

² SANDER: Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1935, 11, 189.

³ BANDT: Über die Sauerstoffbestimmung im Wasser bei Gegenwart von Nitrit. Gesundh.-Ing. 1937, 60, 557.

⁴ MILLER: Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes. Gesundh.-Ing. 1929, 52, 36.

⁵ HAASE: Über eine elektrochemische Sauerstoffbestimmung. Gesundh.-Ing. 1930, 53, 289.

Lösung tauchen, in Gebieten, in denen keine Wasserstoffentwicklung eintritt, die Stromstärke vorzugsweise von der Menge des zur Kathode diffundierenden Sauerstoffes abhängig ist¹. HAASE² hat dieses Verfahren zur Sauerstoffbestimmung in sulfithaltigen Wässern ausgearbeitet.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, durch Apparaturen den Sauerstoff selbsttätig zu messen und zu registrieren. Entweder treibt man bei diesen Apparaten den Sauerstoff durch Erwärmen oder Ausspülen mit Hilfe eines Wasserstoffstromes aus³ oder man wendet das Prinzip von TÖDT und HAASE an. Über beide Apparaturen macht SPLITTGERBER⁴ nähere Angaben. Über die Prüfung einer Anlage der zweiten Art der Apparatur berichtet ebenfalls SPLITTGERBER⁵. Nach PETERSEN⁶ und KROKE⁷ ist die Anlage von der Durchflußmenge und der Temperatur abhängig. Sie ist daher für eine genaue Durchflußmenge und das Einhalten einer genauen Temperatur eingerichtet. Besonders ist bei der Sauerstoffregistrierung das Kupfer als Kontaktgift anzusehen. Auch beim Durchlaufen von sehr kalkhaltigen Wässern ermüden die Elektroden. Ob sich derartige Apparate auch für die Prüfung von Belebtschlammanlagen und für die biologische Flußkontrolle eignen, bedarf noch weiterer Erfahrungen⁸.

Angabe der Ergebnisse. Es werden auf $\frac{1}{10}$ mg/Liter abgerundete Zahlen angegeben.

Beispiel: Sauerstoff (O₂): 7,8 mg/Liter.

Bei Millimolangabe entspricht 1 Millimol Sauerstoff 16 mg.

23. Sauerstoffdefizit, Sauerstoffzehrung, biochemischer Sauerstoffbedarf.

a) Sauerstoffdefizit.

Unter Sauerstoffdefizit versteht man die Menge an Sauerstoff, ausgedrückt in Milligramm oder Kubikzentimeter (bei 0° und 760 mm Druck) für 1 Liter Wasser, welche demselben für die jeweils vorhandene Wassertemperatur bis zur Sättigung mit dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft fehlt. Siehe auch S. 71.

Wässer, vor allen Dingen stagnierende Wässer, in welchen sich lebhaftere Zersetzungsvorgänge (Oxydationen) abspielen, zeigen oft nur einen Bruchteil des Sauerstoffgehaltes, den sie in Berührung mit atmosphärischer Luft enthalten könnten. Die Sättigungsmenge ist verschieden, je nach der Wassertemperatur und dem Barometerstand. Die genaue Ermittlung dieser beiden Faktoren ist deshalb für exakte Untersuchungen des Wassers auf sein Sauerstoffdefizit unerläßlich, für die Bestimmung der Sauerstoffzehrung dagegen belanglos.

Die Tabelle nach WINKLER⁹ gibt die wichtigsten Zahlen. Die angegebenen Kubikzentimeter Sauerstoff sind außerdem noch in Milligramm umgerechnet. Das Volumgewicht eines Liters Sauerstoff bei 0° und 760 mm Druck ist dabei zu 1,4292 g angenommen worden (vgl. Tabelle 13, S. 188).

Ist s der Sättigungswert für die gegebene Temperatur und a der gefundene Sauerstoffgehalt, so ist s minus a das berechnete Sauerstoffdefizit.

Beträgt der zur Zeit der Probeentnahme herrschende Barometerstand nicht 760 mm, so muß zur Berechnung des Sättigungswertes für die gegebene

¹ Apparate nach TÖDT: Fa. Ströhlein & Co., Düsseldorf.

² Siehe Fußnote 5, S. 73.

³ Apparate der Gesellschaft für Meßtechnik, Bochum, und der Fa. A. Wösthoff, Bochum.

⁴ SPLITTGERBER: Selbstschreibende Apparate zur Kesselwasserüberwachung. Vom Wasser 1934, 8, II 182.

⁵ SPLITTGERBER: Prüfung einer selbstschreibenden Sauerstoffanlage. Vom Wasser 1937, 12, 173.

⁶ PETERSEN: Schreibender elektrometrischer Sauerstoffmesser. Arch. Wärmewirtsch. 1937, 6, 165.

⁷ KROKE: Selbstschreibende und -regelnde Geräte bei der Wasserbehandlung. Vom Wasser 1937, 12, 159.

⁸ Vgl. HAASE: Vom Wasser 1937, 12, 172.

⁹ WINKLER: Trink- und Brauchwasser. In LUNGE-BERL, 1921 S. 573.

Temperatur, die aus der Tabelle entnommene Zahl umgerechnet werden, wenigstens für exakte Bestimmungen, da mit steigendem Luftdruck die Löslichkeit des Gases im Wasser zunimmt und umgekehrt. Als vereinfachte Formel kann man dafür benutzen:

$$x = n \cdot \frac{B}{760},$$

worin n den Sättigungswert bei der betreffenden Temperatur und 760 mm. Luftdruck, B den beobachteten, auf 0° reduzierten Barometerstand¹ bedeutet.

Unter Umständen findet man in Oberflächenwässern einen Sauerstoffgehalt, der den Sättigungswert für die gegebene Temperatur übersteigt². Es ist dies auf die Lebenstätigkeit assimilierender Lebewesen zurückzuführen.

b) Die Sauerstoffzehrung.

An dem Gehalt eines Abwassers an gelöstem Sauerstoff stellt man fest, ob es frisch, schal oder angefault ist. Die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes im Abwasser birgt viele Fehlermöglichkeiten, doch wird sie bei der Untersuchung biologischer Kläranlagen und bei Vorfluteruntersuchungen ausgeführt.

Für die Beurteilung des Grades der Verunreinigung eines Wassers wichtiger als die Feststellung des Sauerstoffdefizits ist gewöhnlich die Feststellung der sog. Sauerstoffzehrung und des biochemischen Sauerstoffbedarfes (s. unter c).

Der Begriff und die Bestimmung der Sauerstoffzehrung ist von SPITTA³ in die Wasseruntersuchungstechnik eingeführt worden.

Es sind von dem nämlichen Wasser gleichzeitig zwei Proben zu entnehmen. Die eine Probe wird sofort verarbeitet und ergibt das etwa vorhandene Sauerstoffdefizit. Die andere Probe läßt man sorgfältig verschlossen ohne Zusatz eines Reagenzes 48 Stunden (bei sehr reinen Wässern 72, bei Abwässern 24, 12 oder 6 Stunden) vor Licht geschützt stehen und bestimmt in ihr dann den Sauerstoffgehalt. Siehe ferner S. 199.

Sind im ursprünglichen Wasser Ferrosalze oder Sulfid gelöst, so tritt Sauerstoffzehrung auch durch chemische anorganische Oxydation ein⁴.

Ist a der Sauerstoffgehalt der ursprünglichen Probe und b der Sauerstoffgehalt der nach 48 Stunden untersuchten Probe, so ist a minus b = Sauerstoffzehrung nach 48 Stunden.

c) Der biochemische Sauerstoffbedarf.

Der biochemische Sauerstoffbedarf⁵ (BSB. oder englisch B.O.D. = biochemical oxygen demand) umfaßt die Sauerstoffmenge (g/cbm), die durch verschmutzte Abwässer bei der biologischen Selbstreinigung in einer bestimmten normierten Zeit (2, 5 und 20 Tage) und bei einer bestimmten Temperatur (20°) im Dunkeln aufgezehrt wird.

¹ DOST: Die Löslichkeit des Sauerstoffes in Wasser. Mitt. Prüfungsanst. Wasservers. u. Abwasserbes. 1906, 7, 168.

² GROSSE-BOHLE: a) Untersuchungen über den Sauerstoffgehalt des Rheinwassers. Mitt. Prüfungsanst. Wasservers. u. Abwasserbes. 1906, 7, 174. b) LUNDBERG-FOLKE: Über die Sauerstoffsättigung der Seen im Sommer. Sonderabdruck: Botanica Notiser 1929, 377. c) KEIM: Über Algen in Filteranlagen und ihren Einfluß auf die Sauerstoffbilanz. Techn. Gemeindebl. 1928, 30, 333.

³ SPITTA: Untersuchungen über die Verunreinigung und Selbstreinigung der Flüsse. Arch. Hygiene 1900, 38, 233.

⁴ BUSWELL: Bestimmung von gelöstem Sauerstoff in Gegenwart von Eisensalzen. Ind. engin. Chem. 1923, 15, 1186. C. 1924, 1, 942.

⁵ Vgl. SIERP: Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. VIII/1, S. 243. Berlin: Julius Springer 1939.

Das Verfahren beruht somit im Grunde auf der Bestimmung der SPITTASchen Zehrungsprobe.

Nach MOHLMANN, EDWARDS und SWOPE¹ werden in den ersten 10 Tagen die kohlenstoffhaltigen Verbindungen abgebaut. In der zweiten Stufe geht dann die Nitrifizierung vor sich. Die prozentuelle Abnahme des Sauerstoffbedarfes zwischen 5 und 10 Tagen ist größer als die zwischen 5 und 20 Tagen. Bei Kanalwässern sind nach 5 Tagen 68%, bei Gerbereiabwässern 65% und bei Stärkefabrikabwässern 75% des Gesamtbedarfes befriedigt. Meist wird daher nur der 5tägige² Sauerstoffbedarf festgestellt.

Bei desinfizierten Abwässern sollte der Sauerstoffbedarf nur innerhalb von 20 Tagen bei 20° bestimmt werden.

Da die biologische Sauerstoffzehrung ins Stocken kommt, wenn der Restsauerstoffgehalt unter 2 mg/Liter sinkt, sind zur Bestimmung 3 Verfahren ausgearbeitet worden:

- α) Die Verdünnungsmethode³.
- β) Die Nitratmethode nach LEDERER⁴.
- γ) Die direkte Methode nach SIERP⁵.

MATSUBARA⁶ führte Vergleichsuntersuchungen aus, nach denen die Verdünnungsmethode nicht nur umständlich, sondern auch abhängig von der Beschaffenheit des Verdünnungswassers, besonders von dem Sauerstoffgehalt und dem Verdünnungsgrad ist. Auch die Nitratmethode muß sehr sorgfältig ausgeführt werden, trotzdem gibt sie verhältnismäßig kleinere Werte. Oft gehen die Werte bei Doppelbestimmungen auch auseinander. Das direkte Verfahren eignet sich nach MATSUBARA⁶ zur Bestimmung des BSB. im Flußwasser hinsichtlich der Genauigkeit und Einfachheit am besten, da die Verdünnungsfehler hierbei wegfallen.

α) **Die Verdünnungsmethode.** Die richtige Verdünnung des zu untersuchenden Wassers ist unbedingt erforderlich.

Bei rohen und mechanisch geklärten Abwässern wird der BSB. im allgemeinen das 5fache, bei biologisch gereinigten Abwässern, Flußwässern u. dgl. das 3fache des durch die Oxydierbarkeit angezeigten Sauerstoffverbrauches betragen. Er hängt aber sehr von den verschiedenen organischen Substanzen ab. SCHULZE-FORSTER und GAD² berichten über den BSB. verschiedener organischer Substanzen. Das Verhältnis der Oxydierbarkeit zum 20tägigen biochemischen Sauerstoffbedarf ist bei einigen organischen Säuren ungefähr 1:1000 bis 1:2000. Bei den einfachen Alkoholen ist das Verhältnis etwa 1:100.

SCHULZE-FORSTER⁷ füllt zur Bereitung des Verdünnungswassers Leitungswasser in 50-Liter-Korbflaschen und belüftet 8 Stunden lang. Am 18. Tage belüftet er nochmals und am 20. Tage ist das Wasser praktisch zehrungsfrei. Man nimmt auch häufig gut ausgezehrtes Flußwasser, und zwar möglichst aus dem zu untersuchenden Vorfluter.

Um die durch die verschieden zusammengesetzten Verdünnungswässer auftretenden Fehler auszuschneiden, nimmt man nach MOHLMANN, EDWARDS und

¹ MOHLMANN, EDWARDS u. SWOPE: *Technic and significance of the biochemical oxygen demand determination.* Ind. engin. Chem. 1928, 20, 242. Ref. Wasser u. Abwasser 1927, 24, 273; 1928/29, 25, 50.

² Vgl. MEINCK: *Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene* 1932, 8, 55.

³ a) *Der biochemische Sauerstoffbedarf von Wasser und Abwasser und seine Bestimmung.* Gesundh.-Ing. 1924, 47, 393. b) H. J. MEYER: *Die Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfes mittels der Verdünnungsmethode in vereinfachter Form.* Gesundh.-Ing. 1930, 53, 392.

⁴ LEDERER: *The biochemical oxygen demand of Sewages.* Ind. engin. Chem. 1914, 6, 888.

⁵ SIERP: *Eine neue Methode zur Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfes.* Techn. Gemeindebl. 1927, 30, 179.

⁶ MATSUBARA: *Hygienische Studien über die Selbstreinigung des Flußwassers. I. Mitt. Experimentelle Kritik des vergleichenden Studiums der Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfes des Flußwassers.* Mitt. med. Akad. Kioto 1938, 23, 193—210. Ref. Wasser u. Abwasser 1939, 37, 159.

⁷ SCHULZE-FORSTER u. GAD: *Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene* 1938, 14, 214.

SWOPE¹ sauerstoffgesättigtes destilliertes Wasser mit einem Zusatz von 5 mg/Liter Natriumbicarbonat. HATFIELD und MARKERT² nehmen ein künstlich zusammengestelltes Wasser mit der Konzentration: Calciumbicarbonat 0,002 N., Magnesiumsulfat 0,001 N. und Natriumchlorid 0,0005 N.

Meist werden bei Abwässern 40, 20, 10 oder auch 5 ccm auf 1 Liter verdünnt. Bei Zuckereiabwässern nimmt H. J. MEYER³ 1 ccm auf 200 ccm. Die Mischung muß so erfolgen, daß nach Ablauf der Untersuchungszeit noch ungefähr 5 mg/Liter Sauerstoff vorhanden sind.

Wenn der BSB. in 2, 5 und 20 Tagen bestimmt werden soll, sind zusammen mit der Probe, in der der Sauerstoff direkt bestimmt werden soll, 4 Sauerstoffflaschen erforderlich. Die Berechnung des biochemischen Sauerstoffbedarfes erfolgt nach folgender Formel (siehe auch S. 199):

$$Bs_5 = \left\{ b - \left[c + \frac{M \cdot (Sv - d)}{1000} \right] \right\} \cdot \frac{1000}{m}.$$

Bs_5 = Biochemischer Sauerstoffbedarf in 5 Tagen.

b = Sauerstoffgehalt der Mischung nach 1 Stunde.

c = Sauerstoffgehalt der Mischung nach 5 Tagen.

M = Kubikzentimeter des Verdünnungswassers in 1 Liter Mischung.

Sv = Sauerstoffgehalt des Verdünnungswassers sofort.

d = Sauerstoffgehalt des Verdünnungswassers in 5 Tagen.

m = Kubikzentimeter des Abwassers in 1 Liter Mischung.

Bei einer Verdünnung von 1:200 ist der Sauerstoffgehalt praktisch derselbe wie der des Verdünnungswassers. H. J. MEYER⁴ kommt daher bei einer Verdünnung von 1:200 und mehr zu folgender einfacher Berechnung (vgl. S. 199):

$$\frac{M}{1000} = \frac{995}{1000} = 0,995 = 1$$

a = Sauerstoffgehalt einer Mischung sofort.

$b = a.$

$Sv = a.$

Werden diese Werte eingesetzt, so lautet die Formel:

$$Bs_5 = \left\{ a - [c + (a - d)] \right\} \cdot \frac{1000}{m}$$

oder aufgelöst

$$\frac{d - c}{m} \cdot 1000.$$

H. J. MEYER⁵ hat eine vereinfachte Verdünnungsmethode für die Flußwasserkontrolle vorgeschlagen. Er benötigt Sauerstoffflaschen von 120—130 ccm Inhalt, Einwurftröhrchen von etwa 5—6 ccm Inhalt und einen transportablen Kasten für 10 Flaschen und Röhrchen (Fa. Ströhlein & Co., Braunschweig).

β) Die Nitratmethode. Dem unverdünnten zu untersuchenden Wasser wird Sauerstoff in Form von Nitrat zugeführt. Ursprünglicher Nitratgehalt abzüglich Nitratgehalt nach Bebrütung ergibt nach Umrechnung den BSB.

γ) Die direkte Methode. In einen 500 ccm fassenden, mit Bichromat-Schwefelsäure sorgfältig gereinigten Rundkolben gibt man das unverdünnte zu untersuchende Wasser. Auf den Kolben setzt man gasdicht die Gasbürette. Der Rest des überschüssigen Wassers wird abgelassen. Durch Heben der Niveauflasche, die durch Gummischlauch⁶ mit der Gasbürette verbunden ist, wird das Sperr-

¹ Siehe Fußnote 1, S. 76.

² HATFIELD u. MARKERT: Sewage Works Journ. 1930, 2, 521—528.

³ Siehe Fußnote 4, S. 77.

⁴ H. J. MEYER: Die Bestimmung des BSB als Maßstab für den Reinheitsgrad von Zuckerfabrikabwässern. Vom Wasser 1929, 3, 239.

⁵ Siehe Fußnote 3b, S. 76.

⁶ Die gesamte Apparatur ist zweckmäßig, mit Ausnahme dieser Verbindung, aus Glas herzustellen. Sie wird von der Fa. Feddeler, Essen, geliefert.

wasser einer alkalischen Kochsalzlösung bis an die Spitze des Steigrohres gedrückt, so daß nur ein kleiner, den Bruchteil eines Kubikzentimeters fassender Raum mit Luft gefüllt ist. Dieser Luftraum wird mit einer Sauerstoffbombe verbunden und kurze Zeit Sauerstoff hindurchgeleitet. Wenn die Luft verdrängt ist, schließt man die Öffnungen und drückt durch das Verbindungsrohr einen Teil des Abwassers in ein Meßgefäß, so daß etwa 300—400 ccm Abwasser in dem Kolben verbleiben. Durch Senken der Niveauflasche wird auch der Bürettenraum mit Sauerstoff gefüllt. Zum Schluß wird durch Wägung die Gesamtmenge des im Apparat vorhandenen Abwassers bestimmt. Man bewahrt bei 20° im Dunkeln auf, schüttelt zunächst öfter, dann täglich einmal um, damit der Sauerstoff in innige Berührung mit dem Abwasser kommt. Auch vor jeder Ablesung wird gut umgeschüttelt. Wenn man häufiger abliest, erhält man eine den Verlauf des biochemischen Sauerstoffbedarfes charakterisierende Kurve.

24. Sauerstoffverbrauch (Kaliumpermanganatverbrauch).

Die Bestimmung des Kaliumpermanganatverbrauches soll ein Gradmesser für den Gehalt an organischen Stoffen sein (vgl. Abschnitt Beurteilung). Die Bestimmung gibt aber nur an, wieviel Sauerstoff bzw. wieviel Kaliumpermanganat als sauerstoffgebendes Mittel zur Oxydation benötigt wird.

Diese Oxydation ist jedoch nach SCHMIDT¹ praktisch niemals vollständig, sondern geht nach der Art und dem chemischen Aufbau der organischen Stoffe mehr oder weniger weit. Der analytische Wert der Kaliumpermanganatbestimmung wird dadurch stark beeinträchtigt, und die Analysenwerte sind daher als mg/Liter Kaliumpermanganatverbrauch und nicht als mg/Liter Oxydierbarkeit anzugeben. Da auch anorganische Stoffe, wie Nitrit, Ferroverbindungen usw., einen Sauerstoffverbrauch verursachen, kann die Bestimmung nur annähernde Resultate geben. Auch bei der Prüfung von Kläranlagen geben die absoluten Werte, da sowohl fäulnisfähige als auch fäulnisunfähige Stoffe erfaßt werden, keinen Aufschluß, wohl aber die Vergleichswerte. Immerhin kann aber die Kaliumpermanganatbestimmung einen ungefähren Aufschluß über die Konzentration der Abwässer geben.

Die Bestimmung der oxydablen Substanz für Kaliumpermanganatverbrauch liefert je nach der Art der Bestimmung sehr abweichende Werte. In England wird der 3-Minuten-test und der 4-Stunden-Test ausgeführt. In beiden Fällen gibt man zu 70 ccm der Probe (auch mehr oder weniger, je nach dem Gehalt an organischen Stoffen) 10 ccm Schwefelsäure (1 + 3) und 50 ccm Kaliumpermanganatlösung (10 ccm = 1 mg O₂). Nach Ablauf von 3 Minuten oder 4 Stunden setzt man etwas Kaliumjodidlösung hinzu und titriert mit Natriumthiosulfatlösung (1 ccm = 2 ccm Kaliumpermanganatlösung) zurück. Hieraus berechnet sich dann die verbrauchte Sauerstoffmenge. Der „Incubator-test“ ist eine Differenzmethode. Man bestimmt mittels des „3-Minuten-test“ den Sauerstoffverbrauch im frischen Abwasser, läßt das Abwasser dann in einer völlig gefüllten Glasstöpselflasche 5 Tage bei 26,7° stehen und macht mit dem Inhalt der Flasche dann wieder die „3-Minuten-Probe.“ Waren viel leicht zersetzliche organische Stoffe im Wasser vorhanden, so fällt die Differenz zwischen den Ergebnissen beider Bestimmungen groß aus, im anderen Fall nur unbedeutend. Das Prinzip ähnelt dem der Methode der „Sauerstoffzehrung“.

Das amerikanische Verfahren² stellt den Kaliumpermanganatverbrauch nach 30 Minuten langem Digerieren im Wasserbad fest. Da die aus dem Erhitzen des Reaktionsgemisches im siedenden Wasserbad gewonnenen Permanganatwerte weniger Streuung unterworfen sind als bei der direkten Erhitzung, schlägt KAESS³ auch für Deutschland unter Benutzung der Methode von KUBEL-TIEMANN eine Erhitzungsdauer des Reaktionsgemisches von 30 Minuten im siedenden Wasserbad vor.

Bei der Bestimmung des Kaliumpermanganatverbrauches ist der richtige Zusatz ein unbedingtes Erfordernis. Auch nach 10 Minuten langem Kochen

¹ R. SCHMIDT: Beitrag zur Oxydierbarkeitsbestimmung von Abwasser. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1928, 4, 146.

² Standard Methods for the Examination of Water and Sewage. (Einheitsverfahren für die Untersuchung von Wasser und Abwasser.) Amer. Publ. Health Assoc., New York 1933, 180.

³ KAESS: Die Bestimmung der oxydablen Substanz im Wasser, Methodik und Bearbeitung. Arch. Hygiene 1931, 107, 42.

muß die Flüssigkeit noch einen deutlichen roten Farbton besitzen. Wenn dies nicht der Fall ist, muß die Bestimmung unter Verwendung einer geringeren Menge der zu untersuchenden Probe oder nach Zusatz von mehr Kaliumpermanganatlösung wiederholt werden. Nach EGGER¹ fallen die Ergebnisse höher aus, wenn mehr Kaliumpermanganatlösung verwendet wird, sie sind jedoch in geringem Maße vom Überschuß abhängig. Im allgemeinen genügt (namentlich bei Verwendung von $\frac{1}{100}$ N.-Kaliumpermanganatlösung) ein Zusatz von Permanganat, der um 50% über den tatsächlichen Verbrauch hinausgeht.

Vorprüfung.

Durch eine mehr qualitative Vorprüfung kann man ungefähr ermitteln, wie hoch der Zusatz von Kaliumpermanganatlösung sein muß. Da die Oxydierbarkeit der verschiedenen Stoffe beim Kochen sehr verschieden ist, gibt die Vorprüfung nur annähernde Hinweise.

Zu 5 in Reagensgläser gefüllte Proben von je 10 ccm des kalten (Ab-)Wassers setzt man 0,1, — 0,2, — 0,5, — 0,7, und 1 ccm $\frac{1}{100}$ N.-Kaliumpermanganatlösung. Tritt innerhalb von 5 Minuten im Röhrchen 1 keine Entfärbung ein, so sind zur Bestimmung 100 ccm Untersuchungswasser und $\frac{1}{100}$ N.-Kaliumpermanganatlösung zu nehmen. Tritt im Röhrchen 1 Entfärbung ein, nicht aber im Röhrchen 2, so nimmt man 75 ccm Untersuchungswasser und 25 ccm destilliertes Wasser. Tritt im Röhrchen 2, nicht aber im Röhrchen 3 Entfärbung ein, so nimmt man 50 ccm Untersuchungswasser und 50 ccm destilliertes Wasser. Bei Entfärbung im Röhrchen 3, nicht aber im Röhrchen 4 nimmt man 25 ccm Untersuchungswasser und 75 ccm destilliertes Wasser. Tritt im Röhrchen 4, nicht aber im Röhrchen 5 Entfärbung ein, so nimmt man 10 ccm Untersuchungswasser und 90 ccm destilliertes Wasser. Ist schließlich auch Röhrchen 5 entfärbt, so nimmt man weniger als 10 ccm Untersuchungswasser und verdünnt auf 100 ccm.

Quantitative Bestimmung.

Vorbehandlung. Störend wirken Chlorid, Schwefelwasserstoff, Sulfid, Nitrit, Ferro-Eisen, Chromat und andere oxydierende Substanzen.

Chlorid in Mengen von mehr als 300 mg/Liter Cl stört bei Vornahme der Bestimmung unter a) in saurer Lösung. Man verfährt daher wie unter b) angegeben.

BENSON und HICKS² geben ein abgeändertes Verfahren für die Bestimmung des Kaliumpermanganatverbrauches von Meerwasser an.

Schwefelwasserstoff und Sulfid sowie Nitrit werden durch längeres Kochen der mit verdünnter Schwefelsäure versetzten Flüssigkeit entfernt.

Nach JUNG und OTTO³ ist zur Zerstörung einer Nitritmenge von 100 mg/Liter bei Anwendung von 100 ccm Wasser ein Harnstoffzusatz von 50 mg notwendig. Sie empfehlen bei der Bestimmung des Kaliumpermanganatverbrauches nitrithaltiger Wässer 5 ccm einer 10%igen Harnstofflösung zuzugeben und weiter in der üblichen Weise zu verfahren.

Ferro-Eisen muß in seiner Menge zuvor bestimmt und bei der Berechnung des Ergebnisses berücksichtigt werden. Die Bestimmung in Abwässern erfolgt entweder in der ursprünglichen Probe oder in der mit Schwefelsäure konservierten Probe.

¹ EGGER: Permanganatverbrauch, Chlorzahl und Chloraminzahl in der Wasser- und Abwasseranalyse. Vom Wasser 1928, 2, 56.

² BENSON u. HICKS: Modification of oxygen consumed method for determination of sea-water pollution. (Modifiziertes Verfahren zur Bestimmung der Oxydierbarkeit bei der Feststellung der Verunreinigung von Meerwasser.) Ind. engin. Chem. 1931, 3, 30.

³ JUNG u. OTTO: Der steigende Einfluß von Nitritverbindungen auf den Kaliumpermanganatverbrauch von Wasser und Abwasser und seine Beseitigung. Gas- und Wasserfach 1934, 77, 56.

Die für die Bestimmung benötigten ERLÉNMEYER-Kolben sind mit 1%iger Kaliumpermanganatlösung längere Zeit auszukochen und nur für die Bestimmung des Kaliumpermanganatverbrauches zu benutzen. Man bewahrt sie nach gründlichem Ausspülen mit destilliertem Wasser jeweils unter Bedecken der Halsöffnung bis zur nächsten Bestimmung auf.

a) **Bestimmung nach KUBEL-TIEMANN.** 100 ccm der nach der Vorprüfung eventuell mit destilliertem Wasser (*R. Nr. 28*) verdünnten¹, filtrierten (Abwässer) oder unfiltrierten Probe in einem 300 ccm fassenden, ausgekochten ERLÉNMEYER-Kolben werden mit 5 ccm Schwefelsäure (1 + 3) und einer kleinen Messerspitze voll Bimsstein versetzt und auf dem Asbestdrahtnetz zum Sieden erhitzt. In die siedende Flüssigkeit werden rasch 15 ccm $\frac{1}{100}$ N.-Kaliumpermanganatlösung gegeben. (Sehr zweckmäßig ist die Verwendung einer mit Wasser gefüllten Kühlbirne, die man auf den Kolben setzt.) Vom neu beginnenden Sieden ab kocht² man genau 10 Minuten lang.

VON LUCK³ benutzt mit Vorteil für das 10 Minuten lang dauernde Kochen eine gasbeheizte Aluminiumplatte. Man kann aber auch eine elektrisch beheizte Platte nehmen.

Jetzt werden sofort der siedenden Flüssigkeit 15 ccm $\frac{1}{100}$ N.-Oxalsäure zugesetzt und bis zur Entfärbung der Flüssigkeit weitergekocht. Die farblose Flüssigkeit wird mit $\frac{1}{100}$ N.-Kaliumpermanganatlösung bis zum Auftreten einer sichtbaren, bleibenden Rosafärbung titriert. Zugegebene und bei der Titration verbrauchte Kubikzentimeter = *G*.

Werden weniger als 3 ccm verbraucht oder ergibt sich, daß die Flüssigkeit sich bereits während des Siedens ganz oder teilweise entfärbt, so ist der Versuch mit einer größeren bzw. geringeren Menge der Probe zu wiederholen. Diese ist aber jedesmal zuvor mit ausgekochtem destilliertem Wasser (*R. Nr. 28*) auf 100 ccm aufzufüllen. Die angewendete Wassermenge und der Kaliumpermanganatverbrauch des Verdünnungswassers ist bei der Berechnung zu berücksichtigen, ebenso wie Abweichungen der Kaliumpermanganatlösung von der Normalität, die am besten in einer austitrierten Probe durch Zusatz von 15 ccm einer mit etwas verdünnter Schwefelsäure haltbar gemachten $\frac{1}{100}$ N.-Oxalsäurelösung bestimmt wird. Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter ist der Titer (*T*) der Kaliumpermanganatlösung, dessen Faktor (*F*) in der von HORN⁴ berechneten Tabelle abzulesen ist (vgl. Tabelle 14, S. 189).

Beispiel für die Berechnung:

Angewendete Menge der Wasserprobe	50,0 ccm
(<i>G</i>) zugegebene und bei der Titration verbrauchte Kubikzentimeter Kaliumpermanganatlösung	18,3 ccm
(<i>T</i>) Titer der Kaliumpermanganatlösung	15,1 ccm
(<i>W</i>) wirklicher Verbrauch an Kaliumpermanganatlösung, daher	3,2 ccm
Der entsprechende Faktor (<i>F</i>) nach Tabelle 14	0,3140
Also für 50 ccm der Wasserprobe $0,3140 \cdot 3,2 = 1,0048$ mg	
„ „ 1 Liter „ „ $1,0048 \cdot 20 = 20,096$ mg	
	= 20 mg.

Es ist nach Möglichkeit anzugeben, wie lange nach der Entnahme die Untersuchung begonnen wurde. Bei nicht ganz klaren Wässern empfiehlt es sich ferner anzugeben, ob die Bestimmung des Kaliumpermanganatverbrauches im filtrierten Wasser, nach dem Absetzenlassen oder nach dem Aufschütteln vorgenommen wurde.

¹ Das Reduktionsvermögen des destillierten Wassers ist besonders festzustellen und in Abzug zu bringen.

² Man stellt den Brenner so ein, daß ein gelindes Sieden erfolgt.

³ VON LUCK: Beiträge zur Untersuchung von Zuckereibwässern. Vom Wasser 1929, 3, 234.

⁴ HORN: Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1932, 8, 29.

GROSSE-BOHLE¹ fand z. B. bei Untersuchungen des Rheinwassers, daß 1 mg suspendierte organische Substanz ungefähr 1 mg Sauerstoff verbrauchte.

Angabe der Ergebnisse. Es werden auf ganze Milligramm abgerundete Zahlen angegeben. Von dem Ergebnis sind für je 1 mg Ferro-Eisen 0,44 mg KMnO_4 in Abzug zu bringen.

Beispiel: Kaliumpermanganatverbrauch (KUBEL) 14 mg/Liter. Kaliumpermanganatverbrauch $\times 0,253 =$ Sauerstoffverbrauch.

b) **Bestimmung nach SCHULZE-TROMMSDORFF.** Nach GRÜNHUT² verdient diese Methode allgemein den Vorzug, da sie auch bei Wässern, die reich an Chlorid sind, richtige Ergebnisse liefert. Die Einheitsverfahren lassen die Bestimmung bei einem Chloridgehalt von über 300 mg/Liter anwenden.

Auf einem Asbestdrahtnetz werden in einem 300 ccm fassenden, vorher ausgekochten (siehe Vorbehandlung) ERLENMEYER-Kolben 100 ccm der filtrierten und unfiltrierten Probe nach Zusatz von 0,5 ccm 33%iger Natronlauge sowie von etwas geglühtem Bimsteinpulver zum Sieden erhitzt. Bei Beginn des Siedens werden 15 ccm $\frac{1}{100}$ N.-Kaliumpermanganatlösung zugegeben. Von dem neubeginnenden Sieden ab wird genau 10 Minuten lang gekocht. Nach Abkühlung auf 50—60° werden 5 ccm Schwefelsäure (1 + 3) und dann 15 ccm $\frac{1}{100}$ N.-Oxalsäure zugesetzt. Sobald die Flüssigkeit vollkommen farblos geworden ist, wird mit $\frac{1}{100}$ N.-Permanganatlösung bis zum Auftreten einer eben sichtbaren bleibenden Rosafärbung titriert.

Sollte vor dem Ansäuern bereits eine Entfärbung eingetreten sein, so ist die Bestimmung mit einer geringeren Wassermenge, die mit destilliertem Wasser (*R. Nr. 28*) auf 100 ccm verdünnt wird, nochmals auszuführen und das Ergebnis entsprechend zu berechnen.

Die Berechnung erfolgt wie unter a angegeben.

Angabe der Ergebnisse. Es werden auf ganze Milligramm abgerundete Zahlen angegeben. Von dem Ergebnis sind abzuziehen:

für 1 mg Ferro-Ion (FeO)	0,44 mg KMnO_4
„ 1 mg Nitrit-Ion (N_2O_3)	1,66 mg KMnO_4
„ 1 mg Schwefelwasserstoff (H_2S)	1,86 mg KMnO_4

Beispiel: „Kaliumpermanganatverbrauch (KMnO_4): 28 mg/Liter“.

25. Ozon.

Ozon wird zur Wasserentkeimung und Geruchsbeseitigung in der Wasserreinigungstechnik gebraucht.

Qualitativer Nachweis.

Bei einem größeren Gehalt an Ozon ist bereits der Geruch charakteristisch. Gibt man zu der Wasserprobe Kaliumjodidstärkelösung, so tritt sofort Blaufärbung ein. In ähnlicher Weise reagieren aber auch Chlor, Wasserstoff-superoxyd und andere.

ARNOLD und MENTZEL³ empfehlen folgende Reaktion (die TILLMANS und MILDNER⁴ in umgekehrter Anordnung zum Nachweis von Mangan vorgeschlagen haben):

Zu 1—2 ccm einer 10%igen Mangansulfatlösung setzt man 1—2 Tropfen einer gesättigten Lösung von Tetramethyldiaminodiphenylmethan in Methyl-

¹ GROSSE-BOHLE: Prüfung und Beurteilung des Reinheitszustandes der Gewässer. Z. 1906, 12, 53.

² GRÜNHUT: Trink- und Tafelwasser, S. 513. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1920.

³ ARNOLD u. MENTZEL: Ber. deutsch. chem. Ges. 1902, 35, 2902.

⁴ TILLMANS u. MILDNER: Mangan im Wasser, sein Nachweis und seine Bestimmung. Journ. Gasbeleuchtung u. Wasserversorgung 1914, 57, 496.

alkohol und 25—35 ccm der zu untersuchenden Wasserprobe zu. Bei Gegenwart von Ozon tritt Blaufärbung (die weder durch Wasserstoffsperoxyd noch durch Nitrit, Chlor oder Brom hervorgerufen wird) auf, die nach einiger Zeit verblaßt.

Quantitative Bestimmung.

Die Einheitsverfahren geben zu 200 ccm Wasser (oder bei geringerem Ozongehalt zu einer entsprechend größeren Menge) 5 ccm 10%ige Kaliumjodidlösung und 1 ccm 1%ige Stärkelösung. Ohne anzusäuern ist sofort mit $\frac{1}{100}$ N.-Natriumthiosulfatlösung bis zur Entfärbung zu titrieren. 1 ccm verbrauchte Natriumthiosulfatlösung entspricht 0,24 mg O_3 .

Angabe der Ergebnisse. Es werden auf $\frac{1}{10}$ Milligramm abgerundete Zahlen angegeben.

Beispiel: Ozon (O_3): 2,1 mg/Liter.

26. Wasserstoffsperoxyd.

Wasserstoffsperoxyd wird in der Wasserreinigungstechnik zur Abbindung des überschüssigen Chlores (Entchlorung) eines mit Chlor behandelten Trink- oder Abwassers gebraucht. Außerdem wird es zur Entkeimung und zur Beseitigung des schlechten Geruches und Geschmackes eines Wassers benutzt.

Qualitativer Nachweis.

α) Wasserstoffsperoxyd ruft in einer neutralen Kaliumjodidstärkelösung im Gegensatz zu Ozon erst nach Zusatz von Ferrosulfat eine sofortige Blaufärbung hervor. Versetzt man daher das zu untersuchende Wasser mit Kaliumjodidstärkelösung (*R. Nr. 45*) und tritt keine Reaktion ein, so gibt man ein wenig Ferrosulfat zu. Sofortige Blaufärbung zeigt Wasserstoffsperoxyd an.

β) Das zu prüfende Wasser versetzt man mit etwas Citronensäure und nach dem Umschütteln wie bei der Phosphorsäurebestimmung mit 10%iger Ammoniummolybdatlösung. Die Gegenwart von Wasserstoffsperoxyd wird durch Gelbfärbung angezeigt.

Weitere Nachweise geben BÖMER und WINDHAUSEN¹ an.

Quantitative Bestimmung.

a) **Colorimetrisches Verfahren.** α) Mit Titanlösung. Nach den Einheitsverfahren versetzt man in einem Colorimeterrohr 100 ccm Untersuchungswasser mit 1 ccm Titanlösung (*R. Nr. 89*) und colorimetriert nach der entstandenen Gelbfärbung mit einer zweckentsprechend verdünnten Wasserstoffsperoxydstandardlösung (*R. Nr. 92*).

β) Mit Ammoniummolybdatlösung. 50 ccm Wasser versetzt man mit 10 ccm 5%iger Citronensäurelösung und nach dem Umschütteln mit 1 ccm einer 10%igen Ammoniummolybdatlösung und colorimetriert mit geeigneten Lösungen von Kaliumchromat, die die gleiche Gelbfärbung aufweisen.

b) **Maßanalytisches Verfahren.** Die maßanalytische Bestimmung des Wasserstoffsperoxydes wird gewöhnlich mit $\frac{1}{10}$ N.-Kaliumpermanganatlösung in schwefelsaurer Lösung vorgenommen. Der Endpunkt der Reaktion ist eben überschritten, wenn sich die Mischung durch den ersten überschüssigen Tropfen Kaliumpermanganatlösung bleibend rosa färbt. Gewöhnlich verläuft die Umsetzung anfangs sehr langsam² und erst allmählich glatt. Es ist stets darauf zu

¹ BÖMER u. WINDHAUSEN: Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/2, S. 1268. Berlin: Julius Springer 1935.

² Eventuell zur Beschleunigung Zugabe einiger Krystalle Manganosulfat.

achten, daß genügend Schwefelsäure vorhanden ist. 1 ccm einer $\frac{1}{10}$ N.-Kaliumpermanganatlösung entspricht 1,7 mg H_2O_2 .

Angabe der Ergebnisse. Es werden auf $\frac{1}{10}$ Milligramm abgerundete Zahlen angegeben.

Beispiel: Wasserstoffsuperoxyd (H_2O_2): 2,1 mg/Liter.

27. Freies Chlor, Hypochlorit, Chloramine.

Das gebräuchlichste Entkeimungsmittel ist das Chlor¹. Chlor wird aber durch manche organische und anorganische Stoffe gebunden. Die Geschwindigkeit der Chlorbindung der verschiedenen Stoffe ist verschieden². Jedes Wasser hat somit seinen Chlorbedarf (vgl. S. 85). FROBOESE³ bezeichnet als „freies Chlor“ nur das, das im Wasser gelöst vorhanden ist, als „abspaltbares Chlor“ nur das mehr oder weniger festgebundene und erst bei Ansäuerung frei werdende und schließlich als „Chloridchlor“ das Chlor im Ionenzustand.

NORCOM⁴ stellt fest, daß viele im Wasser enthaltenen stickstoffhaltigen organischen Stoffe komplexe Chlorverbindungen geben, die nur noch eine sehr schwache, wenn überhaupt noch sterilisierende Wirkung besitzen, trotzdem bei der Chlorprüfung durch das Ansäuern (o-Tolidinprobe) sehr deutlich freies überschüssiges Chlor nachgewiesen wird.

Qualitativer Nachweis.

Ein spezifisches Reagens für Chlor gibt es zur Zeit nicht. Die gebräuchlichsten Reaktionen sind der Nachweis mit: Kaliumjodidstärkelösung in neutraler oder angesäuerter Lösung (vgl. das oben Gesagte), o-Tolidin, Benzidin⁵ und Dimethylparaphenyldiamin.

Nähere Angaben sind unter Quantitative Bestimmung zu ersehen.

Quantitative Bestimmung.

a) **Maßanalytisch.** Ein hoher, 500 oder 1000 ccm fassender weithalsiger Glaszylinder mit Glasstopfen wird mit 5 oder 10 ccm Kaliumjodidstärkelösung (*R. Nr. 45*) beschickt. Sodann gibt man vorsichtig vom Rande aus das zu untersuchende Wasser hinzu. Man titriert mit $\frac{1}{100}$ N.-Natriumthiosulfatlösung (1 ccm = 0,355 mg Cl). Der Chlorgehalt wird auf 1 Liter Wasser umgerechnet. Die Empfindlichkeitsgrenze der Reaktion liegt bei 0,1 mg/Liter.

TÄNZLER⁶ gibt als Empfindlichkeitsgrenze für die Jodkaliumstärkereaktion 0,15 mg/Liter Chlor an. Er empfiehlt eine schwache Ansäuerung mit Phosphorsäure, um halbgebundenes Chlor, z. B. in Chloraminen, mitzubestimmen. Nach SKOPINTZEW und WARFOLOMEJEWA⁷

¹ Über die Chlorung des Trink- und Brauchwassers vgl. SIEPP: Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. VIII/1, S. 190. Berlin: Julius Springer 1938.

² NACHTGALL u. ALI: Chlorine fixing velocity and bactericidal chlorine quantity. (Geschwindigkeit der Chlorbindung und keimtötende Chlormenge.) Journ. Amer. Water Works Assoc. 1934, 430. Ref. Wasser u. Abwasser 1934, 32, 254.

³ FROBOESE: Chlorbedarf und bakterizide Wirkung des Chlors bei Trinkwassersterilisation. Gesundh.-Ing. 1929, 52, 791.

⁴ NORCOM: Control of odors marks progress in sterilisation. (Geruchsbeseitigung, ein Kennzeichen des Fortschrittes der Entkeimung.) Engin. News Rec. 1933, 745—747. Ref.: Wasser u. Abwasser 1933, 31, 236.

⁵ OLSZEWSKI: Chemische Technologie des Wassers. Sammlung Göschen Nr. 909. Berlin 1925.

⁶ TÄNZLER: Über die Bestimmung von freiem Chlor im Trinkwasser. Gas- u. Wasserfach 1938, 81, 2.

⁷ SKOPINTZEW u. WARFOLOMEJEWA: Über die jodometrische Bestimmung von aktivem Chlor in Nitrite und Eisenoxydsalze enthaltendem Wasser. Zeitschr. analyt. Chem. 1932, 88, 97.

sollen Nitrit und Eisenoxydsalze nicht stören, wenn der p_H -Wert nicht unter 5—5,5 liegt. Sie geben daher eine essigsäure Acetatpufferlösung zu.

Es empfiehlt sich, beide Arbeiten zu kombinieren und bei der Reaktion so viel Phosphorsäure zuzusetzen, daß der p_H -Wert zwischen 5 und 5,5 liegt. Zu diesem Zwecke titriert man eine Probe von 100 ccm Wasser nach Zugabe von Methylrotlösung (D.A.B. 6) mit einer im Verhältnis 1:100 verdünnten Phosphorsäurelösung, bis Farbumschlag erfolgt, und gibt die so ermittelte entsprechende Menge Phosphorsäure bei der jodometrischen Chlorbestimmung hinzu.

b) **Colorimetrisch.** a) Über die Reaktion mit o-Tolidin besteht eine umfangreiche, besonders amerikanische Literatur. Die Gelbfärbung wird nicht allein durch Chlor hervorgerufen, sondern auch durch oxydierend wirkende Stoffe, wie Wasserstoffsuperoxyd, Nitrit, Mangan- und Ferriverbindungen. Auch Ligninverbindungen sollen die gleiche Reaktion hervorrufen. Eisen- und manganhaltige Wässer sind nach WINKLER durch Watte zu seihen. Man legt in einen 100 ccm fassenden Glasrichter einen etwa 0,5 g schweren Wattebausch, den man mit 100 ccm warmer verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser auswäscht. Es wird dann 1 Liter des zu untersuchenden Wassers durchgeseiht und dann erst direkt von der Schöpfstelle Wasser in das mit o-Tolidinlösung beschickte Colorimeterrohr durch den Wattebausch gefüllt.

Es ist vorgeschlagen worden, den Einfluß von Nitrit durch eine dreifach höhere Konzentration des Salzsäuregehaltes des Reagenzes zu vermindern. Dies ist jedoch nicht in allen Fällen empfehlenswert.

Ausführung. 50 oder 100 ccm des zu prüfenden Wassers versetzt man mit 0,5 bzw. 1 ccm o-Tolidinlösung (*R. Nr. 90*). Man läßt einige Zeit (möglichst im Dunkeln 5 Minuten¹) stehen und vergleicht die eingetretene Färbung mit Vergleichslösungen aus Kaliumdichromat und Kupfersulfat (s. Tabelle II, S. 188).

Zum Vergleich können auch Dauerstandardlösungen², Colorimeter nach MEINK-HORN³ oder Komparatoren mit gefärbten Gläsern⁴ bei oft vorkommenden Bestimmungen benutzt werden.

Die Empfindlichkeitsgrenze von o-Tolidin ist 0,02 mg/Liter freies Chlor.

β) Im colorimetrischen Verfahren von HAASE und GAD⁵ ist die Zusammensetzung des KOLTHOFFSchen Reagenzes (Dimethylparaphenylendiaminlösung) verändert. 100 ccm des zu untersuchenden Wassers werden mit 0,4 ccm phosphorsaurem Reagens (*R. Nr. 30*) versetzt. Man vergleicht sofort die entstandene rosarote Färbung mit dem durch Salzsäure schwach angesäuerten ungechlorten Wasser der gleichen Herkunft (wenn dies nicht zugänglich, mit destilliertem Wasser) dem so viel Methylrotlösung (*R. Nr. 64a*), von der 1 ccm = 0,01 mg Chlor entspricht, bis zur Farbgleichung zugesetzt wird.

HAASE will hiermit halbgebundenes Chlor, insbesondere von Chloraminen, bestimmen, ohne durch die Anwesenheit von Eisen, Nitrit usw. gestört zu werden. Nach TÄNZLER⁶ ist dieses Ziel nicht erreicht worden.

γ) Nach LEROUX⁷ löst man in 50 ccm des zu untersuchenden Wassers einen Krystall Kaliumbromid. Nach Zugabe von 1 ccm Fuchsinschwefelsäure (10 ccm wäßrige Fuchsinlösung 1:100 und 100 ccm Schwefelsäure 1:20) und 1 ccm Essigsäure tritt bei Gegenwart von Chlor eine rosa-violette Färbung ein, die nach $\frac{1}{4}$ Stunde stabil wird. (Der gebildete Farbstoff läßt sich auch mit 3 ccm Chloroform ausschütteln.) Man colorimetriert mit einer $\frac{2}{1000}$ -N.-Kaliumpermanganatlösung.

¹ HULBERT: Chlorine and the ortho-tolidine test in the presence of nitrite. (Freies Chlor und die Orthotolidinprobe bei Gegenwart von Nitrit.) Journ. Amer. Water Works Assoc. 1934, 26, 1638. Ref. Wasser u. Abwasser 1935, 33, 138, hält 15 Minuten für zweckmäßig.

² Fa. Chlorator G. m. b. H., Berlin S 48.

³ Fa. Bergmann & Altmann, Berlin NW 7, Luisenstraße.

⁴ Fa. Hellige, Freiburg i. Br.

⁵ HAASE u. GAD: Über die Bestimmung von freiem Chlor im Wasser mit Hilfe von Dimethylparaphenylendiamin. Zeitschr. analyt. Chem. 1936, 107, 1. — Vom Wasser 1936, 11, 119.

⁶ Siehe Fußnote 6, S. 83.

⁷ LEROUX: Zum Nachweis und zur schnellen Bestimmung von sehr kleinen Mengen Chlor im Wasser. Zeitschr. analyt. Chem. 1935, 103, 139.

Angabe der Ergebnisse. Es werden auf Zehntel Milligramm abgerundete Zahlen angegeben.

Beispiel: Chlor: 0,2 mg/Liter.

28. Chlorbedarf.

a) Begriffsbestimmungen.

Nach OLSZEWSKI¹ hat der Ausdruck „Chlorbindungsvermögen“ oft² verwirrend gewirkt. Unter Chlorbindungsvermögen wird z. B. verstanden:

1. Die Bestimmung des freien Chlors bei steigendem Chlorzusatz nach 5 oder 10 Minuten.
2. Die Zugabe von Chlor im Überschuß und die Bestimmung des Restchlors nach 10 oder 30 Minuten und

3. das Kochen mit Chlorlauge oder anderen Chlorpräparaten.

Natürgemäß geben sämtliche drei Verfahren ganz verschiedene Werte und die Beurteilung ist eine andere. Bereits BESEMANN³ macht darauf aufmerksam, daß die Chlorzahl, die durch Einwirkung von Chlor in der Hitze bestimmt wird, nicht vergleichbar ist mit den Bestimmungen, bei denen Chlor in der Kälte einwirkt, und daß man ferner zu sehr abweichenden Befunden gelangt, wenn man entsprechend den Verfahren 2 oder 1 Chlor im Überschuß zusetzt oder nicht.

Der Ausdruck Chlorbindungsvermögen ist somit ein umfassender, da er für sämtliche Bestimmungsverfahren gebraucht wird. OLSZEWSKI und SPITTA⁴ nennen Chlorbedarf die Menge Chlor, die bei der Temperatur des betreffenden Wassers direkt gebunden wird. Wenn dagegen dem Wasser bei der Eigentemperatur Chlor im Überschuß zugesetzt wird und dann der Restgehalt an freiem Chlor nach einer gewissen Zeit bestimmt wird, so wird das durch das Wasser gebundene Chlor die Chlorzehrung genannt (s. S. 86). Diese beiden Bestimmungen haben mehr einen praktischen Wert und unterrichten über die Menge, die einem zu chlorenden Wasser im Normalverfahren oder beim Chlorüberschußverfahren (Hochchlorung) zugesetzt werden muß.

Beim Kochen mit Chlorlauge werden die organischen Stoffe durch Chlor stärker angegriffen als in der Kälte. Das hierbei verbrauchte Chlor, die Chlorzahl, dient, ähnlich wie der Sauerstoffverbrauch (Kaliumpermanganatverbrauch) zur analytischen Bewertung des Wassers (s. S. 87).

Der Chlorbedarf ist nicht nur abhängig von der Einwirkungsdauer, sondern auch von der Temperatur, dem p_H -Wert, der Anfangskonzentration usw.⁵

b) Ausführung.

Um festzustellen, wieviel Chlor ein zu chlorendes Wasser voraussichtlich verbraucht (Chlorbedarf), werden einige rein weiße Standzylinder von 500 ccm Inhalt mit dem zu untersuchenden Wasser (bei gefärbten oder verunreinigten Wässern kann man auch 200 ccm nehmen) gefüllt und von einer genau titrierten Chlorwasserlösung, (*R. Nr. 26 a*) von der jeder Tropfen etwa 0,01 mg Chlor enthält, zu den einzelnen Zylindern eine steigende Tropfenzahl zugefügt. Nach einiger Zeit, z. B. nach 5 oder besser noch nach 10 Minuten langem Stehen im Dunkeln⁶, gibt man zu jedem Zylinder der so gewonnenen Skala 5 (2) ccm o-Tolidinlösung (*R. Nr. 90*). In einigen Zylindern wird keine Färbung, in anderen eine Färbung entstehen. Man prüft, in welchem Glase die erste schwache,

¹ OLSZEWSKI: Vom Wasser 1931, 5, 81.

² SCHMIDT u. MÜHLENBACH: Beitrag zur Frage des Chlorbindungsvermögens. *Gesundh.-Ing.* 1931, 54, 7.

³ BESEMANN: Das Chlorbindungsvermögen des Wassers. *Vom Wasser* 1928, 2, 64.

⁴ Vgl. OHLMÜLLER u. SPITTA: Untersuchung und Beurteilung des Wassers u. Abwassers. S. 98. Berlin: Julius Springer 1931.

⁵ FOLPMERS: Neue Erfahrungen bei der Entkeimung von Wasser durch Chlor und Chlorverbindungen. *Vom Wasser* 1931, 5, 62.

⁶ Eventuell ist über die Standzylinder eine schwarze (Papp-) Hülse zu stülpen.

aber noch sichtbare Färbung eingetreten ist. Aus der diesem Zylinder zugegebenen Anzahl Tropfen Chlorlösung, vermindert um einen Tropfen, ergibt sich aus dem Chlorgehalt der Lösung durch Umrechnung der Chlorbedarf des Wassers in mg/Liter.

Bei Anwesenheit von Nitrit oder Ferrisalzen, die eine Chlorreaktion vortäuschen können (vgl. S. 84), nimmt man statt o-Tolidinlösung Kaliumjodidlösung und ermittelt die eingetretene Blaufärbung.

FOLPMERS¹ sowie PLÜCKER und GAUTSCH² empfehlen, um bei der Wasserchlorung in der Praxis richtig arbeiten zu können, obige Bestimmung des Chlorbedarfes.

Nach KROSCHEKIN und SPEKTOR³ haben Stoffe pflanzlichen Ursprunges ein bedeutendes Chlorbindungsvermögen (und somit einen hohen Chlorbedarf). Ammoniak und Ammoniumverbindungen bewirken eine beträchtliche Herabsetzung des Chlorbindungsvermögens.

Nach SYMONS⁴ ist bei Kläranlagen häufig eine Bestimmung des Chlorbedarfes erforderlich. In normalen Abwässern mit einem Chlorbedarf von 5—40 mg/Liter ist eine Kontaktzeit von 15 Minuten bis zur vollständigen Erfassung des Bedarfes notwendig. Bei einem Chlorbedarf von 3—5 mg/Liter genügen 10 Minuten Kontaktzeit.

Angabe der Ergebnisse. Es werden auf $\frac{1}{10}$ mg abgerundete Zahlen sowie Temperatur und Einwirkungszeit angegeben.

29. Chlorzehrung.

Die Beziehungen zwischen Chlorzehrung und bakteriologisch sicher wirkender Chlorzugabe sind verwickelter, als man zunächst annahm⁵.

Physikalische Faktoren, wie Licht, Wärme, Reaktionszeit, aber auch Trübungen, sind von Einfluß auf die Chlorzehrung. Die Zusammensetzung der organischen und auch der anorganischen Körper spielen eine große Rolle im Hinblick auf die Größe und Schnelligkeit der Chlorzehrung.

Verfahren nach BRUNS⁶. 1 Liter Wasser wird mit so viel einer genau titrierten Chlorlösung zusammengebracht, daß 1—2 mg wirksames Chlor als Überschuß vorhanden sind. Nach etwa 10 Minuten langem Stehen wird mit $\frac{1}{10}$ bzw. $\frac{1}{100}$ N.-Natriumthiosulfatlösung die nicht absorbierte Chlormenge zurücktitriert. Die Differenz zwischen der zugesetzten und der zurücktitrierten Chlormenge ist die Chlorzehrung des Wassers.

NIKOLAI⁷ läßt das Chlor bei 18° einwirken und titriert nach 4 Stunden zurück.

Das Ergebnis hängt neben der Temperatur und den Lichtverhältnissen von der Dauer der Einwirkung des gewählten Chlorüberschusses ab.

Die Methode ist überall da anzuwenden, wo der Einfluß von Chlorüberschüssen auf Wasser praktisch festzustellen ist. Um über die Natur des Wassers durch die Chlorzehrung einen Anhalt zu bekommen, empfehlen OLSZEWSKI und SPITTA⁸ folgendes Verfahren:

¹ Siehe Fußnote 5, S. 85.

² PLÜCKER u. GAUTSCH: Chloren und Entchloren von Trinkwasser. Z. 1933, 66, 62.

³ KROSCHEKIN u. SPEKTOR: Die Bedeutung des Ammoniaks für das Chlorbindungsvermögen des Wassers. Zeitschr. Hygiene 1932, 144, 413; 1933, 115, 99; 1934, 116, 86; 1935, 116, 688; 1936, 117, 742.

⁴ SYMONS: A modification of the chlorine demand test and the ortho-tolidine test for residual chlorine in sewage. (Eine Abänderung der Untersuchung des Chlorbedarfes und der Ortho-Tolidinprobe für freies Überschußchlor im Abwasser.) Sewage Works Journ. 1937, 9, 569—578. Ref. Wasser u. Abwasser 1937, 35, 371.

⁵ Zur Frage der Überchlorung und Entchlorung von Trinkwasser. Gas- u. Wasserfach 1936, 79, 365 u. 425.

⁶ BRUNS: Die Desinfektion des Trinkwassers in Wasserleitungen mit Chlor. Gas- u. Wasserfach 1922, 65, 740.

⁷ NIKOLAI: Zur Bestimmung der organischen Substanz im Meerwasser. Arch. Hygiene 1917, 86, 338.

⁸ OHLMÜLLER u. SPITTA: Untersuchung und Beurteilung des Wassers und des Abwassers. Berlin: Julius Springer 1931.

200 ccm Wasser füllt man in eine 250-ccm-Glasstopfenflasche, fügt die Chlormenge, die dem Chlorbedarf (vl. S. 85) entspricht, und außerdem 2,5 ccm einer Chlorwasserlösung (*R. Nr. 26 a*) hinzu, die in 1 ccm etwa 0,2 mg Chlor enthält, und stellt die Flasche 30 Minuten (oder eventuell 1 Stunde) lang in einen Brutschrank von 20° C. Das gleiche führt man mit destilliertem Wasser aus. Dann fügt man 2 ccm Kaliumjodidstärkelösung (*R. Nr. 45*) hinzu und titriert das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{100}$ N.-Thiosulfatlösung. Aus der Differenz ergibt sich die Chlorzehrung.

Chlordiagramm-Methoden¹. a) Prozentuale Chlorzehrung. Zu 1-Liter-Proben des zu untersuchenden Wassers werden gestaffelte Mengen Chlor von 0,2—20 mg/Liter zugesetzt. Nach 30 Minuten bei konstanter Temperatur wird zurücktitriert.

Ist der gefundene Chlorrest = b und die ursprünglich zugesetzte Chlormenge = a , so ist a minus b die Chlorzehrung. Hieraus läßt sich der prozentuale Chlorgehalt wie folgt errechnen:

$$p = \frac{100 \cdot (a - b)}{a}$$

Man trägt auf der Abszisse eines Koordinatensystems die Werte für a und auf der Ordinate die Werte für p bei verschiedenen Temperaturen ab und erhält so das Bild der prozentualen Chlorzehrung.

Der Wechsel der Temperatur verschiebt die Lage der Kurve, ändert jedoch im allgemeinen ihren Charakter nicht. Man unterscheidet entweder Kurvenknicke (kritische Chlorkonzentration = besonders kräftige Oxydationsreaktion) oder steil abfallende Kurven (größeres Konzentrationsgebiet für starke Oxydationswirkung). Das Diagramm gibt einen Hinweis dafür, ob von einer gewissen Erhöhung des Chlorzusatzes an mit einem verstärkten Abbau von oxydierbaren Verunreinigungen des Wassers zu rechnen ist.

b) Geschwindigkeit der Chlorzehrung. NACHTIGALL und ALI² untersuchen die Geschwindigkeit der Chlorzehrung und bringen Zeit-Konzentrationsdiagramme für verschiedene Verunreinigungen des Wassers.

Bestimmt man alle 15 Sekunden nach dem Chlorzusatz die Restchlormenge und trägt diese in Beziehung mit der Zehrungszeit auf, so erhält man durch Verbindung der Punkte eine Kurve der chlorbindenden Geschwindigkeit.

Es werden nach dem Diagramm 4 Gruppen unterschieden:

1. sofort starke Zehrung, dann ziemlich horizontaler Verlauf, keine wesentliche Erhöhung des horizontalen Teiles durch vermehrte Chlorzugabe;
2. zunächst ziemlich starke Zehrung, dann ruhiger Ablauf. Steigerung der Chlorzugabe erhöht den Restchlorgehalt;
3. zunächst geringe Zehrung, dann ruhig weiter fortschreitend;
4. keine Zehrung.

30. Chlorzahl.

Eine sinngemäße Auswertung der Ergebnisse ist nur dann möglich, wenn die Ausführung der Bestimmung nach streng festgesetzten Bedingungen erfolgt.

Nach EGGER³ nimmt man 100 ccm (unverdünnt) bei einer Chlorzahl bis 100 mg/Liter, 20 ccm verdünnt mit 80 ccm destilliertem Wasser bei einer Chlorzahl bis 500 mg/Liter und 10 ccm verdünnt mit 90 ccm destilliertem Wasser bei einer noch höheren Chlorzahl.

Man gibt 100 ccm Wasser in einen 300 ccm fassenden ERLNMEYER-Kolben und setzt 20 ccm Chlorlauge (*R. Nr. 25*) hinzu. Der Kolben wird dann auf einer

¹ Chlordiagramm-Methode. Gas- u. Wasserfach 1929, 72, 675.

² NACHTIGALL u. ALI: Chlorine fixing velocity and bacterial chlorine quantity. (Geschwindigkeit der Chlorbindung und keimtötende Chlormenge.) Journ. Amer. Water Works Assoc. 1934, 4, 430—444.

³ EGGER: Permanganatverbrauch, Chlorzahl und Chloraminzahl in der Wasser- und Abwasseranalyse. Vom Wasser 1928, 2, 56.

elektrischen Kochplatte oder auf einem Drahtnetz mit Asbesteinlage erhitzt, wobei die Flüssigkeit nach 5—5½ Minuten zu sieden beginnen muß. Genau 15 Minuten nach Beginn des Erwärmens wird der Kolben von der Platte oder dem Netz genommen, sofort 2 ccm 10%ige Kaliumjodidlösung zugefügt und der Kolben in schräger Stellung in kaltes Wasser gebracht.

Enthält das Wasser viel Eisen oder Mangan, so wird die erkaltete Lösung nach AUSTEN¹ in einem mit Kaliumpermanganat ausgekochten Standzylinder von 100 ccm Inhalt zum Absetzenlassen der ausgeschiedenen Hydroxyde übergeführt und die Flüssigkeitsmenge gemessen. In einem aliquoten Teil der überstehenden klaren Flüssigkeit wird nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure der Verbrauch an Hypochlorit durch Titration bestimmt und auf die Gesamtmenge bezogen.

Nach völligem Abkühlen werden 10 ccm verdünnter Salzsäure (1 Vol. HCl vom Spez. Gewicht 1,124 + 2 Vol. H₂O) zugefügt, und es wird mit 1/100 N.-Natriumthiosulfatlösung und Stärke wie üblich titriert. Das Ergebnis wird auf 1 Liter Wasser umgerechnet. Zur Titerstellung der Chlorlauge wird die gleiche Bestimmung mit 100 ccm destilliertem Wasser ausgeführt.

Es ist hier nicht möglich, den Chlorverbrauch des Verdünnungswassers in Rechnung zu stellen, er muß als Null angenommen werden. Man nimmt am besten doppelt destilliertes Wasser (*R. Nr. 28*).

Berechnung. Ist *a* die Anzahl Kubikzentimeter 1/100 N.-Thiosulfatlösung, die 20 ccm Chlorlauge (*R. Nr. 25*) entsprechen, und *b* die Anzahl Kubikzentimeter 1/100 N.-Thiosulfatlösung, die zur Titration der gekochten Wasserprobe verbraucht worden sind, so berechnet sich die Chlorzahl bei Verwendung von 100 ccm Wasser zu

$$(a - b) \cdot 0,355 \cdot 10 \text{ mg Cl pro Liter.}$$

Bei Verwendung von 20 ccm (Ab) Wasser muß der Wert mit 5, bei 10 ccm mit 10 multipliziert werden.

KAESS² hat die besten und beständigsten Ergebnisse durch Kochen im Wasserbad erzielt. Jedoch sind hierbei die Erhitzungsverhältnisse ganz andere.

IWEKOWIC³ empfiehlt eine neue Methode zur Bestimmung der Chlorzahl in Trink- und Abwässern mit Hypochloritlösung und einer Arsenitlösung. Er benutzt zum Zurücktitrieren eine Arsenitlösung, da infolge Oxydation der stickstoffhaltigen organischen und anorganischen Verbindungen Nitrit gebildet wird und Chlor vortäuschen kann.

Die vorgeschlagene Verwendung von Chloramin⁴ führt zu anderen Werten, als sie beim Kochen mit Chlorlauge gewonnen werden.

Nach HAAS⁵ empfiehlt es sich, die Chlorlauge vor Lichteinwirkungen zu schützen und stets vor einer Bestimmung den Titer festzustellen.

Die Chlorzahl wird nach MÜHLENBACH⁶ von Magnesium-, Ferro-, Ammonium- und Sulfidion erhöht, von Nitrition vermindert. In Gegenwart von Manganion wird sie in natürlichen Wässern von kleinen Mengen erhöht, von größeren vermindert. Vergleichbare Ergebnisse erhält man bei der Bestimmung der Chlorzahl nur, wenn die Zahl 100 nicht überschritten wird, da über 100 eine Parallelität zwischen ihr und dem Gehalt an Stoffen, die sie veranlaßt haben, nicht mehr besteht.

¹ AUSTEN: Die Bestimmung von Permanganatverbrauch und Chlorzahl in stark eisenhaltigem Wasser. *Vom Wasser* 1929, **3**, 137.

² KAESS: Die Bestimmung der oxydablen Substanz im Wasser. *Arch. Hygiene* 1931, **107**, 42.

³ IWEKOWIC: Eine neue Methode zur Bestimmung der Chlorzahl im Trink- und Abwasser. *Zeitschr. analyt. Chem.* 1936, **106**, 176.

⁴ Über die Bestimmung der Chlorzahl in Abwässern. *Zeitschr. angew. Chem.* 1927, **40**, 1115.

⁵ HAAS: Über die Methodik der Bestimmung der Chlorzahl in Abwässern. *Chem.-Ztg.* 1932, **56**, 670.

⁶ MÜHLENBACH: Über den Einfluß der anorganischen Ionen des Wassers auf die FROBOESESCHES Chlorzahl. *Arch. Hygiene* 1933, **119**, 199.

Angabe der Ergebnisse. Es werden auf ganze Milligramm abgerundete Zahlen angegeben.

Beispiel: Chlorzahl (FROBOESE): 12 mg/Liter.

31. Chlorid.

Die Bestimmung des Chlors in Ionenform (Chlorid) sollte bei keiner Untersuchung fehlen.

Der Chloridgehalt wird im Sandboden kaum und in einer biologischen Kläranlage fast gar nicht verändert. Außerdem kann man durch den Chloridgehalt feststellen, ob bei der Abwasseruntersuchung korrespondierende Proben vorliegen.

Qualitativer Nachweis.

Freie Salzsäure und lösliches Chlorid geben mit Silbernitrat einen Niederschlag — bei geringen Mengen eine Opalescenz oder Trübung — von Silberchlorid, der in Ammoniak löslich ist.

Zum Nachweis des Chlorids säuert man das Wasser im Reagensglas mit chlorfreier verdünnter Salpetersäure an und fügt einige Tropfen 5%iger Silbernitratlösung hinzu:

Kohlensäure Salze und phosphorsaure Salze geben mit Silbernitratlösung ebenfalls weiße Niederschläge. Dieselben lösen sich jedoch in Salpetersäure.

Das besonders in vielen Mineralwässern vorkommende Jodid und Bromid gibt mit Silbernitrat einen hellgelben bzw. gelblich-weißen Niederschlag von Silberjodid bzw. -bromid. Silberjodid ist unlöslich in Ammoniak, Silberbromid ist in Ammoniak schwer löslich.

Quantitative Bestimmung.

a) Optische Verfahren. Die durch Silbernitrat in einer Chloridlösung hervorgerufene Trübung kann mittels ebenso behandelter Vergleichslösungen von bekanntem Chloridgehalt im Colorimeter, im Nephelometer oder in einem anderen Trübungsmesser bestimmt werden.

URBACH¹ hat ein Verfahren zur Bestimmung von Chlorid für den Trübungsmesser von Zeiss (Carl Zeiss, Jena) ausgearbeitet.

b) Maßanalytisches Verfahren. Vorbehandlung. Ohne Einfluß auf die Bestimmung ist die Anwesenheit von Bicarbonat, freier Kohlensäure, Sulfat Phosphat (unter 2 g/Liter $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$), Borax, Mangan und organischen Substanzen (unter 100 mg/Liter) sowie kleine Mengen von Ammoniak.

Nach den Einheitsverfahren wirken Säuren, Alkalien, Eisensalze, Sulfid, Sulfid, freier Schwefelwasserstoff sowie größere Mengen von organischen Substanzen störend.

Sauer reagierende Wässer müssen mit verdünnter Sodalösung gegen Lackmuspapier neutralisiert werden. Bei mehr als 0,25 mg/Liter Mn schüttelt man 100 ccm Wasser mit 0,5 g Magnesiumoxyd² und benutzt das Filtrat. Alkalisch reagierende Wässer müssen mit verdünnter Säure (nicht Salzsäure) gegen Lackmuspapier neutralisiert werden.

Stark eisenhaltige Wässer, die Eisenhydroxyd bereits ausgeschieden haben oder solches nach der Neutralisation ausscheiden, versetzt man zur Entfernung des Eisens mit etwa 1 g chloridfreiem Zinkoxyd, schüttelt durch und filtriert. Das Filtrat ist sofort für die Bestimmung der Chlorionen verwendbar. Das

¹ URBACH: Stufenphotometrische Trinkwasseranalyse. Wien: Emil Haim & Co. 1937.

² Vgl. RITSEMA: Pharmac. Weekbl. 1938, 75, 1017. Ref. Pharmaz. Zentralhalle 1939, 80, 370.

Zinkoxyd wird auf Chloridfreiheit vorher nach Ausschütteln mit destilliertem Wasser untersucht.

Sulfit und Sulfid zerstört man in der Kälte durch tropfenweises Zufügen von $\frac{1}{100}$ N.-Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden Rotfärbung, die durch Zusatz eines Tropfens verdünnter Wasserstoffsuperoxydlösung wieder beseitigt wird. Freier Schwefelwasserstoff wird durch Kochen verjagt.

Organische Substanzen (über 100 mg/Liter) beseitigt man durch Schütteln mit frisch gefälltem, chloridfrei gewaschenem Aluminiumhydroxyd. Zur Bestimmung verwendet man einen Teil der geklärten, nötigenfalls filtrierten Probe. Falls Aluminiumhydroxyd zur Beseitigung der organischen Stoffe nicht ausreicht, kocht man mit Kaliumpermanganat. Das überschüssige Kaliumpermanganat wird durch Zugeben von etwas Alkohol entfärbt. Die ausgeschiedenen Manganverbindungen werden abfiltriert und ausgewaschen. Im Filtrat wird dann Chlorid bestimmt.

Ausführung. 50 ccm, bei Feinbestimmung 100 ccm, der nötigenfalls vorbereiteten Probe werden nach den Einheitsverfahren in einem auf weißer Unterlage stehenden ERLÉNMEYER-Kolben von etwa 200 ccm Inhalt oder in einer weiß glasierten Porzellanschale mit mindestens 1 ccm 10%iger Kaliumchromatlösung versetzt und mit $\frac{1}{50}$ N.-Silbernitratlösung unter Umschwenken bzw. Umrühren titriert, bis ein eben erkennbarer Farbumschlag von gelb nach gelb-braun eingetreten ist.

Zur besseren Erkennung des Farbumschlages versetzt man die austitrierte Probe mit etwas festem Kochsalz, so daß die ursprüngliche rein gelbe Farbe der Flüssigkeit wieder erscheint. Darauf wird die Titration mit einer gleichgroßen Wassermenge wiederholt unter ständigem Vergleich des Farbtons beider Flüssigkeiten, bis eine eben erkennbare Abweichung des Farbtons bestehen bleibt.

Hierbei entspricht beim einfachen Verfahren 1 ccm $\frac{1}{50}$ N.-Silbernitratlösung 14,184 mg/Liter Cl, bei der Feinbestimmung 7,092 mg/Liter Cl.

Ergibt sich beim einfachen Verfahren ein Verbrauch von mehr als 30 ccm $\frac{1}{50}$ N.-Silbernitratlösung und bei der Feinbestimmung von mehr als 50 ccm $\frac{1}{50}$ N.-Silbernitratlösung, entsprechend mehr als 420 mg/Liter Cl bzw. mehr als 350 mg/Liter Cl, so ist die Titration mit einer geringeren Wassermenge und entsprechender Verdünnung zu wiederholen.

Für Meerwassertitration bedient man sich nach HAASE¹ zum Einstellen der Silbernitratlösung eines Normalwassers, das einen genau festgelegten Cl-Wert besitzt (der sich um 19380‰ bewegt). Den Salzgehalt (*S*) erhält man durch Multiplikation des Cl-Wertes und Hinzufügen einer Konstanten nach folgender Formel:

$$S = 0,030 + 1,8050 \text{ Cl.}$$

Nach TILLMANS² dürfte sich in der Abwasseranalyse die komplizierte Bestimmung des Chlorids nach VOLHARD³ erübrigen. Auch saure Abwässer sind einfacher zu neutralisieren und nach MOHR zu titrieren. Hierfür gibt JORDAN⁴ folgende Vorschrift:

100 ccm des filtrierten Abwassers gibt man in einen 200-ccm-Meßkolben und erhält dieses, nach Zugabe von einigen Körnchen krystallisiertem Kaliumpermanganat, auf dem Drahtnetz bei kleiner Flamme 10—15 Minuten in gelindem Sieden. Die Lösung muß violett bleiben, sonst ist noch etwas Kaliumpermanganat hinzuzufügen. Vorsichtig gibt man etwas absoluten Alkohol hinzu

¹ HAASE: Über die Titration des Chlors in stark salzhaltigen Wässern. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1927, 3, 12.

² TILLMANS: Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser, S. 185. Halle a. S.: Wilhelm Knapp 1932.

³ ROTHMUND u. BURGSTALLER: Über die Genauigkeit der Chlorbestimmung nach VOLHARD. Zeitschr. anorg. Chem. 1909, 63, 330.

⁴ JORDAN: Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1932, 8, 24.

und siedet so lange, bis der birnenähnliche Geruch des Aldehydes verschwindet. Nach Abkühlung füllt man mit destilliertem Wasser auf 200 ccm auf, filtriert durch ein Faltenfilter nach Verwerfung der ersten 20 ccm in einen Meßzylinder von 100 ccm ab (= 50 ccm ursprüngliches Abwasser). Man neutralisiert gegen Lackmuspapier mit Natronlauge oder Salpetersäure.

c) Gewichtsanalytisches Verfahren. Bei größeren Chloridmengen, z. B. in Solquellen, Abwässern von Salinen, Kalifabriken, gewerblichen Abwässern usw., kommt die gewichtsanalytische Bestimmung in Betracht. Enthält das (Ab-) Wasser viel organische Stoffe, so dampft man es nach Ansäuern mit Salpetersäure zur Trockne ein. Um Verluste an Chlorid zu vermeiden, hat das Eindampfen unter Zusatz von so viel reinem Natriumcarbonat zu erfolgen, daß das Wasser deutlich alkalisch reagiert. Darauf wird verascht und in dem wäßrigen Auszug das Chlorion bestimmt. In einigen Fällen macht sich die Trennung von Chlorid und Cyanid notwendig, z. B. in Abflüssen von Gewinnungsanlagen für Kokereinebenprodukte, von Gaswerken usw.

Angabe der Ergebnisse. Es werden auf ganze Milligramm abgerundete Zahlen angegeben.

Beispiel: Chlorid (Cl): 47 mg/Liter. Bei Millivalangabe entspricht 1 Millival Cl-Ion 35,46 mg.

32. Jodid.

Zu der Untersuchung der Lebensmittel und der Mineralwässer¹ auf Jod ist die Bestimmung des Jodgehaltes der Luft und des Wassers hinzugekommen.

Untersuchungen des Trinkwassers haben unter anderem in der Schweiz von FELLEBERG², in Südbayern BLEYER³, in Sachsen HAUPT und STEFFENS⁴, in Hamburg SCHRÖDER⁵ und in Ostpreußen MATTHES und WALLRABE⁶ ausgeführt. In diesen Arbeiten ist der Jodgehalt nach dem von FELLEBERG'schen Verfahren bestimmt worden. Es gibt neben diesem noch weitere Verfahren zur Bestimmung des Jodgehaltes. (Siehe S. 92 und 119.)

Quantitative Bestimmung nach von FELLEBERG. Nach URBACH⁷ dampft man in einem Jenaer Glaskolben 2—5 Liter Wasser (je nach dem Jodgehalt mehr oder weniger) unter Zusatz von Phenolphthalein und gesättigter Kaliumcarbonatlösung (*R. Nr. 43*) bis zur schwachen alkalischen Reaktion auf ein kleines Volumen ein, filtriert und dampft unter Zugabe von einigen Tropfen Kaliumcarbonatlösung (auf 3—5 Liter 6—7 Tropfen) bis zur Trockne ein. Dann erhitzt man vorsichtig unter Vermeidung von Rotglut.

Der Rückstand wird mit einigen Kubikzentimeter 80—90%igem Alkohol unter Verreibung behandelt und die Lösung in eine Platinschale übergeführt. Wenn genügend Kaliumcarbonat zugesetzt wurde, ist der Rückstand etwas schmierig. Er wird noch einige Male mit 94—95%igem Alkohol extrahiert. Der Auszug wird mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt, unter Zusatz von 2—3 Tropfen Kaliumcarbonatlösung eingedampft und unter Zusatz von Alkali geglüht.

¹ GRÜNHUT: Untersuchung von Mineralwasser. In KÖNIG: Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel, Bd. 3, III. Berlin: Julius Springer 1918.

² VON FELLEBERG: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchungen und Hygiene. Biochem. Zeitschr. 1923, 139, 391; 1924, 152, 116.

³ BLEYER: Biochem. Zeitschr. 1926, 170, 265.

⁴ STEFFENS: Zur Methodik der Jodbestimmung im Trinkwasser. Vom Wasser 1927, 1, 38.

⁵ SCHRÖDER: Untersuchungen über den Jodgehalt in Trinkwässern des Hamburger Staatsgebietes. Arch. Hygiene 1928, 100, 48.

⁶ MATTHES u. WALLRABE: Die Zusammensetzung ostpreußischer Wässer, mit besonderer Berücksichtigung des Jod- und Alkaligehaltes. Schr. physik.-ökonom. Ges. Königsberg 1927, 66, Heft 2.

⁷ URBACH: Stufenphotometrische Trinkwasseranalyse. Wien: Haim 1937.

Der zweite Glührückstand wird genau wie der erste extrahiert und ohne Alkalizusatz eingedampft. Der so erhaltene kleine Rückstand wird nochmals ausgeglüht, mit 0,3 ccm Wasser versetzt und in ein Jodausschüttelungsröhrchen von 80 mm Höhe und 5 mm Durchmesser gegeben ¹

SCHRÖDER ² verwendet ähnliche Glasröhrchen, auf denen eine Glaskugel von 5 ccm Inhalt mit eingeschlifftem Glasstopfen angebracht ist (kleiner Scheidetrichter).

Zu der wäßrigen Lösung gibt man 0,01 ccm Chloroform, bei größeren Mengen Jod bis zu 0,06 ccm, und einen Tropfen Nitritschwefelsäure (*R. Nr. 72*). Man schüttelt oftmals um, zentrifugiert und colorimetriert. Mit Hilfe von Mikropipetten werden die Jodstandardlösungen (*R. Nr. 42a*) auf das gleiche Volumen gebracht und mit gleichen Mengen Chloroform und Nitritschwefelsäure (*R. Nr. 72*) versetzt. Den Farbvergleich führt man mit einer Lupe aus.

STRAUB ³ stellt fest, daß bei dem Verfahren nach VON FELLEBERG kein unlösliches Calciumjodid entsteht. Nach WINKLER ⁴ kann man das Jod nach Überführung in Jodat titrimetrisch bestimmen (am besten unter Verwendung des ersten Alkoholauszuges S. 91).

SKOPINZEW und MICHALOWSKAJA ⁵ sowie ANDREW ⁶ haben besondere Methoden zur Bestimmung des Jodes in Wässern ausgearbeitet.

33. Fluorid.

Dem Vorkommen von Fluor wird jetzt eine besondere Beachtung gewidmet.

Namentlich in den Vereinigten Staaten von Amerika hat die Fluorfrage und die dadurch hervorgerufene Fluorose (s. S. 308) Bedeutung erlangt. Der Fluorgehalt ist dort auf das häufige Vorkommen von fluorhaltigen Mineralien zurückzuführen. Doch auch in anderen Ländern beginnt man die Wässer planmäßig auf den Gehalt an Fluorid zu untersuchen.

Qualitativer Nachweis.

Fast alle Verfahren beruhen darauf, daß das Fluor dazu neigt, mit verschiedenen Metallen, z. B. Eisen, Aluminium, Titan, Zirkon, komplexe Salze zu bilden. Es vermag Lösungen gefärbter Verbindungen dieser Metalle ganz oder teilweise zu entfärben.

Quantitative Bestimmung.

GAD und NAUMANN ⁷ haben die wichtigsten colorimetrischen Fluorbestimmungen nach der amerikanischen Literatur angegeben. Am zweckmäßigsten erscheint das unten angegebene Verfahren, über das GAD an anderer Stelle ⁸ ein Eigenreferat gibt. Der Zirkon-Alizarinfarbblock wird nach dieser neuen Vorschrift erst in dem zu prüfenden Wasser entwickelt. (Siehe auch S. 199.)

Unter jedesmaligem Umschwenken gibt man zu 100 ccm des zu untersuchenden Wassers 12 ccm einer sauren Zirkonnitratlösung (1,7 ccm 0,87%ige Zirkonnitratlösung werden mit 50 ccm N.-Schwefelsäure und 50 ccm N.-Salzsäure gemischt). Hierauf gibt man 1 ccm einer 0,033%igen Lösung von alizarinsulfosaurem Natrium hinzu.

¹ Durch Wägen stellt man fest, wieviel in der Schale verblieben ist.

² Siehe Fußnote 5, S. 91.

³ STRAUB: Über die Bestimmung des Jodions in hartem Trinkwasser. *Zeitschr. analyt. Chem.* 1934, 97, 259.

⁴ Siehe Fußnote 2, S. 116.

⁵ SKOPINZEW u. MICHALOWSKAJA: Das Jod im Wasser des weißen Meeres. *Int. Rev. Hydrobiol. u. Hydrographie* 1937, 34, 488—498. *Ref. Wasser u. Abwasser* 1937, 35, 362.

⁶ ANDREW: Die Bestimmung von kleinen Mengen Jod im Boden und Wasser. *Analyst* 1930, 55, 269—275. — *C.* 1930, 101, II, 121. *Ref. Wasser u. Abwasser* 1930, 28, 10.

⁷ GAD u. NAUMANN: Die colorimetrische Bestimmung des Fluors im Wasser. *Gas- u. Wasserfach* 1938, 81, 183.

⁸ GAD: *Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene* 1938, 14, 130.

Ebenso behandelt man Vergleichslösungen, die man sich durch Verdünnung einer Standardlösung (*R. Nr. 37*) herstellt. Nach 4stündigem Stehen oder nach dem Stehen über Nacht bei Zimmertemperatur kann man dann colorimetrieren.

Da bei kleinen Fluormengen schon Mengen von 0,5 mg/Liter Aluminium stören, kann man durch Wasserdampfdestillation nach der Umwandlung des Fluors in Kieselfluorwasserstoffsäure bei 137—140°C alle Störungen ausschalten.

In einen 250 ccm fassenden Destillationskolben wird zu 150 ccm des zu untersuchenden Wassers tropfenweise so viel 10%ige Sodalösung zugesetzt, bis rotes Lackmuspapier durch einen herausgenommenen Tropfen gebläut wird. Nach Zugabe von einigen Glasperlen wird abdestilliert, bis 50 ccm im Kolben verbleiben. Das Destillat wird verworfen. Sobald der Kolben abgekühlt ist, gibt man 0,2 g Kieselsäurepulver (chemisch rein) hinzu und läßt unter Umschütteln und Kühlen mit fließendem Wasser 12 ccm konzentrierte Schwefelsäure zutropfen. Man destilliert vorsichtig so viel ab, bis die Temperatur auf 135°C steigt. Unter Verkleinerung der Flamme unter dem Destillationskolben wird ein kräftiger Dampfstrom durchgeleitet. Die Temperatur des Kolbeninhaltes soll auf 137—140°C gehalten werden. Sind 150 ccm überdestilliert, so ist die Destillation beendet. Mit 100 ccm wird dann die colorimetrische Fluorbestimmung ausgeführt.

34. Gesamtschwefel.

Gleich nach der Entnahme werden zu 250 ccm Wasser oder Abwasser 3 ccm 10%ige Natronlauge gegeben. Von dem sich bildenden Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat zusammen mit dem Waschwasser zu 500 ccm aufgefüllt = Lösung Y, in ihr wird der Gesamtschwefel und der Sulfatschwefel bestimmt (vgl. S. 101). Im Filtrerrückstand wird bei Abwässern der Schwefel nach besonderer, für Schlamm ausgearbeiteter Methode (vgl. S. 178) ermittelt.

200 ccm Lösung Y (= 100 ccm Abwasser) werden in einer Glasstopfenflasche mit 70 ccm gesättigtem Bromwasser und 30 ccm 10%iger Natronlauge unter öfterem Umschütteln 1—2 Tage stehen gelassen. Das Brom oxydiert das etwa anwesende gelöste Sulfid sowie Sulfit, Thiosulfat, Sulfocyanat, Mercaptan und den Schwefel aus tierischem und pflanzlichem gelösten Eiweiß sowie seine Abbauprodukte in alkalischer Lösung schon in der Kälte zu Alkalisulfaten. Nach 2 Tagen wird der Bromüberschuß durch Einträufeln einer Lösung von Natriumnitrit entfernt, mit Salzsäure angesäuert, eventuell filtriert und durch Fällung mit Bariumchlorid in der Hitze der gesamte, nun in Sulfatform vorhandene Schwefel als Bariumsulfat (vgl. S. 102) bestimmt. Aus dem Bariumsulfat wird der Gesamtschwefel errechnet.

35. Organisch gebundener Schwefel.

a) **Analytische Bestimmung.** Nach KORN und KAMMANN¹ muß zunächst der anorganische Schwefel entfernt werden. Zu diesem Zweck werden 100 ccm des zu untersuchenden Wassers mit etwa 30 ccm 1,5%igem Barytwasser und 5 ccm Bariumchloridlösung (1:9) versetzt und das Gemisch so lange auf etwa 50°C erwärmt, bis sich ein flockiger Niederschlag bildet, über dem eine klare, wasserhelle Flüssigkeit steht. Man prüft nun durch Zusatz eines neuen Tropfens, ob in der klaren Flüssigkeit noch eine weitere Fällung entsteht. Ist dies nicht der Fall, so wird von dem Bariumniederschlag abfiltriert und das klare, von Sulfat befreite Wasser zunächst auf freier Flamme bis auf 10 ccm, dann auf dem Wasserbade ganz zur Trockne eingedampft. Den Abdampf-

¹ KORN u. KAMMANN: Der Hamburger Test auf Fäulnisfähigkeit. *Gesundh.-Ing.* 1907, 30, 165.

rückstand löst man in wenig warmem destilliertem Wasser, filtriert die Lösung durch ein kleines Filter in ein Reagensglas und prüft das Filtrat wie oben nochmals auf Sulfat. Ist es sulfatfrei, so wird es in einem Porzellanschälchen auf dem Wasserbade und im Trockenschrank bis zur völligen Trockenheit verdunstet. Der Trockenrückstand wird quantitativ in ein Reagensgläschen hinübergebracht und hierin mit einem erbsengroßen Stückchen in Äther gewaschenen Kaliummetalls erhitzt. Die Reaktion tritt unter lebhaftem Glühen ein. Man erhitzt nun kurze Zeit stärker bis zur Rotglut des Gläschens und taucht es noch heiß in ein Porzellanschälchen, welches etwa 20 ccm destilliertes Wasser enthält. Das Gläschen zerspringt und teilt seinen Inhalt quantitativ dem Wasser mit. Bei Anwesenheit von organischem Schwefel hat sich Kaliumsulfid gebildet. Man filtriert von der Kohle und den Glassplittern ab und prüft auf Schwefelwasserstoff mittels CAROSCHEN Reagenzes (*R. Nr. 24*).

Tritt Blaufärbung ein, so war organischer Schwefel vorhanden, und das Wasser ist fäulnisfähig. Dies gilt für biologisch gereinigte, normal zusammengesetzte städtische Abwässer.

Diese Methode hat sich wegen ihrer zu großen Schärfe nicht allgemein eingebürgert. Es kann unter Umständen organischer Schwefel nachgewiesen werden, wo in der Praxis Fäulnisfähigkeit nicht mehr besteht.

Statt den Trockenrückstand mit Kalium in einem Reagensglas zu erhitzen, kann man auch nach SIELSCH und SANDKA¹ den Trockenrückstand in einem weiten, schwer schmelzbaren, mit zweifacher Luftzufuhr versehenen Glasrohr in einem Verbrennungsofen bei Rotglut im Luftstrom verbrennen. Die schwefeligsäurehaltigen Gase werden durch eine Wasserstoffsulfoxidylösung geleitet und die gebildete Schwefelsäure titrimetrisch oder gewichtsanalytisch bestimmt.

b) Bestimmung durch Berechnung. Sind die drei Bestimmungen sulfidischer Schwefel (maßanalytisch, vgl. S. 96), Gesamtschwefel (vgl. S. 93) und Sulfatschwefel (gewichtsanalytisch, vgl. S. 101) ausgeführt, so ergibt sich aus des Differenz Gesamtschwefel und der Summe des sulfidischen Schwefels und der Sulfatschwefels der organisch gebundene Schwefel.

Biologisch gut gereinigtes Abwasser darf Schwefel nur in der Form gelösten Sulfates enthalten.

36. Schwefelwasserstoff und Sulfid.

In manchen reinen, meist eisen- oder manganhaltigen Grundwässern ist der Schwefelwasserstoff auf natürliche Ursachen, auf die Zersetzung von Sulfiden zurückzuführen. (Über die Bestimmung von Sulfid siehe S. 96 β und 199.)

Schwefelwasserstoff kann auch durch Reduktion von Sulfat gebildet werden. Meist ist der Schwefelwasserstoff aber auf Fäulnis von schwefelhaltigen organischen Stoffen zurückzuführen. Im engen Zusammenhang mit der Prüfung auf Schwefelwasserstoff steht die Ermittlung der Fäulnisfähigkeit (vgl. S. 97), wie sie bei der Untersuchung von Abwasserkläranlagen im besonderen der biologischen Reinigungsanlagen erforderlich ist.

Qualitativer Nachweis.

Ein sofortiger Geruch zeigt freien Schwefelwasserstoff an. Wird der Geruch erst nach dem Ansäuern bemerkbar, so ist der Schwefelwasserstoff gebunden. Nach Zusatz von Cadmiumcarbonat verschwindet der Geruch.

Mit Bleipapier oder Bleiacetatlösung tritt bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff eine Braunfärbung auf. Mit p-Aminodimethylanilin und Eisen-

¹ SIELSCH u. SANDKA: Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen durch Verbrennung im Luftstrom. Zeitschr. angew. Chem. 1932, 45, 130—132.

chloridlösung tritt je nach dem Gehalt eine Grün- bis Blaufärbung auf (CAROScher Nachweis). Die Reaktion versagt bei Anwesenheit größerer Mengen von Nitrit.

Quantitative Bestimmung.

a) Colorimetrische Verfahren.

α) Mit Bleiacetat. Nach den Einheitsverfahren füllt man eine Glasstöpselflasche mit genau bekanntem Inhalt (200—300 ccm) nach längerem Durchleiten mit dem Untersuchungswasser vollständig. Siehe S. 5, 6 und 11.

Sind mehr als 1 mg/Liter Eisen vorhanden, so sind mit Hilfe einer Pipette mit langem Auslaufrohr auf den Boden der Flasche 5 ccm Seignettesalzlösung (*R. Nr. 84*) zu bringen.

In gleicher Weise setzt man 5 ccm der alkalischen Bleilösung (*R. Nr. 19*) zu, verschließt, schüttelt um und füllt in ein Becherglas um. In ein zweites Becherglas bringt man so viel destilliertes Wasser, wie Untersuchungswasser angewandt wurde, versetzt mit 5 ccm alkalischer Bleilösung und fügt aus einer Bürette Schwefelwasserstoff-Standardlösung (*R. Nr. 81*) bis zur Farbgleichheit hinzu. Bei längerem Stehen verblaßt die Farbe.

Bei gefärbten Wässern benutzt man als Vergleichslösung statt des destillierten Wassers eine entsprechende Menge des Untersuchungswassers, nach vorheriger Entfernung des Schwefelwasserstoffs durch Luftdurchblasen oder Schütteln.

Bei der Berechnung des Ergebnisses auf 1 Liter ist der Reagenzienzusatz zu berücksichtigen.

1 ccm verbrauchter Schwefelwasserstofflösung entspricht 0,1419 mg H_2S .

VIEHL¹ gibt für Abwasser, Flußwasser und belebten Schlamm folgendes Verfahren an.

100 ccm Wasser säuert man in einem 200 ccm fassenden ERLLENMEYER-Kolben mit 5 ccm 2 N.-Schwefelsäure an. Den Kolben bedeckt man mit einer Verschlusskappe². In die Kappe legt man vorher ein Filter mit Gewebeeinlage (Fa. Schleicher & Schüll, Nr. 286), das mit Bleiacetat getränkt ist und zum Abdichten einen Gummiring (der Gummi darf für sich keinen Schwefelwasserstoff abgeben). Die schwefelsaure Lösung wird 10 Minuten lang in schwachem Sieden gehalten, dann vergleicht man die Braunfärbung des getrockneten Filters mit Farbtönen, die in gleicher Weise mit Wässern von bekanntem H_2S -Gehalt erzielt wurden.

β) Mit Phosphorwolframsäure (*R. Nr. 78*) nach LAPIN und HEIN³. Dieses Verfahren ist für Abwässer nicht anwendbar, weil Harnsäure, Allofan, Tyrosin u. a. ebenfalls mit dem Reagens Blaufärbung geben. Zu 100 ccm Wasser werden 5 ccm Phosphorwolframreagens (*R. Nr. 78*) und nach dem Umschütteln sofort 3,5 ccm 4 N.-Natriumhydroxydlösung zugesetzt. (Oft erscheint nach Zugabe der Natriumhydroxydlösung eine vorübergehende Trübung. Verschwindet diese Trübung nicht, so gibt man noch 1—2 ccm Phosphorwolframreagens hinzu.) Nach 3 Minuten vergleicht man die Blaufärbung mit den gleichzeitig hergestellten Vergleichslösungen. Der Vergleich kann auch mit einer auf Papier angefertigten Farbtafel bei der Probeentnahme ausgeführt werden.

γ) Mit CAROSchem Reagens nach vorheriger Destillation. Man kann bei Abwässern eine colorimetrische Bestimmung, ähnlich wie von JORDAN⁴ angegeben, (vgl. unter b β) ausführen. Man destilliert in 100 ccm 0,6%iger Zinkacetatlösung und füllt auf 1 Liter auf und colorimetriert mit Vergleichslösungen, die 0,1—0,35 mg H_2S in 100 ccm ausgekochtem destilliertem Wasser enthalten, unter Zugabe von 10 ccm p-Aminodimethylanilin (*R. Nr. 6*) und 2 ccm 0,3%iger

¹ VIEHL: Ein Verfahren zur Bestimmung von Sulfidschwefel, vor allem im Abwasser. Chem.-Ztg. 1934, 58, 1041.

² Fa. Hegershoff, Leipzig C 1.

³ LAPIN u. HEIN: Eine colorimetrische Bestimmung des Schwefelwasserstoffs im Wasser mittels Phosphorwolframsäure. Zeitschr. Hygiene 1933, 114, 605.

⁴ JORDAN: Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1932, 8, 61.

Eisenchloridlösung. Wasser mit einem Gehalt von über 3,5 mg/Liter H_2S sind entsprechend mit ausgekochtem destilliertem Wasser zu verdünnen.

δ) **Mit Antimontartrat.** Man setzt dem Abwasser Antimon-Kaliumtartrat zu und vergleicht die entsprechende Gelbfärbung mit Standardlösungen, die Kaliumdichromat in steigenden Mengen enthalten. Nach JOHNSON setzt man noch Gelatine als Schutzkolloid zu, um die Bildung eines Niederschlages zu verhindern.

b) Maßanalytische Verfahren.

α) **Ohne vorherige Destillation.** Nach den Einheitsverfahren ist eine Glasstöpselflasche genau bekannten Inhaltes (200—300 ccm) bei wenig verunreinigtem Wasser nach längerem Durchleiten und bei Abwasser mit dem durch Absetzenlassen geklärten oder durch einen Wattebausch schnell filtrierten Abwasser vollständig zu füllen und mit 10 ccm Cadmiumacetatlösung (*R. Nr. 23*) zu versetzen. Nach mindestens 12stündigem Stehen ist der Niederschlag durch Asbest-GOOCH-Tiegel zu filtrieren.

Der Asbest wird mit dem gelben Niederschlag von Cadmiumsulfid einschließlich des Tiegels in einem Becherglas mit 50 ccm $\frac{1}{100}$ N.-Jodlösung und 10 ccm 25%ige Salzsäure übergossen. Nach 15—20 Minuten langem Stehen wird unter Zusatz von 1 ccm 1%iger Stärkelösung mit $\frac{1}{100}$ N.-Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert. Ergibt sich hierbei ein Verbrauch an Jodlösung von weniger als 3 ccm, so ist die Bestimmung des Schwefelwasserstoffes nach der Bleiacetatmethode [wie unter a) angegeben] vorzunehmen. Bei sehr hohem Schwefelwasserstoffgehalt nimmt man $\frac{1}{10}$ N.-Thiosulfatlösung.

Bei Berechnung des Ergebnisses auf 1 Liter ist die angewandte Wassermenge abzüglich der 10 ccm Cadmiumacetatlösung zu berücksichtigen.

β) **Nach vorheriger Destillation.** JORDAN² gibt bei der Untersuchung von Abwasserproben bei der Entnahme einige Natriumhydroxydtabletten hinzu und bestimmt (wie untenstehend) den Gesamtschwefelwasserstoffgehalt. Aus einer zweiten Probe ohne Zusatz von Natriumhydroxyd treibt er durch halbstündiges Einblasen von Luft den freien Schwefelwasserstoff aus und bestimmt den gebundenen Schwefelwasserstoff. Die Differenz aus der 1. und 2. Bestimmung gibt den vorhandenen freien Schwefelwasserstoff an. 100 ccm oder mehr Abwasser werden in einen Destillationskolben gegeben, der mit einem Kühler verbunden ist. Als Vorlage dient eine Lösung von 15 ccm Eisessig und 20 ccm Cadmiumacetatlösung (*R. Nr. 23*).

Zunächst wird 10 Minuten lang Kohlensäure aus einem KIPPSchen Apparat langsam durchgeleitet, dann gibt man vorsichtig 50 ccm 25%ige Salzsäure in den Kolben und erhitzt mit kleiner Flamme bis zum gelinden Sieden. Erst dann hört man mit dem Erhitzen auf und leitet nochmals 10 Minuten lang Kohlensäure durch das Gerät. Je nach der Menge des Cadmiumsulfidniederschlages in der Vorlage gibt man 20 oder mehr ccm $\frac{1}{100}$ N.-Jodlösung, fügt 10—20 ccm verdünnte Salzsäure hinzu und titriert nach 20 Minuten das überschüssige Jod zurück. Siehe ferner S. 199.

Angabe der Ergebnisse. 1 ccm verbrauchte Jodlösung entspricht 0,16 mg Schwefel oder 0,17 mg Schwefelwasserstoff. Es werden auf Zehntel Milligramm abgerundete Zahlen angegeben.

Beispiele. Freier Schwefelwasserstoff (H_2S): 0,6 mg/Liter. Sulfidischer Schwefel (S): 1,3 mg/Liter.

Bei Millimolangabe entspricht 1 Millimol Schwefelwasserstoff 34,09 mg.

¹ JOHNSON: A comparison of two methods for determination of hydrogen sulphide in sewage. (Vergleichende Untersuchungen über zwei Verfahren der Bestimmungen von Schwefelwasserstoff in Abwasser.) Sewage Works Journ. 1931, 3, 205—209.

² Siehe Fußnote 4, S. 95.

37. Fäulnisfähigkeit und relative Haltbarkeit.

a) Fäulnisfähigkeit.

Wie bereits auf S. 94 ausgeführt, gibt die Prüfung auf Fäulnisfähigkeit Aufschluß über den Reinheitsgrad eines geklärten Abwassers und über die Schädlichkeit einer Abwassereinleitung in einen Vorfluter¹. Die Fäulnisfähigkeit des Abwassers beruht auf seinem Gehalt an schwefelhaltigen organischen Verbindungen (siehe Bestimmung des Gesamtschwefels und des organischen Schwefels). Die Bestimmung der Fäulnisfähigkeit erfolgt in zwei Richtungen. Die erste führt den Nachweis auf fäulnisfähige Eiweißstoffe und deren Spaltungsprodukte, indem sie den organisch gebundenen Schwefel feststellt (s. S. 93). Die zweite Richtung verwendet als Beweis für auftretende Fäulnis die Bildung von Schwefelwasserstoff, der durch Geruch und verschiedene Reaktionen festzustellen ist. (Bestimmung der Zersetzlichkeit vgl. S. 200.)

Nach MEINCK² bleibt die Schwefelwasserstoffentwicklung aus: 1. bei stark saurer (p_H -Wert unter 6) oder stark alkalischer (p_H -Wert über 8,5) Reaktion, und 2. wenn Stoffe enthalten sind, die eine Schwefelwasserstoffentwicklung zurückhalten, z. B. ein reichlicher Gehalt an Nitrat. Zucker- und Stärkefabrikabwässer bilden Milchsäure, die den Faulvorgang ausschließen. Diesen Wässern gibt man zweckmäßig etwas Natriumcarbonat oder -bicarbonat zu. Bei Spinnstoffabriken können auch nichtfäulnisfähige Abwässer Schwefelwasserstoff enthalten. Abwässer mit sehr vielen ungelösten Bestandteilen müssen im unfiltrierten und filtrierten oder abgesetzten Zustand auf ihre Fäulnisfähigkeit geprüft werden. Konzentrierte Abwässer werden vorher verdünnt und bei starker Verdünnung ist mit etwas faulem Abwasser anzupfropfen. Bei gechlorten Abwässern ist freies Chlor durch Thiosulfat abzubinden. Sie sind, ebenso wie auch durch Erhitzen desinfizierte Wässer, zu impfen. Alle Abwässer sind vorher zu neutralisieren. Eine Impfung muß außerdem bei sauren und alkalischen Abwässern nach vorhergegangener Neutralisation erfolgen.

a) Nachweis durch Geruch und Bleiacetat. Die zu untersuchende (Ab-) Wasserprobe wird in eine Flasche von etwa 100—200 ccm Inhalt gefüllt, so daß nur der Hals und der oberste Teil der Wölbung der Flasche vom Wasser frei bleibt. Ein Streifen Bleipapier wird zwischen Kork und Flaschenhals geklemmt und die verschlossene Flasche an einem warmen Orte (am besten im Brutschrank bei 20—22°) aufbewahrt. Man überzeugt sich von Zeit zu Zeit durch Besichtigung des Papiers und durch die Geruchsprobe, ob Fäulnis (H_2S -Bildung) aufgetreten ist. Man kann die Probe auch in der Weise ausführen, daß man mit einer Pipette 10—20 ccm herausnimmt, diese erwärmt und mit alkalischer Bleilösung (*R. Nr. 19*) oder CAROSchem Reagens (*R. Nr. 24*) prüft. Man pflegt die Proben 6 bis 10 Tage lang zu beobachten. Das Auftreten von Schwefelwasserstoff sowie Schwefeleisen ist zur Zeit die sicherste Prüfung auf Fäulnisfähigkeit.

Nach MEINCK³ wird eine mit Untersuchungswasser gefüllte Literflasche mit einem durchbohrten Korkstopfen verschlossen, in dem ein Glasröhrchen bis dicht unter das untere Ende des Stopfens eingeführt ist. In das Glasröhrchen wird ein 3,5 mm breiter Streifen Bleiacetatpapier eingehängt. Es wird ein größerer oder kleinerer Teil des Streifens geschwärzt, je nach der Stärke der durch die Fäulnis bedingten Schwefelwasserstoffentwicklung. Der Streifen

¹ Vgl. STERP: Häusliche und städtische Abwässer. Handbuch der Lebensmittelchemie. Bd. VIII/1, S. 261. Berlin: Julius Springer 1939.

² MEINCK: Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1932, 8, 33. Vgl. auch STERP wie vor.

³ MEINCK: Bildliche Wiedergabe des Fäulnisvorganges bei zersetzungsfähigen Abwässern. Gesundh.-Ing. 1936, 59, 400.

wird täglich erneuert, um das Fortschreiten der Fäulnis verfolgen zu können. Nach ungefähr 10 Tagen legt man die Streifen nebeneinander und erkennt in der unterschiedlichen Länge der Schwärzung den Fäulnisverlauf, der durch eine Schaulinie in einem Koordinatensystem deutlich aufgezeichnet werden kann.

β) Methylenblauprobe. Nach SPITTA und WELDERT¹ gibt man in eine 50-ccm-Glasstopfenflasche 0,3 ccm einer 0,05%igen Methylenblaulösung füllt mit dem filtrierten oder unfiltrierten Untersuchungswasser so auf, daß beim Umschütteln keine Gasblase entsteht. Tritt innerhalb weniger Stunden unter Lichtabschluß bei 37° C im Brutschrank Entfärbung ein, so ist das Abwasser fäulnisfähig. Man beobachtet meist nach 1 und nach 6 Stunden.

Man kann die Prüfung auch so ausführen, daß man fallende Mengen des zu untersuchenden Abwassers (10, 8, 5, 4, 3, 2, 1, 0,5 ccm) in sterile Reagensröhrchen füllt. Bei Mengen unter 10 ccm füllt man mit sterilisiertem Leitungswasser auf 10 ccm auf, fügt 3 Tropfen einer Methylenblaulösung (Methylenblau medicinale 1,0, Alkohol abs. 20, Aqu. dest. 29) mit sterilem Wasser auf das 120fache verdünnt hinzu und überschichtet mit flüssigem Paraffin. Die Röhrchen kommen dann auf 24 Stunden in den Brutschrank bei 37°. Als Maß des Reduktionsvermögens gilt die geringste Menge Abwasser, die nach 24 Stunden das Methylenblau noch entfärbt hat.

Bei trüben Wässern kann leicht eine Adsorption des Farbstoffes, z. B. durch suspendierten Ton, eintreten. In den Wässern müssen noch biologische Vorgänge stattfinden. Die Prüfung ist erst nach Neutralisation anzustellen² (vgl. S. 97). Sie wird auch Bestimmung der Haltbarkeit (vgl. S. 200) genannt.

Nach REMY³ wird Dichlorphenolindolphenol bei gleicher Konzentration der Farblösung leichter durch schwefelhaltige Verbindungen reduziert als Methylenblau. REMY empfiehlt es daher für Wasserproben, besonders für Abwasserproben, da es mit größerer Sicherheit auf fäulnisfähige schwefelhaltige Verbindungen, die Schwefelwasserstoff zu bilden vermögen, reagiert als Methylenblau.

Für die Untersuchungen von Oberflächenwässern kann die Probe mit Vorteil benutzt werden, besonders in abgesetztem oder filtriertem Wasser, da sie Rückschlüsse auf die Menge der zersetzlichen Stoffe liefert, wenn die Beobachtungszeit eine längere ist.

γ) Indirekte Methode nach DUNBAR und THUMM⁴. Nach DUNBAR und THUMM faulen erfahrungsgemäß Wässer nicht mehr nach, wenn ihre Oxydierbarkeit mittels Kaliumpermanganat (vgl. Methoden auf S. 80 u. S. 81), verglichen mit der des Rohwassers, um 60—65% oder mehr herabgesetzt worden ist.

b) Relative Haltbarkeit.

Die amerikanische Standardmethode⁵ benutzt die Methylenblauprobe zur Bestimmung der relativen Haltbarkeit. Sie dient nach NOLTE⁶ nicht zur Ermittlung des Reinheitsgrades unbehandelte Abwässer, sondern ist beschränkt auf sauerstoffhaltige Abflüsse biologischer Reinigungsanlagen (Tropfkörper und Belebtschlammanlagen). Es wird die Zeitdauer bis zur Entfärbung gemessen, die bedingt ist durch den Gehalt an gelöstem Sauerstoff, Nitrit und Nitrat. Zu dem Inhalt einer kleinen Sauerstoffflasche von etwa 150 ccm gibt man 0,4 ccm

¹ OHLMÜLLER u. SPITTA: Untersuchung und Beurteilung des Wassers und Abwassers, S. 56. Berlin: Julius Springer 1931. ² Wie Fußnote 6, jedoch dort S. 451.

³ REMY: Über die Verwendung des Dichlorphenolindolphenols als besonders feinen Indicator zum Nachweis der Fäulnisfähigkeit von Abwässern. Arch. Hygiene 1937, 119, 141—144.

⁴ DUNBAR u. THUMM: Beitrag zum derzeitigen Stande der Abwasserreinigungsfrage, S. 18. München 1902.

⁵ Standard Methods of water analysis. Amer. Journ. publ. Health Assoc. New York 1925.

⁶ SPLITTGERBER u. NOLTE: Untersuchung des Wassers. In ABDERHALDEN: Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, S. 522. Berlin: Urban & Schwarzenberg 1931.

einer 0,05%igen Methylenblaulösung mit einer Pipette auf den Boden der Flasche. Die Flasche wird bei genau 20° aufbewahrt und zweimal täglich auf Entfärbung beobachtet.

Die relative Haltbarkeit in Prozenten wird aus folgender Gleichung berechnet:

$$S = 100 \cdot (1 - 0,794) \cdot t.$$

S = relative Haltbarkeit in Prozenten.

t = die bei 20° C ermittelte Zeitdauer bis zur Entfärbung in Tagen.

38. Bestimmung des Sulfates.

Das Vorkommen von Sulfat in Trink- und Brauchwässern ist auf die geologische Beschaffenheit des durchflossenen Erdbodens zurückzuführen. Im Wasser ist Sulfat fast immer in Form von Calciumsulfat (Gips) vorhanden. Die Bestimmung des Sulfates ist nicht allein bei Trink- und Brauchwässern erforderlich, sondern auch bei einer Reihe von gewerblichen Abwässern, z. B. bei Grubenwässern, Beizereiabwässern, Kaliabwässern sowie bei Vorflutern, in die diese Abwässer eingeleitet werden, besonders da sich in diesen durch Reduktionsvorgänge Schwefelwasserstoff bilden kann. Die Bestimmung des Sulfatschwefels bei fäulnisfähigen Abwässern ist notwendig zur Errechnung des organischen Schwefels (vgl. S. 93).

Qualitativer Nachweis.

Man säuert etwas Wasser im Reagensglas oder in einem Colorimeterrohr mit Salzsäure an und fügt 10%ige Bariumchloridlösung hinzu. Ist Sulfat vorhanden, so scheidet sich gelöstes Bariumsulfat aus, welches je nach seiner Menge in Form einer weißen Trübung oder eines Niederschlages erscheint.

Der Zusatz von Salzsäure verhindert die Bildung von Bariumcarbonat, das schwer löslich ist. Bei geringeren Mengen entsteht erst nach längerem Stehen oder bei Erwärmen eine weißliche Trübung.

Quantitative Bestimmung.

Vorprüfung und Vorbereitung der Probe. Störend wirken Eisen-salze und organische Stoffe, beide in größeren Mengen.

Eisen in Mengen von mehr als 1 mg/Liter Fe ist durch Ausfällen mit Ammoniak und Filtrieren zu entfernen.

Organische Stoffe (über 30 mg/Liter) beseitigt man durch Schütteln mit frisch gefälltem Aluminiumhydroxyd (*R. Nr. 4*). Zur Bestimmung verwendet man einen Teil der geklärten, nötigenfalls filtrierte Probe. Falls Aluminiumhydroxyd zur Beseitigung der organischen Stoffe nicht ausreicht, werden sie durch 10 Minuten langes Kochen einer bestimmten Wassermenge mit überschüssigem Kaliumpermanganat zerstört. Das überschüssige Kaliumpermanganat wird durch Zugabe von etwas Alkohol entfärbt. Die ausgeschiedenen Manganverbindungen werden abfiltriert und ausgewaschen. Im Filtrat wird Sulfat bestimmt.

a) **Optische Verfahren.** MOHLER¹ hat für Trinkwasser eine Methode angegeben, die sich für Sulfatbestimmungen bei einer Konzentration von nicht über 30 mg je Liter eignet.

Zu 20 ccm Wasser gibt man 0,5 ccm 10%ige Salzsäure, 5 ccm 10%ige Bariumchloridlösung und 1 ccm 1%ige Gummi-arabicum-Lösung. Durch die Gummilösung soll das Absetzen eines Niederschlages verhindert werden. Die Bestimmung erfolgt mit Hilfe von ebenso behandelten Vergleichslösungen in

¹ MOHLER: Zeitschr. analyt. Chem. 1933, 92, 15.

einem Trübungsmesser (MOHLER verwendet ein DUBOSQ-HELLIGE-Colorimeter mit Nephelometeransatz ¹).

HOFER² beschreibt einen Sulfat-Schnellbestimmer für Sulfatkonzentrationen von 50—60 mg/Liter SO₄ nach dem Verfahren der Trübungsmessung. URBACH³ gibt eine stufenphotometrische Methode zur Bestimmung des Sulfates an, indem er mit Bariumchromat fällt und das überschüssige Chromat durch die violette Farbreaktion mit Diphenylcarbacid quantitativ bestimmt (vgl. S. 144).

b) Maßanalytische Verfahren. α) Palmitatmethode. Eisensalze und organische Stoffe stören nicht. BLACHER⁴ verbindet die Sulfatbestimmung mit der Feststellung der Gesamthärte mit Kaliumpalmitat. Nach ZINK und HOLLAND⁵ sowie KANHÄUSER⁶ liefert die Methode zuverlässige Ergebnisse.

BAHRDT⁷ sowie KEHREN und STOMMEL⁸ gießen das zu untersuchende Wasser durch eine Permutitschicht, fällen das Sulfat mit Barium aus und titrieren den Überschuß an Bariumchlorid mit $\frac{1}{10}$ N.-Kaliumpalmitatlösung zurück.

Nach den Einheitsverfahren werden 100 ccm Wasser mit $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure unter Anwendung von 0,1 ccm 0,1%iger Methylorangefärbung bis zur sauren Reaktion titriert und je nach der etwa zu erwartenden Menge an Sulfationen mit 5—10 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Bariumnitratlösung versetzt (5 ccm Bariumnitratlösung entsprechen 240 mg/Liter SO₄), dann auf 50 ccm eingedampft. Nach dem Abkühlen ist mit $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge unter Anwendung von 1 ccm Phenolphthaleinlösung (*R. Nr. 74*) zu neutralisieren und bis zur bleibenden Rotfärbung mit $\frac{1}{10}$ N.-Kaliumpalmitatlösung (*R. Nr. 47*) zu titrieren.

Bei der Berechnung ist die Gesamthärte und die Menge der zugesetzten Bariumnitratlösung zu berücksichtigen.

Für 100 ccm des Untersuchungswassers wurden verbraucht:

1. bei der Bestimmung der Gesamthärte (vgl. S. 129) *a* ccm
(der Zugabe von *n* ccm Bariumnitratlösung entsprechen *n* ccm)
2. bei Durchführung der vorstehenden Untersuchung an $\frac{1}{10}$ N.-Kaliumpalmitatlösung *s* ccm

Für die Bindung des Sulfations ergibt sich daher ein Verbrauch von (*a* + *n* - *s*) ccm. Bei Anwendung von 100 ccm Wasser entspricht 1 ccm verbrauchter $\frac{1}{10}$ N.-Kaliumpalmitatlösung 48 mg/Liter SO₄.

β) Bariumchromatmethode. Die WILDENSTEINSche Chromatmethode, die bereits von KOMAROWSKI und BRUHNS⁹ empfohlen und modifiziert worden ist, ist von NACHTIGALL und RAEDER¹⁰ so abgeändert worden, daß sie außer für reines Trinkwasser auch für huminhaltiges Wasser und nicht zu sehr verunreinigtes Flußwasser zu gebrauchen ist.

Nach den Einheitsverfahren werden 100 ccm der nötigenfalls vorbehandelten Probe (Vorbereitung der Probe siehe S. 99) in einem Meßkolben

¹ Fa. F. Hellige u. Co., Freiburg i. Br.

² HOFER: Über einen neuartigen Sulfatschnellbestimmer nach dem Verfahren der Trübungsmessung. *Wärme* 1931, 54, 803.

³ URBACH: Stufenphotometrische Trinkwasseranalyse. Wien: Emil Haim & Co. 1937.

⁴ BLACHER: Das Wasser in der Dampf- und Wärmetechnik. Leipzig: Otto Spamer 1925.

⁵ ZINK u. HOLLAND: Sulfatbestimmung mit Kaliumpalmitat. *Z. analyt. Chem.* 1927, 71, 386.

⁶ KANHÄUSER: Die Härtebestimmung in technischen Wässern. *Chem.-Ztg.* 1923, 47, 57.

⁷ BAHRDT: Volumetrische Bestimmung von Sulfaten. *Z. analyt. Chem.* 1927, 71, 109.

⁸ KEHREN u. STOMMEL: Über die volumetrische Bestimmung von Sulfaten im Wasser nach BAHRDT. *Chem.-Ztg.* 1927, 51, 913 u. 934; 1928, 52, 163.

⁹ WINKLER: Trink- und Brauchwasser. In LUNGE-BERL: *Chemisch-technische Untersuchungsmethoden*. Berlin: Julius Springer 1921. — KOMAROWSKI: *Chem.-Ztg.* 1907, 31, 498. — BRUHNS: *Zeitschr. analyt. Chem.* 1906, 45, 573.

¹⁰ NACHTIGALL u. RAEDER: Beitrag zur Frage der volumetrischen Sulfatbestimmung im Wasser nach der Bariumchromatmethode. *Arch. Hyg.* 1928, 100, 31.

von 200 ccm Inhalt mit 20 ccm Bariumchromatlösung (*R. Nr. 17*) und bei Anwesenheit von Nitrit mit 0,5 ccm 5%iger Natriumacidlösung versetzt. Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Stehenlassen, währenddessen man die Probe mehrfach umschwenkt, versetzt man mit 25%igem Ammoniak tropfenweise so lange, bis die gelblich-rote Farbe in grünlich-gelb umschlägt. Nach dem Auffüllen auf 200 ccm, Umschütteln und 5 Minuten langem Stehenlassen filtriert man durch ein feinporiges Papierfilter. Die ersten 20—30 ccm des Filtrates sind zu verwerfen und dann 100 ccm der absolut klaren Flüssigkeit aufzufangen.

Diese 100 ccm sind in einem ERLÉNMEYER-Kolben mit 0,5 g Kaliumjodid und 10 ccm 25%iger Salzsäure zu versetzen. Nach 10 Minuten langem Stehen wird mit $\frac{1}{100}$ N.-Natriumthiosulfatlösung unter Anwendung von 1 ccm 1%iger Stärkelösung als Indicator bis zur Entfärbung titriert.

Die bei größeren Sulfatgehalten verbleibende helle grünliche Färbung der Flüssigkeit rührt von den entstandenen dreiwertigen Chromverbindungen her. Sie ist zu vernachlässigen.

Bei einem Verbrauch an Thiosulfatlösung von mehr als 40 ccm für 100 ccm des Filtrats, d. h. 50 ccm der ursprünglichen Lösung, ist eine neue Probe mit einer geringeren Wassermenge anzusetzen.

Bei Anwendung von 100 ccm Filtrat (= 50 ccm des Untersuchungswassers) entspricht 1 ccm $\frac{1}{100}$ N.-Natriumthiosulfatlösung 6,4 mg/Liter SO_4 .

Von dem Ergebnis sind 5,1 mg/Liter SO_4 abzuziehen.

γ) Benzidinmethode. HAASE¹ hat das RASCHIG'sche Verfahren zur Bestimmung der Schwefelsäure mit Benzidin eingehend nachgeprüft. Nach ihm ist die Bestimmung unterhalb von 30 mg/Liter SO_3 nicht mehr ausführbar. RASCHIG² gibt dagegen eine Arbeitsweise zur Bestimmung in schwefelsäurearmen Wässern an, nach der noch bis 3 mg/Liter SO_3 bestimmt werden können.

Auch NYDEGGER³ gibt weitere Einzelheiten für diese Methode an.

KUISEL⁴ läßt Sulfationen als Benzidinsulfat fällen und titriert den auf einem Glasfildertiegel gesammelten Niederschlag mit Kalilauge (Züricher Seewasser 10—17 mg/Liter SO_4).

δ) Elektrometrisches Verfahren. KOLTHOFF⁵ sowie JANDER und PFUND⁶ empfehlen für die Sulfatbestimmung eine konduktometrische Titration.

e) Gewichtsanalytisches Verfahren. 150—500 ccm der nötigenfalls vorbereiteten Probe (z. B. Lösung Y vgl. S. 93) werden mit 1 ccm 10%iger Salzsäure angesäuert und auf etwa 100 ccm eingedampft. Zur siedenden Flüssigkeit läßt man nach den Einheitsverfahren gleichfalls heiße 10%ige Bariumchloridlösung zutropfen, bis bei weiterem Zutropfen keine neue Fällung sichtbar wird. Nach Zugabe eines kleinen Überschusses läßt man $\frac{1}{2}$ Stunde bei kleiner Flamme weiter sieden und dann erst langsam erkalten. Den entstandenen Niederschlag filtriert man durch ein den Niederschlag quantitativ zurückhaltendes, aschefreies Papierfilter, wäscht mit heißem Wasser aus,

¹ HAASE: Über die Verwendbarkeit der Bestimmung der Schwefelsäure mit Hilfe von Benzidin in der Wasseranalyse. Chem.-Ztg. 1927, 51, 637. Untersuchungen über die Methode der Schwefelsäurebestimmung mit Hilfe von Benzidin. Zeitschr. angew. Chem. 1927, 40, 595. — Die Bestimmung der Schwefelsäure in natürlichen Wässern mit Hilfe der Benzidinbestimmung. Kleine Mitt. Landesanst. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1928, 4, 134.

² RASCHIG: Über die Schwefelsäurebestimmung im Trinkwasser mittels Benzidin. Zeitschr. angew. Chem. 1927, 40, 864.

³ NYDEGGER: Schwefelsäurebestimmung mittels Benzidin. Chem.-Ztg. 1928, 52, 318.

⁴ KUISEL: Neue Methoden in der Wasseranalyse. Helvet. chim. Acta 1935, 18, Nr. 1, 178—200, Nr. 2, 332—343, Nr. 4, 896—907.

⁵ KOLTHOFF: Chem.-Ztg. 1924, 48, 171.

⁶ JANDER u. PFUND: Über eine elektrochemische Sulfatbestimmung. Gesundh.-Ing. 1930, 53, 289.

trocknet, verascht und wägt ihn. Durch Multiplikation des Gewichtes des Niederschlages mit 0,411 erhält man die in ihm enthaltene Menge an SO_4 , mit 0,343 an SO_3 und mit 0,127 an Sulfatschwefel (S).

Bei der Berechnung auf 1 Liter ist die angewendete Wassermenge zu berücksichtigen.

Angabe der Ergebnisse. Es werden auf ganze Milligramm abgerundete Zahlen angegeben.

Beispiel: Sulfat (SO_4): 89 mg/Liter.

Umrechnungszahlen:

mg/Liter SO_4'	(Sulfation)	= mg/Liter $\text{SO}_3 \cdot 1,200$
mg/Liter SO_3	(Schwefelsäureanhydrid)	= mg/Liter $\text{SO}_4' \cdot 0,834$
mg/Liter S	(Sulfatschwefel)	= mg/Liter $\text{SO}_4' \cdot 0,334$
mg/Liter H_2S	(Schwefelwasserstoff)	= mg/Liter $\text{SO}_4' \cdot 0,354$
mg/Liter H_2SO_4	(Schwefelsäure)	= mg/Liter $\text{SO}_4' \cdot 1,021$
mg/Liter SO_2	(Schwefligsäureanhydrid)	= mg/Liter $\text{SO}_4' \cdot 0,667$

Bei Millivalangabe entspricht 1 Millival SO_4 48 mg.

39. Sulfit.

Schweflige Säure kommt in freiem und gebundenem Zustand in einigen Abwässern, z. B. den von Sulfitzellstoffabriken¹ vor. Die Sulfitablauge enthält Schweflige Säure hauptsächlich in halbgebundener Form als Calciumbisulfit, dann in gebundener Form (Sulfit) oder in Verbindung mit organischen Stoffen. Ein kleinerer Teil (etwa 0,2—0,7%) liegt in freier Form vor. Weiter kommt Schweflige Säure in den Abgängen von Leuchtgasfabriken und ähnlichen Betrieben vor. Sie wird ferner bei der Wasserbehandlung gebraucht, um im Überschuß zugegebenes Chlor zu binden. Auch in der Kesselspeisewasseraufbereitung wird Schweflige Säure oder Sulfit benutzt, um den im Wasser befindlichen Sauerstoff abzubinden.

Der Nachweis und die Untersuchung von Sulfit und Schwefliger Säure ist bei der Lebensmittelkontrolle üblich².

Qualitativer Nachweis.

a) **Mit Kaliumjodatstärkepapier³.** Am unteren Ende eines Korkstopfens wird ein Spalt eingeschnitten und darin ein Streifen Kaliumjodatpapier befestigt. Man säuert das zu untersuchende Wasser in einem ERLÉNMEYER-Kölbchen mit verdünnter Phosphorsäure an und verschließt sofort mit dem präparierten Stopfen so, daß sich der unten mit destilliertem Wasser befeuchtete Streifen ungefähr 2 cm über der Flüssigkeit befindet. Zeigt sich innerhalb von 10 Minuten keine, wenn auch vorübergehende Bläuung des Streifens an der Grenze des feuchten Teiles, so setzt man das Kölbchen bei gelockertem Verschuß noch 10 Minuten auf das Wasserbad und beobachtet hier weiter. Blaufärbung zeigt Schweflige Säure an. Bei Gegenwart von viel Schwefliger Säure oder viel Sulfit verschwindet die Bläuung unter weiterer Reduktion des ausgeschiedenen Jod zu Jodwasserstoff.

b) **Farbreaktion nach EEGRIWE⁴.** Zu 50 ccm des zu untersuchenden Wassers gibt man 2—3 Tropfen einer 0,05%igen Lösung von Baumwollblau-R extra der

¹ KERF u. WÖHLER: Zur Kenntnis der gebundenen schwefligen Säuren. V. Abhandlung: Über Sulfitzellulose-Ablauge und furfurolschweflige Säure. Arbb. kaiserl. Gesundh.-Amt 1909, 32, 120.

² Nachweis und Bestimmung siehe Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/2, S. 1253. Berlin: Julius Springer 1935.

³ Filterpapier wird mit einer Lösung von 0,1 g Kaliumjodat und 1 g löslicher Stärke in 100 ccm Wasser getränkt und dann getrocknet.

⁴ EEGRIWE: Reaktionen zum Nachweis des Nitrit-, Nitrat- und Sulfit-Ions. Zeitschr. analyt. Chem. 1926, 69, 382. — Chemisch-technische Übersicht der Chem.-Ztg. 1927, 51, 29.

I.G.-Farbenindustrie. Bei einem Gehalt von 3 mg/Liter SO_2 tritt nach meinen Versuchen eine Verfärbung des violetten Farbstoffes in Grau ein, bei 4 mg/Liter tritt eine Gelbfärbung auf, die bei größerem Gehalt intensiver wird.

Die Reaktion tritt nicht auf bei Thiosulfat und Thionat. Da Sulfid und Polysulfid ebenfalls Gelbfärbung hervorrufen, so entfernt man diese durch Fällung mit im Wasser aufgeschlemmtem Cadmiumcarbonat. Hydroxylionen, die ebenfalls entfärben, führt man durch Einleiten von Kohlensäure bis zur Entfärbung der mit einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzten rotgefärbten Lösung in Hydrocarbonat über.

c) **Farbreaktion nach BÖDEKE.** Gibt man zu einer neutralen Sulfitlösung verdünnte Natriumnitroprussidlösung, so erhält man eine schwache Rosafärbung, die bei Zusatz von reichlich Zinksulfat sehr deutlich rot wird. Sulfid und Polysulfid geben eine violette, Thiosulfat keine Färbung.

Quantitative Bestimmung.

a) **Direktes Verfahren.** Das direkte Verfahren ist nur anwendbar, wenn das Wasser keine oxydierbaren oder Halogene bindende Stoffe enthält, z. B. Nitrit, Sulfid, Ferroionen und größere Mengen organischer Stoffe (über 60 mg/Liter Kaliumpermanganatverbrauch).

Nach den Einheitsverfahren füllt man eine Glasstöpselflasche bekannten Inhaltes (etwa 250 bis 300 ccm) bis zum Überlaufen mit dem zu untersuchenden Wasser und setzt mit einer Pipette je nach dem zu erwartenden Sulfitgehalt 3–10 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung und 3 ccm 25%ige Phosphorsäure hinzu, verschließt die Flasche unter Vermeidung einer Luftblase und schüttelt um. Die unverbrauchte Jodlösung ist nach Umgießen in ein geeignetes Gefäß unter Zusatz von 1%iger Stärkelösung mit $\frac{1}{10}$ N.-Natriumthiosulfatlösung zu bestimmen.

Bei der Berechnung auf 1 Liter ist der Flascheninhalt abzüglich der zugesetzten Menge Jodlösung und Phosphorsäure zu berücksichtigen.

b ccm verbrauchte $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung $\cdot 3,2 \cdot 1000$
 Inhalt der Flasche — (a ccm Jodlösung + 3 ccm Phosphorsäure)
 = mg/Liter SO_2 .

b ccm verbrauchte $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung ergeben sich aus der Anzahl der ursprünglich zugesetzten Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung abzüglich der für die Rücktitration benötigten Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ N.-Thiosulfatlösung.

b) **Bestimmung durch Destillation.** α) Durch Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd. Durch die Destillation im Kohlensäurestrom ist eine Trennung von störenden organischen Stoffen zu erzielen. Die überdestillierte Schweflige Säure wird zu Schwefelsäure oxydiert. FROBOESE¹ fängt das Destillat unter Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd auf. Hierauf kann die gebildete Schwefelsäure als Bariumsulfat gewichtsanalytisch bestimmt werden. Zur Bestimmung der etwa vorhandenen freien und der durch Kochen abzuspaltenden

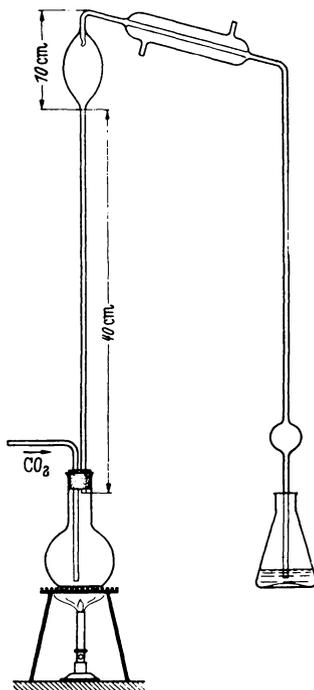


Abb. 5. Bestimmung des Sulfit durch Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd nach FROBOESE.

¹ FROBOESE: Über eine titrimetrische Methode zur Bestimmung der gesamten schwefligen Säure in organischen Substanzen nach dem Destillationsverfahren. Arb. Reichsgesundh.-Amt 1921, 52, H. 4.

Schwefligen Säure destilliert man zunächst ohne Phosphorsäurezusatz. Nachdem die Phosphorsäure zugegeben und neue Bicarbonatlösung vorgelegt worden ist, destilliert man zur Bestimmung der fest gebundenen Schwefligen Säure weiter. FROBOESE¹ wendet die in Abb. 5 angegebene Apparatur an. Durch das lange Rohr zum KJELDAHL-Aufsatz und das lange Rohr zur Vorlage sollen die schwerer flüchtigen organischen Stoffe möglichst nicht in das Destillat gelangen.

Der 750 ccm fassende Destillationskolben wird mit 400—500 ccm Abwasser gefüllt und unter Durchleiten von Kohlensäure. Nach Zugabe von 50 ccm 25%iger Phosphorsäure werden in $\frac{1}{2}$ Stunde ungefähr 200 ccm überdestilliert. Die Vorlage wird mit 40—50 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Natriumbicarbonatlösung beschickt und das Destillat mit 30%iger Wasserstoffsperoxydlösung etwa 3 Minuten lang gekocht. Nach dem Erkalten titriert man nach Zusatz von Methylorange mit $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure. Jeder Kubikzentimeter nicht mehr zurücktitrierbare $\frac{1}{10}$ N.-Natriumbicarbonatlösung entspricht 3,2 mg SO₂. In der austitrierten Flüssigkeit wird unter Zugabe von Bariumchloridlösung das Sulfat gewichtsanalytisch bestimmt (vgl. S. 101). Man verfährt wie unter β) angegeben.

β) Durch Oxydation mit Jod. JORDAN² destilliert zur Bestimmung der gesamten Schwefligen Säure im Kohlensäurestrom unter Ansäuerung mit Phosphorsäure in Jodlösung. Er will ferner wie FROBOESE¹ zunächst die freie und labil gebundene und dann die fest gebundene Schweflige Säure bestimmen.

Nach STUTZER³ zerlegt die Phosphorsäure sowohl das Sulfid als auch die Verbindungen der Schwefligen Säure mit Kohlenhydraten und der Ligninsulfonsäure. Nimmt man Essigsäure, so wird die an organische Stoffe gebundene Schweflige Säure viel weniger angegriffen.

Nach den Einheitsverfahren destilliert man je nach der zu erwartenden Sulfitmenge aus 300—500 ccm der Probe nach Zusatz von 20 ccm 25%iger Phosphorsäure und kurzem Durchleiten von Kohlensäure zur Verdrängung der im Kolben befindlichen Luft 200 ccm unter Anwendung eines Kühlers ab. Das untere Kühlerende muß hierbei in die vorgelegte Jod-Jodkaliumlösung eintauchen, von welcher stets ein Überschuß vorhanden sein muß. Nach Beendigung der Destillation wird die vorgelegte Jodlösung mit destilliertem Wasser auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und in einem Anteil durch Zugabe von 1 ccm Salzsäure und einem Überschuß an Bariumchloridlösung in der Siedehitze das entstandene Sulfat als Bariumsulfat gefällt und wie auf S. 101 angegeben weiterbehandelt.

Bei der Berechnung ist die Ausgangswassermenge und der zur Bestimmung des Sulfates verwendete Anteil Jodlösung zu berücksichtigen. 1 mg Bariumsulfat entspricht 0,274 mg SO₂.

Angabe der Ergebnisse. a) Für das direkte Verfahren: Es werden auf Zehntel Milligramm abgerundete Zahlen angegeben.

Beispiel: Sulfid (SO₂): 18,2 mg/Liter.

Bei Millivalangabe entspricht 1 Millival Schwefligsäureanhydrid (SO₂) 32,03 oder Sulfition (SO₃) 40,03 mg.

b) Für die Bestimmung durch Destillation. Es werden auf ganze Milligramm abgerundete Zahlen angegeben.

Beispiel: Sulfid (SO₂): 37 mg/Liter.

Umrechnungszahlen: 1 mg SO₃' entspricht 0,8 mg SO₂.

Die Angabe als SO₃ ohne nähere Kennzeichnung ist irreführend, da sie früher allgemein in der Wasseranalyse für Sulfat angewandt wurde.

¹ Siehe Fußnote 1, S. 103.

² JORDAN: Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1932, 8, 66.

³ STUTZER: Chem.-Ztg. 1910, 34, 1167.

40. Thiosulfat.

Abwässer von Lederfabriken, die nach dem Zweibad-Chromverfahren arbeiten, enthalten neben Chromsalzen Natriumthiosulfat. Man gibt zu der Abwasserprobe festes Kalkhydrat und filtriert nach langem kräftigem Umschütteln vom ausgeschiedenen Chromhydroxyd ab.

Qualitativer Nachweis¹. Die Farbreaktion nach EGGRIWE (vgl. S. 102) tritt bei Thiosulfaten nicht ein. Auch die BÖDEKESche Reaktion (vgl. S. 103) tritt nicht ein. Gibt man zu einer Thiosulfatlösung verdünnte Salzsäure, so scheidet sich unter Entwicklung von Schwefliger Säure Schwefel ab.

Quantitative Bestimmung. Sind keine anderen oxydierbaren oder Halogene bindenden Stoffe vorhanden, so säuert man die Wasserprobe oder das Filtrat von der Chromhydroxydabscheidung (s. oben) an und gibt überschüssige $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung hinzu. Nach dem Umschütteln wird mit $\frac{1}{10}$ N.-Natriumthiosulfatlösung zunächst auf schwache Gelbfärbung und dann nach Zusatz von 1%iger Stärkelösung auf Entfärbung titriert. 1 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung = 11,21 mg unterschweflige Säure = 15,81 mg Natriumthiosulfat bzw. 24,81 mg kristallisiertes Natriumthiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

Zur Bestimmung von Sulfit und Thiosulfat nebeneinander benutzt man die Schwerlöslichkeit des Strontiumsulfites. Man bestimmt zunächst Sulfit und Thiosulfat und dann, nach dem Abfiltrieren des schwerlöslichen Strontiumsulfites, das Thiosulfat.

BOSSHARD und GROB² sowie SANDER³ empfehlen zur Bestimmung von Sulfit neben Thiosulfat eine Quecksilberchloridmethode.

41. Rhodanverbindungen.

Rhodanverbindungen und Cyanverbindungen (vgl. nächstes Kapitel) kommen in den Abwässern von Gasanstalten, Kokereien, in den Waschwässern der Gichtgase von Hochofenwerken sowie in den Abwässern von Zuckerraffinerien, die Melasse noch auf Cyanverbindungen aufarbeiten, vor.

Qualitativer Nachweis. Die zu untersuchende Wasserprobe versetzt man mit einem Tropfen Salzsäure und dann mit einigen Tropfen 5%iger Eisenchloridlösung (es ist dies der umgekehrte übliche Eisennachweis).

Quantitative Bestimmung. Nach KORN⁴ versetzt man 200 ccm der Wasserprobe mit etwas konzentrierter Zinkchloridlösung und filtriert. 100 ccm Filtrat versetzt man in einem Colorimeterrohr mit 1 ccm Salzsäure und 1 ccm 5%iger Eisenchloridlösung. Ein zweites Colorimeterrohr füllt man mit 100 ccm Wasser, gibt die gleichen Mengen Salzsäure und Eisenchloridlösung hinzu und tropft aus einer in 100 ccm eingeteilten Pipette so lange $\frac{1}{100}$ N.-Kaliumrhodanidlösung hinzu, bis Farbgleichheit erzielt ist. 1 ccm $\frac{1}{100}$ N.-Kaliumrhodanidlösung entspricht 0,9717 mg Kaliumrhodanid.

42. Cyanverbindungen.

Cyanverbindungen kommen, wie bei Rhodanverbindungen bereits angegeben, in einigen Fabrikabwässern vor. Wenig schädlich sind die komplexen Salze der Eisencyanwasserstoffsäuren im Gegensatz zu den sehr schädlichen der Blausäure.

¹ Vgl. Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/2, S. 1255. Berlin: Julius Springer 1935.

² BOSSHARD u. GROB: Chem.-Ztg. 1913, 37, 465.

³ SANDER: Chem.-Ztg. 1915, 39, 945.

⁴ KORN: Zeitschr. analyt. Chem. 1906, 45, 552. Siehe auch STRELL: Gesundh.-Ing. 1939, 62, 549.

Qualitativer Nachweis. Einen Teil der zu untersuchenden Wasserprobe säuert man mit Salzsäure an und gibt verdünnte Eisenchloridlösung zu. Rotfärbung zeigt Rhodanid (vgl. S. 105), Blaufärbung Ferrocyanid an. Zu einem anderen Teil gibt man verdünnte Salzsäure und verdünnte Ferrosulfatlösung. Blaufärbung = Ferricyanid.

Mit Hilfe von Wasserdampf destilliert man einige Kubikzentimeter ab und führt folgende Prüfungen aus:

Ein Teil des Destillates wird mit einigen Tropfen Schwefelammonium und einigen Tropfen Kalilauge eingedampft. Der Rückstand wird in sehr verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung filtriert und einige Tropfen Eisenchloridlösung zugesetzt. Empfindlichkeitsgrenze der Reaktion bei 0,1 mg/Liter Blausäure.

Einen anderen Teil des Destillates versetzt man mit einigen Tropfen Kaliumnitritlösung und Eisenchloridlösung und so viel verdünnter Schwefelsäure, daß die Färbung eben in hellgelb umschlägt. Nach Erhitzen zum Sieden gibt man Ammoniak in geringem Überschuß zu. Eine Violettfärbung, die bald in grün und gelb übergeht, zeigt Blausäure an. Empfindlichkeitsgrenze der Reaktion = 0,3 mg/Liter Blausäure.

Einige Tropfen des Destillates mit Wasser verdünnt, ergeben nach Zusatz von Silbernitratlösung einen weißen Niederschlag von Silbercyanid.

Quantitative Bestimmung. Wurde Blausäure nachgewiesen, so erfolgt nach RUBNER und v. BUCHKA¹ die Ermittlung des Gesamtcyans (giftiges und ungiftiges Cyan) durch Destillation der mit Schwefelsäure angesäuerten Probe in eine Vorlage von 10 ccm 0,5%iger Natronlauge. Das Destillat wird nach dem Verfahren von LIEBIG (das die Bestimmung des Cyans auch bei Gegenwart von Chlorid, Bromid und Jodid gestattet) titriert. 1 ccm verbrauchter $\frac{1}{10}$ N.-Silbernitratlösung entspricht 5,4 mg Cyanwasserstoff (HCN) oder 13,02 mg Kaliumcyanid (KCN). Zur Bestimmung des giftigen Cyans werden aus 500 ccm der Abwasserprobe nach Zusatz von 50 g Natriumbicarbonat in eine Vorlage mit einem Gemisch von 10 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Silbernitratlösung und 10 ccm verdünnter Salpetersäure so viel abdestilliert, bis das Destillat 100 ccm beträgt. Das sich in der Vorlage gebildete Silbercyanid wird abfiltriert und im Filtrat das nicht verbrauchte Silber mit $\frac{1}{10}$ N.-Kaliumrhodanidlösung nach VOLHARD¹ zurücktitriert. 1 ccm verbrauchte $\frac{1}{10}$ N.-Silbernitratlösung entspricht 2,7 mg Cyanwasserstoff (HCN) oder 6,51 mg Kaliumcyanid (KCN).

Wenn reichlich komplexe Cyanide vorhanden sind, so muß die Blausäure bei 60° C im Kohlensäurestrom abdestilliert werden (vgl. GRONOVER²).

43. Phosphat.

Im allgemeinen kommt Phosphor im Grundwasser nicht vor. Ebenso wie von einem Sauerstoff-, Stickstoff- und Schwefelhaushalt kann man von einem Phosphorhaushalt — einem Phosphorstoffwechsel — in den Gewässern sprechen, da der Phosphor ein Bestandteil der Nucleoproteide ist. Durch Oxydation faulender Eiweißstoffe aus der Pflanzen- und Tierwelt, aber auch durch künstliche Düngung in der Land- und Teichwirtschaft, kann Phosphat in das Wasser gelangen. Es wird aber auch Phosphat z. B. Trinatriumphosphat in der Wasserreinigungstechnik (für Kesselspeisewasser usw.) benutzt.

¹ RUBNER u. VON BRUCHKA: Gutachten des Reichsgesundheitsrates über die Ableitung cyanhaltiger Abwässer der Zuckerraffinerie zu Dessau an der Elbe. Arb. kaiserl. Gesundh.-Amt 1908, 28, 338. — S. auch STRELL: Cyanverbindungen im Wasser und Abwasser. Gesund.-Ing. 1939, 62, 546.

² GRONOVER: Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/2, S. 1289. Berlin: Julius Springer 1935.

Nach JORDAN¹ kommt eine Phosphatbestimmung in Frage bei den häuslichen Abwässern, die landwirtschaftlich ausgenutzt werden, oder die in einen Vorfluter direkt oder aus Kläranlagen gelangen. Sie ist ferner nötig bei manchen gewerblichen Abwässern, z. B. von Stärkefabriken, Hefefabriken, Flachsröstereien usw., sowie bei Vorfluteruntersuchungen.

Die Phosphorsäure kann entweder anorganisch oder organisch gebunden sein, gelöst oder in Suspensoiden. Auf den organisch gebundenen Phosphor kann man nach OHLE² schließen aus dem Gesamtphosphorgehalt, der in der von Suspensoiden durch Filtration befreiten Probe³ ermittelt wurde, abzüglich des durch direkte Bestimmung gefundenen gelösten anorganischen Phosphates. Der in den Suspensoiden gebundene Phosphor wird aus der Differenz der Gesamtphosphorgehalte vor und nach der Filtration der Probe festgestellt⁴.

a) Gesamtphosphor.

α) **Durch Aufschluß mit Säure.** Nach URBACH⁵ versetzt man 100 ccm des zu untersuchenden Wassers mit 4—6 ccm gesättigter Natriumacetatlösung und verdünnter Essigsäure bis zur schwach sauren Reaktion. Dann fällt man mit einem kleinen Überschuß von Ammoniumoxalatlösung das Calcium, filtriert und wäscht mit warmem Wasser aus. Nachdem man das Filtrat mit dem Waschwasser auf 15 ccm eingedampft hat, versetzt man es in einem KJELDAHL-Kolben mit 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure, mit 2 ccm konzentrierter Salpetersäure sowie mit einem Quarzkörnchen und erhitzt vorsichtig so lange, bis an Stelle der braunen Dämpfe weiße Schwefelsäureanhydridnebel zu entweichen beginnen. Dann kocht man mit etwa 15 ccm destilliertem Wasser auf, filtriert durch ein gehärtetes Filter (Fa. Schleicher & Schüll, Nr. 575, 7 cm Durchmesser) in einen 100-ccm-Meßkolben und wäscht dann mit etwa 15 ccm Wasser aus, neutralisiert mit Natronlauge, füllt nach Abkühlung auf und bestimmt nach einer der unten angegebenen Methoden den Phosphatgehalt.

Nach OHLE² verbleibt beim Aufschluß mit Schwefel- und Salpetersäure trotz des Erhitzens ein Rest des Oxydationsreagenzes, das bei dem Molybdänverfahren auf den Farbstoff einwirkt.

OHLE gibt zu 10 ccm des zu untersuchenden Wassers in einen 50 ccm KJELDAHL-Kolben 0,4 ccm konzentrierte Schwefelsäure, schließt wie üblich innerhalb einer halben Stunde auf und erhitzt bis zum Auftreten der weißen Dämpfe. Nach dem Abkühlen wird tropfenweise Perhydrol (bei Wässern 4 Tropfen, bei Schlamm 8—10 Tropfen) zugegeben und zwischendurch schwach erwärmt, bis die Schmelze farblos wird. Man erhitzt stark, bis Schwefelsäuredämpfe entweichen, kühlt wiederum auf 40° ab, verdünnt mit 10 ccm destilliertem Wasser, dampft ein und erhitzt nochmals, bis weiße Dämpfe bemerkbar sind. Nach dem Abkühlen gibt man 10 ccm destilliertes Wasser und 2 Tropfen 0,05%ige p-Nitrophenollösung hinzu und titriert mit 2,5%igem Ammoniak bis zur schwachen Gelbfärbung (meist genügen 11 ccm). Darauf fügt man 2 ccm N.-Schwefelsäure zu, füllt auf 50 ccm auf und zentrifugiert. Je nach dem Phosphatgehalt nimmt man von der überstehenden klaren Flüssigkeit, füllt auf ein

¹ JORDAN: Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1932, 8, 79.

² OHLE: Zur Vervollkommnung der hydrochemischen Analyse. III. Die Phosphorbestimmung. Z. angew. Chem. 1938, 51, 906.

³ OHLE nimmt ein Cellafilter mit 0,75 μ Porenweite und läßt die ersten Anteile des Filtrates weglassen.

⁴ Vgl. auch Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/2, S. 1257. Berlin: Julius Springer 1935.

⁵ URBACH: Stufenphotometrische Trinkwasseranalyse. Wien: Emil Haim 1937.

bestimmtes Quantum auf und führt das colorimetrische Molybdänverfahren nach OHLE¹ (s. S. 110) durch.

β) **Durch Veraschung.** Man dampft das (Ab-)Wasser zur Trockne ein, nimmt mit Salpetersäure auf, setzt 0,1 g Kaliumnitrat und 0,3 g wasserfreies Natriumcarbonat hinzu, dampft bis zur Trockne ein und erhitzt zur Rotglut, bis der Rückstand weiß geworden ist. Man nimmt mit verdünnter Salpetersäure auf, übersättigt mit Salzsäure, verdampft wieder bis zur Trockne und wiederholt dies noch einmal. Man löst dann in verdünnter Säure und bestimmt nach einem der unten angegebenen Verfahren.

Bei gewerblichen Abwässern, die viel Metallsalze oder Arsen enthalten, ist nach JORDAN² angebracht, die Metalle und das Arsen durch Ausfällen mit Schwefelwasserstoff zu entfernen.

b) Anorganisch gebundener Phosphor.

KLEINMANN³ empfiehlt bei Mengen über 33 mg PO₄ die gewichtsanalytische, bei Mengen bis zu 1,3 mg (besser 3,3) die maßanalytische, bei Mengen unter 1,3 mg (besser 3,3) die colorimetrische und bei Mengen unter 0,13 mg (besser 0,33) die nephelometrische Bestimmung.

Qualitativer Nachweis.

Nach den Einheitsverfahren geben Phosphationen mit schwefelsaurer Molybdänsäurelösung und Zinnfolie in Gegenwart von Natriumchlorid eine Blaufärbung.

Zum Nachweis der Phosphationen versetzt man das Wasser im Reagensglas mit einer Messerspitze voll Kochsalz und einigen Tropfen Sulfat-Molybdänsäure (1 Tl. konzentrierte Schwefelsäure und 1 Tl. 10%ige wäßrige Ammoniummolybdatlösung) sowie etwas Zinnfolie.

Bei kieselensäurehaltigem Wasser, sehr phosphatarmen Wässern und bei Anwesenheit organischer Stoffe empfiehlt es sich, 100 ccm mit etwas Salpetersäure einzudampfen und den Rückstand mehrmals mit Salpetersäure abzuräumen. Schließlich wird der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und obige Reaktion durchgeführt, die zum Teil infolge des Säureaufschlusses auch den organisch gebundenen Phosphor anzeigt.

Quantitative Bestimmung.

a) **Optische Verfahren.** URBACH⁴ setzt dem zu untersuchenden Wasser Bisulfitlösung, Molybdänsäure, Hydrochinonlösung und nach einigem Stehen Carbonatsulfitmischung (Natriumsulfit und Soda) zu, photometriert und liest das Ergebnis aus Tabellen ab. Hydrochinon wird aber durch Kieselsäure und andere Salze beeinflusst.

SERGER⁵, MEDINGER⁶ und KLEINMANN⁷ empfehlen die nephelometrische Bestimmung mit Strychninmolybdänreagens:

In einem ERLLENMEYER-Kolben von 500 ccm versetzt man eine filtrierte Lösung von 40 g Ammoniummolybdat in 100 ccm destilliertem Wasser unter Umschütteln nach und nach mit 80 ccm einer gesättigten, wäßrigen Lösung von Strychninnitrat (etwa 1%), bis die anfangs entstehende Trübung nach dem Umschütteln nicht mehr vollständig verschwindet. Diese Lösung gießt man dann unter Umschütteln zu einer gleichen Raummenge (180 ccm)

¹ Siehe Fußnote 2, S. 107.

² Siehe Fußnote 1, S. 107.

³ KLEINMANN: Biochem. Zeitschr. 1919, **99**, 19, 45, 95, 115 u. 1501. — Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/2, S. 1257. Berlin: Julius Springer 1935.

⁴ Siehe Fußnote 5, S. 107.

⁵ SERGER: Chem.-Ztg. 1915, **39**, 630.

⁶ MEDINGER: Chem.-Ztg. 1915, **39**, 781.

⁷ KLEINMANN: Biochem. Zeitschr. 1919, **99**, 150.

starker Salpetersäure (Dichte 1,4). Man läßt über Nacht stehen und füllt auf Tropfflaschen.

In ein sauberes Reagensglas gibt man 20 Tropfen dieses Reagenzes und dann schnell 10 ccm des zu prüfenden Wassers, schüttelt rasch einmal um und beobachtet die eintretende Trübung.

Es empfiehlt sich, die gleichen Reaktionen mit Lösungen von bekanntem Gehalt (*R. Nr. 77*) zum Vergleiche auszuführen.

Die Grenze der Empfindlichkeit liegt bei einem Gehalt des Wassers an Phosphorsäure von 0,13 mg PO_4 im Liter. Die Beobachtungszeit soll im allgemeinen nicht über 30 Sekunden hinausgehen, innerhalb dieser Zeit sind die entstehenden Trübungen allein auf die Anwesenheit von Phosphorsäure zurückzuführen. Bei sehr harten Wässern soll man auf jeden Kubikzentimeter Wasser 3 Tropfen Reagens verwenden. Nach KLEINMANN¹ empfiehlt es sich, Acetat, Carbonat und Nitrit vorher zu entfernen.

b) Colorimetrische Verfahren. α) Verfahren nach SCHROEDER. Nach SCHROEDER und HAUPT² füllt man 50 ccm des klaren farblosen Wassers in einen 100-ccm-Zylinder. Enthält die Probe mehr als 50 mg/Liter PO_4 , so nimmt man weniger und multipliziert entsprechend. Nach Zugabe eines Tropfens Phenolphthalein gibt man $\frac{1}{10}$ N.-Schwefelsäure hinzu, bis die Lösung farblos wird. Enthält die Probe Kieselsäure, so wird ein weiterer Kubikzentimeter zugegeben und auf 70 ccm aufgefüllt. In anderen Zylindern stellt man sich eine Skala mit steigenden Mengen Phosphatvergleichslösung (*R. Nr. 77*) her und füllt jedesmal auf 70 ccm auf. War das Untersuchungswasser braun gefärbt, so nimmt man entweder ähnlich gefärbtes Wasser, das kein Phosphat enthält, oder Caramellösung. Man gibt dann zu sämtlichen Zylindern 10 ccm Molybdatlösung (*R. Nr. 11*), schüttelt um, fügt in alle Gläser 4 ccm Aminonaphtholsulfosäure (*R. Nr. 7*) hinzu und vergleicht nach 5 Minuten die eingetretenen Färbungen. Die untere Grenze der Empfindlichkeit des Verfahrens liegt bei 0,8 mg/Liter PO_4 .

Die hervorgerufene Farbe ist lange Zeit haltbar und ist direkt proportional der Phosphorkonzentration.

Durch Chlorid, Nitrat, Sulfat, Silicat oder Eisen, wie sie z. B. gewöhnlich im Kesselwasser gefunden werden, wird das Verfahren nicht beeinflusst.

β) Verfahren nach SPLITTGERBER-MOHR³. Nach den Einheitsverfahren werden 10 ccm nach Zugabe von 0,3 g Natriumchlorid mit 0,1 ccm Sulfatmolybdänsäure (*R. Nr. 12*) und einem Streifen Zinnfolie (von 0,01 bis 0,02 mm Dicke, 50 mm Länge und 2 mm Breite) versetzt. Nach 10 Minuten langem Stehen entfernt man den Zinnstreifen und füllt mit 3%iger Natriumchloridlösung auf 100 ccm auf. In gleicher Weise stellt man sich eine Reihe von Vergleichsfarben her. Bei Benutzung von HEHNER-Zylindern erspart man das Ansetzen zahlreicher Vergleichslösungen.

Entspricht die auftretende blaue Farbe mehr als 5 mg/Liter PO_4 , so ist der Versuch mit einer entsprechend geringeren Wassermenge zu wiederholen. Die Vergleichslösungen sind jeweils frisch herzustellen.

Man kann auch Colorimeter mit Standardlösungen⁴ oder mit entsprechend gefärbten Gläsern⁵ verwenden.

RICHTER⁶ hat bei der eingehenden Nachprüfung des Verfahrens gefunden, daß die Anzeige der Werte zwischen 4 und 5 mg/Liter PO_4 ebenso ungenau ist wie die zwischen 5 und 6 mg/Liter PO_4 , da die Farbtiefen für 4, 5 und 6 mg/Liter sehr dicht aufeinanderfolgen. Es ist daher ratsam, bei Anwendung eines Phosphatcolorimeters die Verdünnung der Wasserprobe zu steigern, daß

¹ Siehe Fußnote 3, S. 108.

² SCHROEDER u. HAUPT: Kritische Bemerkungen zur Phosphorsäurebestimmung in Kesselwässern. Vom Wasser 1932, 6, 217.

³ Vgl. Kesselbetrieb, 2. Aufl. Anhang 2, S. 226.

⁴ Nach MANTHEY-HORN: Fa. Bergmann u. Altmann, Berlin NW, Luisenstr.

⁵ Ostwald Energie G. m. b. H., Großbothen i. Sa.

⁶ RICHTER: Versuche zur Zerstörung organischer Stoffe, die bei der colorimetrischen Phosphatbestimmung störend wirken. Vom Wasser 1937, 12, 311.

Meßwerte unter 4 mg/Liter PO_4 erhalten werden. Organische Stoffe, z. B. Huminstoffe, hindern an sich die Reaktion nicht, wohl aber Oxydationsmittel, die die Molybdänreduktion unterbinden oder hemmen. Es dürfen daher zur Entfärbung der Wasserprobe keine Oxydationsmittel benutzt werden.

γ) Verfahren nach OHLE. Nach OHLE¹ ist etwa vorhandenes Arsen, namentlich wenn ein Aufschluß vorgenommen wurde (Gesamtphosphorsäure), als Arsenat vorhanden, das ebenso wie Phosphat mit Molybdän reagiert. Entsprechend einem Vorschlag von KALLE² wird das Arsenat bei Zimmertemperatur innerhalb einer halben Stunde durch 4%ige Thioharnstofflösung zu Arsenit reduziert, das dann nicht mehr stört. Störend wirken nach OHLE¹ ferner Eisensalze und organische Substanzen. Zum Teil sind auch gelöste Manganosalze zu berücksichtigen. Die Wirkung der Eisensalze wird durch Kaliumcyanid aufgehoben. Bei Gegenwart von Humusstoffen und anderen organischen Substanzen gleicht man die etwa eintretende Reduktion durch eine Parallelbestimmung ohne Zugabe von Stannochlorid aus.

Zu 10 ccm Untersuchungswasser gibt man 0,1 ccm Sulfatmolybdänlösung (*R. Nr. 12*). Bei einem Eisengehalt von mehr als 0,05 mg/Liter Fe ist vorher 0,2 ccm 0,01%ige Kaliumcyanidlösung zuzugeben. Ist außerdem Arsen enthalten, so wartet man nach Zusatz von mindestens 0,2 ccm 4%iger Thioharnstofflösung eine halbe Stunde. Nach Hinzufügung von 0,012 ccm Stannochloridlösung (*R. Nr. 87*) wartet man etwa 10 Minuten und vergleicht dann direkt oder nach Auffüllung auf ein bestimmtes Quantum mit ebenso behandelten verdünnten Phosphorstandardlösungen (*R. Nr. 77*). Ist der ungefähre Phosphatgehalt so bestimmt, gibt man zum Vergleich zu 10 ccm des Untersuchungswassers die nötige Menge Phosphorstandardlösung (*R. Nr. 77*), Kaliumcyanidlösung und Sulfatmolybdänlösung (*R. Nr. 12*) und vergleicht nach entsprechender Verdünnung nochmals.

e) Maßanalytisches und gewichtsanalytisches Verfahren. Bei Anwesenheit trübender und färbender Stoffe ist das colorimetrische Verfahren nicht anwendbar.

α) Maßanalytisches Verfahren.

Störend wirken Kieselsäure, Chlorid und organische Stoffe. Wenn man nicht vorzieht, den Gesamtphosphorgehalt nach Aufschluß mit Säure oder in der Asche zu bestimmen, so kann man die Probe auf dem Wasserbade mehrmals unter jedesmaligem Zusatz von 5 ccm Salpetersäure ($D = 1,4$) eindampfen.

Die Einheitsverfahren wenden das Eindampfen mit Säure an, nehmen mit sehr verdünnter Säure auf, fällen mit Ammoniummolybdat, waschen aus, lösen in $\frac{1}{1}$ oder $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge auf und titrieren mit Salzsäure zurück. NEUMANN³ dagegen kocht nach Auflösung in Natronlauge zur Vertreibung des Ammoniaks auf und titriert dann zurück.

Die Genauigkeit der Bestimmung hängt meines Erachtens von der Einhaltung der Bedingungen der Ausfällung zur Erzielung eines möglichst einheitlich zusammengesetzten Ammoniumphosphormolybdates ab.

SCHROEDER⁴ verspricht sich nicht viel von der maßanalytischen Bestimmung. HAUPT⁴ hat nach Sammlung genügender Erfahrungen bei peinlichst säurefrei gewaschenen Niederschlag gute Ergebnisse erzielt, hält aber trotzdem das Verfahren ebenso wie SCHROEDER⁴ ungeeignet für Massenuntersuchungen und Ungeübte.

¹ Siehe Fußnote 2, S. 107.

² KALLE: Die Bestimmung des Gesamtphosphorgehaltes usw. *Ann. hydrogr.* 1935, 195.

³ NEUMANN: *Zeitschr. analyt. Chem.* 1903, 42, 792.

⁴ Siehe Fußnote 2, S. 109.

β) Gewichtsanalytisches Verfahren¹. 1—2 Liter oder mehr der Abwasserprobe werden unter Zusatz von konzentrierter Salpetersäure aufgenommen und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird 1—2mal mit Salpetersäure aufgenommen und wieder eingedampft, bis alles Chlorid entfernt ist. Der Rückstand wird mit etwas Salpetersäure enthaltendem destillierten Wasser aufgenommen. Dann gibt man 10 ccm der Ammoniummolybdatlösung (*R. Nr. 13*) hinzu und läßt 24 Stunden lang bei mäßiger Wärme stehen. Nach dieser Zeit wird der gelbe Niederschlag abfiltriert und mit Ammoniumnitratlösung (*R. Nr. 14*) ausgewaschen. Der ausgewaschene Niederschlag wird mit Ammoniak auf dem Filter gelöst, das Filter wird gut mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen.

Das klare Filtrat erhitzt man nach B. SCHMITZ mit einem Überschuß von saurer Magnesiummischung² zum Sieden und setzt nach Zugabe eines Tropfens Phenolphthaleinlösung möglichst schnell unter Umrühren aus einer Pipette verdünnt 2,5%iges Ammoniak zu bis zur schwachen Rotfärbung. Nach Erkalten fügt man $\frac{1}{5}$ des Flüssigkeitsvolumens konzentriertes Ammoniak hinzu und kann dann schon nach $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde durch einen Platin-GOOSH-Tiegel oder auch durch ein aschefreies Filter filtrieren. Der Niederschlag wird mit 2,5%igem Ammoniak ausgewaschen, zunächst bei kleiner Flamme und dann bei heller Rotglut geglüht und gewogen.

1 mg $Mg_2P_2O_7$ entspricht 0,6379 mg P_2O_5 , 0,8806 mg H_3PO_4 oder 0,8535 mg PO_4 .

Angabe der Ergebnisse. Es werden auf ganze Milligramm abgerundete Zahlen je Liter angegeben.

Beispiel: Phosphat (PO_4): 37 mg/Liter.

Bei Millivalangabe entspricht 1 Millival PO_4 -Ion 31,67 mg.

Umrechnungszahlen:

mg/Liter HPO_4' (Hydrophosphation)	= mg/Liter P_2O_5 · 1,352
mg/Liter PO_4'' (Phosphation)	= mg/Liter P_2O_5 · 1,338
mg/Liter P_2O_5 (Phosphorsäureanhydrid)	= mg/Liter PO_4'' · 0,7475
mg/Liter P_2O_5 (Phosphorsäureanhydrid)	= mg/Liter HPO_4' · 0,4396

44. Arsenverbindungen.

Nach LOCKEMANN³ ist in den meisten Wässern eine geringe Arsenmenge enthalten, je nach der geologischen Beschaffenheit des Bodens. Oft enthält der Boden in 1 kg Trockengewicht bis zu 10 mg Arsen. Auf die etwaige Anwendung von Kunstdünger, sowie besonders auf arsenhaltige Schädlingsbekämpfungsmittel, ist Rücksicht zu nehmen. Der Grund von Wässern ist in einzelnen Fällen durch Auslaugung fast ganz arsenfrei. Andererseits wird das im Wasser gelöste Arsen teils durch Adsorption an freischwebende Sinkstoffe nach und nach auf dem Boden niedergeschlagen, teils von gewissen Wasserpflanzen und -tieren aufgenommen, gespeichert und bei deren Absterben mit ihnen in Schlick und Schlamm übergeführt. In Industriegegenden und in unmittelbarer Nähe von größeren Fabriken steigt der Arsengehalt des Schlammes.

Arsen enthalten die Abwässer von Zellstoffabriken, Gerbereien, Färbereien, Teerfarbenabriken, Schwefelsäureabriken, Hüttenwerken u. a.

¹ Vgl. NOLTE u. STERP: Entwurf der Vorschläge für Deutsche Einheitsverfahren für Wasseruntersuchung, 1934.

² 55 g Magnesiumchlorid und 70 g Ammoniumchlorid in 350 ccm 10%igem Ammoniak und 750 ccm dest. Wasser gelöst. Nach mehrtägigem Stehen wird die Lösung filtriert.

³ LOCKEMANN: a) Über das Vorkommen von Arsen in der Natur. Zeitschr. angew. Chem. 1928, 41, 658. — b) Über den Nachweis kleiner Arsenmengen in Harn, Blut und anderen organischen Substanzen. Biochem. Zeitschr. 1911, 35, 478. — c) Aschenanalyse. In ABDEHARDEN: Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. I, Teil III. Berlin: Urban & Schwarzenberg 1928. — d) Vgl. auch Z. angew. Chem. 1905, 18, 426.

Vorbehandlung.

Bei Arsenbestimmungen im Wasser liegt das Arsen meist 5wertig vor, da das Wasser und der beim Eindampfen erhaltene Rückstand mit rauchender Salpetersäure behandelt werden. Zweckmäßig reduziert man das 5wertige Arsen mit Hydrazinsulfat.

1—2 Liter Wasser werden in einem KJELDAHL-Kolben mit 5 ccm einer Mischung von 1 Tl. Schwefelsäure und 9 Tln. rauchender Salpetersäure eingedampft. Der Rückstand wird mit Schwefel-Salpetersäure bis zur Farblosigkeit behandelt. Zur Vertreibung der Stickoxyde wird die verbleibende Säure mit 50 ccm Wasser 2—3mal aufgeköcht. Dann setzt man 0,3 g Hydrazinsulfat zu und erhält die Säure 15 Minuten lang im Sieden. Nach dem Erkalten gibt man so viel Wasser hinzu, daß eine 20%ige Säure vorliegt.

Qualitativer Nachweis nach GUTZEIT.

Da nach LOCKEMANN¹ und VON BÜLOW² Carbonat, Nitrat, Nitrit und Sulfid die Entwicklung von Arsenwasserstoff stören, müssen sie durch Behandlung mit Schwefelsäure entfernt werden.

Den bei der Vorbehandlung erhaltenen Rückstand aus 20%iger Schwefelsäure gibt man in einen Glaskolben, auf den ein unten schräg abgeschnittenes ALLIHSches Rohr mit passendem Korkstopfen aufgesetzt ist. Auf die obere Öffnung wird ein Papierfilter gefaltet, das mit 6—8 Tropfen 66%iger Silbernitratlösung getränkt wurde. In den Kolben bringt man einige Stücke verkupferten Zinks³. Bei Gegenwart von Arsen wird die mit Silbernitrat getränkte Papierstelle mehr oder weniger in spätestens 45 Minuten citronengelb gefärbt.

Quantitative Bestimmung.

Großer Wert ist auf die Reinheit (Arsenfreiheit) der Reagenzien zu legen.

a) **Colorimetrische Verfahren.** α) Nach GUTZEIT. Die bei dem qualitativen Nachweis ermittelte Gelbfärbung kann durch Vergleich mit Färbungen der mit Arsenstandardlösungen (*R. Nr. 16a*) von bekanntem Gehalt, die unter den gleichen Bedingungen gewonnen wurden, zur Bestimmung des Arsengehaltes dienen. Brauchbar sind die Färbungen von 5—10 γ (1 γ = $\frac{1}{1000}$ mg). Bei schwächerer oder stärkerer Färbung ist entsprechend mehr oder weniger des arsenhaltigen Vorbehandlungsrückstandes zu nehmen.

β) Nach BECK und MERRES⁴ in der Modifikation von SCHRÖDER und LÜHR⁵. Apparatur: Als Entwicklungsgefäß dient ein 200 ccm fassendes Pulverglas. Das kurze Rohr (vgl. Abb. 6) enthält ein zusammengeknäueltes, mit 5%iger Bleiacetatlösung getränktes Filterpapier, das längere Rohr einen Wattebausch, der mit einer 1%igen Bleiacetatlösung getränkt und getrocknet ist. Das längere ALLIHSche Rohr ist zu einer Capillare ausgezogen und mündet in ein Filterpapierröhrchen, das mit einem 15 cm langen und 2 cm breiten, mit Quecksilberbromid getränkten und an der Luft getrockneten Filterpapierstreifen (der Fa. Schleicher & Schüll, Nr. 606, extra hart) beschickt ist. Der Streifen wird mit Hilfe eines dünnen Drahtes in ein Glasrohr von 15 cm Länge

¹ Siehe Fußnote 3, S. 111.

² VON BÜLOW: *Z. analyt. Chem.* 1933, **94**, 322.

³ Zinkstücke werden mit $\frac{1}{2}$ % Kupfersulfatlösung bis zur Schwärzung geschüttelt und abgespült.

⁴ BECK u. MERRES: Über die Bestimmung kleiner Arsenmengen mit besonderer Berücksichtigung des Verfahrens von SMITH. *Arbb. kaiserl. Gesundh.-Amt* 1914, **50**, 38.

⁵ SCHRÖDER u. LÜHR: Über die colorimetrischen und gewichtsanalytischen Verfahren zur Bestimmung von Arsen, besonders in Wasser und Schlamm. *Z.* 1933, **65**, 168.

und 5 mm Weite eingeführt. Vor Beginn der Wasserstoffentwicklung wird dieses Rohr über die Capillare gestülpt, die etwa 1 cm in das Papierröhrchen hineinragt.

Ausführung. Das Pulverglas wird mit der bei der Vorbehandlung gewonnenen Säure, die durch Zusatz von Wasser und Schwefelsäure auf 160 ccm 20%iger Säure gebracht wurde, gefüllt, 20 g Zink in Stangen und ein Stückchen Platinblech zugegeben und in Eiswasser gestellt. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung bzw. nach dem Auflösen des Zinks (nach etwa 2 Stunden) werden die Quecksilberbromidpapierröhrchen auseinandergerollt. An der Farbintensität einer Vergleichsskala kann die Arsenmenge ermittelt werden. Die Skala besteht aus Färbungen, die unter den gleichen Versuchsbedingungen (Chemikalienmengen, Temperatur usw.) mit Arsenstandardlösungen (*R.Nr. 16a*) erzielt wurden. Nach der Menge des enthaltenen Arsenwasserstoffs zeigen die Farbstreifen Längen von: bei 2γ As_2O_3 0,5 cm und bei 160γ As_2O_3 von 12 cm. Die Länge der Farbstreifen kann daher neben der Farbintensität zur quantitativen Bestimmung herangezogen werden.

STOUFF und HAASE¹ haben ihre Arsenbestimmungen nach diesem Verfahren durchgeführt.

γ) Nach MARSH². Mit der nach der Vorbehandlung gewonnenen arsenhaltigen Säure kann der Arsengehalt auch nach dem Verfahren von MARSH² bestimmt werden.

b) Gewichts- und maßanalytische Verfahren. α) Das Arsen wird in Arsen-trichlorid³ übergeführt, dieses überdestilliert und als Magnesiumpyroarsenat gewogen. β) Siehe S. 200.

45. Kieselsäure und Silicat.

Die Kieselsäure gelangt hauptsächlich durch die Verwitterung der Gesteine in das Wasser. Der Gehalt schwankt zwischen wenigen Milligrammen bis zu etwa 40 mg/Liter. Die wäßrige Lösung von Silicaten ist im hohen Grade hydrolytisch dissoziiert, z. B. $Na_2SiO_3 + 2 H_2O = 2 NaOH + H_2SiO_3$. Die Kieselsäure ist zum Teil in kolloider Form im Wasser enthalten. Bei weichen Wässern kann der Kieselsäuregehalt gegenüber den Härtebildnern hoch sein.

STEPHAN⁴ will in kieselsäurehaltigen Rohwässern und kieselsäurehaltigen gereinigten alkalischen Wässern Kalk-, Magnesia-, Aluminium- und Eisensilicat in kolloider Form gefunden haben. Bestimmt man nach STEPHAN den Kieselsäuregehalt vor und nach dem Kochen des angesäuerten Wassers, so wird man nach dem Kochen höhere Werte finden.

Qualitativer Nachweis.

Gelöste Kieselsäure oder Silicat geben in salzsaurer Lösung mit Ammoniummolybdat eine beständige Gelbfärbung.

¹ STOUFF u. HAASE: Über Vorkommen und Entfernung von Arsen in Trinkwässern. Vom Wasser 1937, 12, 111.

² MARSH: Vgl. Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/2, S. 1392. 1935.

³ SCHNEIDER, FYFE, BECKURTS: Arch. Pharm. 1884, 222, 653.

⁴ STEPHAN: Das Verhalten der im Wasser gelösten Kieselsäure im Dampfkessel. Vom Wasser 1928, 2, 127.

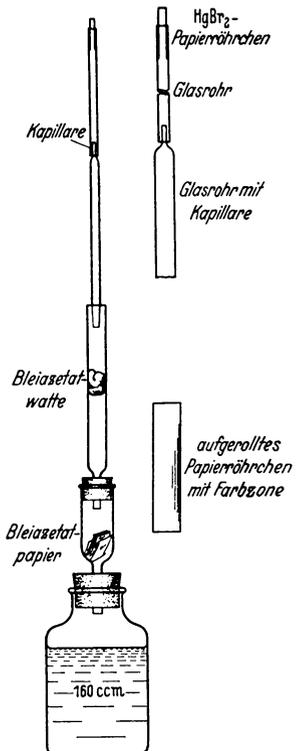


Abb. 6. Bestimmung des Arsens nach BECK und MERRES in der Modifikation von SCHRÖDER und LÜHR.

Nach den Einheitsverfahren säuert man das Wasser zum Nachweis mit 10%iger Salzsäure an und fügt eine Messerspitze voll gepulvertes Ammoniummolybdat zu. Beim Umschwenken entsteht in Gegenwart von Kieselsäure oder Silicaten eine Gelbfärbung.

Quantitative Bestimmung.

a) Colorimetrisches Verfahren. Auf Zusatz von Ammoniummolybdat zur angesäuerten Kieselsäurelösung eintretende Gelbfärbung wird mit einer Kaliumchromatlösung (*R. Nr. 53a*) oder mit einer Pikrinsäurelösung (*R. Nr. 53b*) verglichen. Die Pikrinsäurelösung stimmt meist etwas besser mit der Farbe des Kieselsäurekomplexes überein.

In ein Colorimeterrohr werden 100 ccm, in ein anderes 105 ccm klares, nötigenfalls filtriertes, zu untersuchendes Wasser gegeben. Zu der Probe von 100 ccm werden 4 ccm 25%ige Ammoniummolybdatlösung und 1 ccm 25%ige Salzsäure hinzugefügt. In die Wasserprobe von 105 ccm wird nun so viel Pikrinsäurelösung (*R. Nr. 53b*) geträufelt, bis die Farbe der Flüssigkeiten dieselbe ist. Verbrauchte Kubikzentimeter $\times 10 = \text{mg/Liter SiO}_2$ oder $\times 13 = \text{mg/Liter H}_2\text{SiO}_3$.

AMMER¹ hat auf Grund einer Arbeit von URBACH² ein Untersuchungsverfahren herausgebracht, das bei Anwesenheit von Phosphat bei der Kessel Speisewasserprüfung aber auch in sonstigen Fällen anzuwenden ist. Trübe Wässer sind durch doppelte Faltenfilter zu filtrieren. Bei gefärbten Wässern gibt man zu 200 ccm bis zu 2 g (meist reichen 1—2 Messerspitzen voll) Entfärbungskohle (*carbo animalis siccum*, Merck, Darmstadt) zu und filtriert nach dem Umschütteln.

Von der klaren, auf 20° C abgekühlten Probe gibt man 100 ccm in ein Colorimeterrohr, fügt 1 g Ammoniummolybdat hinzu und schüttelt bis zur Auflösung. Alsdann setzt man 3 ccm Salzsäure (1:3) zu und läßt nach dem Umschütteln 5 Minuten lang stehen. Führt man dann 10 ccm 10%iger Oxalsäurelösung zu, so wird der weniger beständige Phosphorsäurekomplex zerstört. Nach dem Umschütteln läßt man 3 Minuten stehen und colorimetriert. — Die Vergleichslösung stellt man sich her, indem man 100 ccm des zu untersuchenden Wassers in ein Colorimeterrohr gibt und mit destilliertem Wasser bis zur gleichen Schichthöhe auffüllt. Man gibt dann so viel Kaliumchromat- oder Pikrinsäurelösung bis zur Farbgleichheit zu.

Sind im Wasser mehr als 250 mg/Liter PO₄ oder mehr als 20 mg/Liter SiO₂ enthalten, so nimmt man nur 50 ccm oder 25 ccm des zu untersuchenden Wassers und füllt mit destilliertem Wasser auf 100 ccm auf. Die gefundenen Werte sind dann zu multiplizieren.

STROHECKER, VAUBEL und BREITWIESER³ benutzen die Bildung des gelben Molybdänsäurekomplexes in schwefelsaurer Lösung und messen die Farbtiefe im Stufenphotometer. URBACH⁴ gibt Molybdänsäurelösung, Hydrochinonlösung, eine Mischung von Natriumsulfit und Sodalösung sowie Oxalsäurelösung hinzu und photometriert dann im Stufenphotometer.

b) Gewichtsanalytische Bestimmung. Die Bestimmung erfolgt durch Unlöslichmachung der Kieselsäure nach Angaben von TREADWELL und Wägung des Niederschlages.

¹ AMMER: Ein einfaches Verfahren zur Schnellbestimmung der Kieselsäure im Kessel Speisewasser bei Anwesenheit von Phosphat. Vom Wasser 1934, 8, II, 134.

² URBACH: Quantitative Bestimmung der Kieselsäure sowie der Kieselsäure und der Phosphorsäure nebeneinander. Mikrochemie 1934, 14, 189.

³ STROHECKER, VAUBEL u. BREITWIESER: Die stufenphotometrische Bestimmung der Kieselsäure und ihre Anwendung. Zeitschr. analyt. Chem. 1935, 103, 1.

⁴ URBACH: Stufenphotometrische Trinkwasseranalyse. Wien: Emil Haim 1937.

Kieselsäure, Aluminium-, Eisen-, Calcium- und Magnesiumion können in einem Arbeitsgang bestimmt werden. Zuerst wird die Kieselsäure ausgeschieden.

Man dampft 500—1000 ccm Wasser unter Zusatz von Salzsäure zur Trockne ein, befeuchtet den Rückstand mit verdünnter Salzsäure (enthält ein Wasser Zinnverbindungen, so ist mit Salpetersäure einzudampfen und aufzunehmen), dampft nochmals zur Trockne ein und befeuchtet eventuell wieder mit verdünnter Salzsäure und dampft abermals ein. Dann löst man den Rückstand in 10 ccm heißer 10%iger Salzsäure, filtriert und wäscht mit destilliertem Wasser nach, bis die Chloridreaktion (vgl. S. 89) verschwindet, wobei das Filtrat 50 ccm nicht wesentlich überschreiten soll. Das nasse Filter wird in einem gewogenen Platintiegel zunächst bei kleiner Flamme und dann auf dem Gebläse verascht und die Asche nach dem Erkalten (im Exsiccator) möglichst schnell gewogen. Den Glührückstand versetzt man dann mit etwa 2 ccm Wasser, 1 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und etwa 3—5 ccm reiner Flußsäure, verdampft soweit als möglich im Wasserbad, verjagt den Überschuß an Schwefelsäure durch sorgfältiges Glühen über freier Flamme und wägt nochmals nach dem Erkalten. Die Differenz ist SiO_2 . Meist bleibt ein sehr kleiner Rückstand von Aluminium- und Eisenoxyd (der vernachlässigt werden kann) und von Calciumsulfat bei gipsreichen Wässern. Bei zinnhaltigen Wässern besteht der Rückstand aus Zinnoxid, wenn mit Salpetersäure die Meta-Zinnsäure abgeschieden wurde. Zur Identifizierung des Zinns wird der Rückstand in einem Porzellantiegel mit etwas Soda geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst und Natriumsulfidlösung (*R. Nr. 67*) zugegeben. Gelber Niederschlag = Zinn.

Wenn die zur Untersuchung verwendbare Wassermenge nur gering ist, kann man die Kieselsäure auch im Glüh- oder Sulfatrückstand bestimmen, wenn das Wasser vorher filtriert war. Der Glüh- oder Sulfatrückstand wird mehrere Male mit Salzsäure durchfeuchtet und auf dem Wasserbade wieder eingetrocknet. Dann verfährt man weiter wie oben angegeben.

Angabe der Ergebnisse. Es werden auf ganze Milligramm abgerundete Zahlen als SiO_2 angegeben.

Beispiel: Kieselsäure (SiO_2): 16 mg/Liter.

Umrechnungszahlen:

$$\begin{aligned} \text{mg/Liter } \text{H}_2\text{SiO}_3 \text{ (Meta-Kieselsäure)} &= \text{mg/Liter } \text{SiO}_2 \cdot 1,30 \\ \text{mg/Liter } \text{SiO}_2 \text{ (Kieselsäureanhydrid)} &= \text{mg/Liter } \text{H}_2\text{SiO}_3 \cdot 0,77 \\ &= \text{Siliciumdioxid} \end{aligned}$$

46. Alkalien (Kalium und Natrium).

Die meisten natürlichen Wässer enthalten sehr wenig Alkalien. Die Natriummenge überwiegt meistens. In Mineralwässern trifft man oft reichlich Natriumverbindungen an. Enthält ein Wasser größere Mengen an Chlorid, so ist meist auch der Gehalt an Natriumverbindungen hoch. Kalium findet sich in größeren Mengen nur in nitratreichen Wässern. Da organische stickstoffhaltige Abfallprodukte reichlich Kaliumverbindungen enthalten, die mit diesen in das Wasser gelangen können, ist zur Feststellung einer Verunreinigung die Kenntnis des Kaliumgehaltes von normalen Wässern der betreffenden Gegend erforderlich.

a) **Bestimmung durch Berechnung.** Die Summe der ermittelten Millivalwerte für die Anionen (Nitrit-, Nitrat-, Chlor-, Sulfat-, Hydrocarbonat- und eventuell vorhandener Hydrophosphationen) subtrahiert man von der Summe der Kationen (Ammonium-, Magnesium-, Ferro- und Manganionen usw.). Beträgt die Differenz a , so enthält das Wasser a Millival je Liter Alkalien. Millival/Liter $\times 23 =$ mg/Liter Alkalien als Natriumion berechnet.

b) **Gewichtsanalytische Bestimmung.** Das Verfahren beruht darauf, daß man sämtliche anderen Kationen (Sulfat, Phosphat und Kieselsäure) vorherausfällt und die zurückbleibenden

Alkalien in Form der Chloride zur Wägung bringt¹. Bei diesem langwierigen gewichtsanalytischen Verfahren muß mit Fehlern gerechnet werden. Siehe S. 200.

WINKLER² trocknet das zu untersuchende Wasser mit gefällttem Bariumcarbonat ein, laugt den Rückstand mit destilliertem Wasser aus und trocknet die mit Salzsäure versetzte Lösung nochmals ein. Durch Auslaugen mit Isobutylalkohol werden Magnesiumchlorid und Calciumchlorid entzogen und die zurückbleibenden Alkalichloride gewogen.

c) **Maßanalytisches Verfahren.** KIONKA³ hat über eine von WAGNER ausgearbeitete Methode berichtet, die verschiedentlich verbessert worden ist. TILLMANS und NEU⁴ geben ein abgeändertes Verfahren bekannt.

Nach REITH und LOOYEN⁵ soll die titrimetrische Alkalibestimmung auch in der Ausführung von TILLMANS und NEU unregelmäßige Werte ergeben. Sie geben zwei neue Arbeitsvorschriften an.

α) Für mehr als 5 mg/Na. Man nimmt so viel Wasser, daß es 10—50 mg Alkalien enthält (mindestens 250 ccm). Mit 10 ccm 4 N.-Schwefelsäure dampft man in einer Platin- oder Porzellanschale bis zur Trockne ein. Unter Benutzung eines Asbest-Eisendrahtnetzes raucht man die überschüssige Schwefelsäure ab und erhitzt dann noch weitere 10 Minuten stärker.

Der oft kohlehaltige Rückstand wird mit 200 ccm Wasser in einen 300-ccm-ERLENMEYER-Kolben übergespült und erhitzt. Bei beginnendem Sieden gibt man tropfenweise 5 ccm Barytlauge (*R. Nr. 18*) zu und hält noch etwa 1 Minute lang im Sieden. Nach dem Absitzen gibt man in die klare überstehende Flüssigkeit noch einige Tropfen Barytlauge.

Falls noch eine Trübung entsteht, erhitzt man wieder zum Sieden und tropft noch 2 ccm Barytlauge hinzu. Man wiederholt dies so lange, bis Barytlauge keine Trübung mehr verursacht. Dann setzt man nochmals 5 ccm Barytlauge hinzu, hält 1 Minute im Sieden, läßt unter Wasserkühlung erkalten und filtriert mit einem Jenaer Glasfiltertrichter. Kolben und Trichter werden 2mal mit destilliertem Wasser gewaschen. Nachdem man zum Filtrat 2 Tropfen 1%ige Phenolphthaleinlösung gegeben hat, leitet man mit Wasser gewaschene Kohlensäure bis zur Entfärbung ein. Dann hält man die Flüssigkeit in gelindem Sieden, bis die rote Phenolphthaleinfarbe wieder wahrnehmbar ist und kocht dann noch weiter 30 Minuten. Das Volumen der Flüssigkeit soll nach dem Sieden 150—200 ccm betragen. Man läßt vollkommen unter Wasserkühlung erkalten, filtriert durch einen Jenaer Glasfiltertrichter und spült 2mal mit 20 ccm kohlen säurearmem Wasser nach. Das nötigenfalls mit kohlen säurearmem Wasser auf 240 ccm aufgefüllte Filtrat wird mit 1 ccm Mischindicator⁶ und mit $\frac{1}{20}$ N.-Salzsäure bis zum p_H -Wert 4,5 titriert.

β) Für 0,5—5 mg Na. Man verfährt nach der Vorschrift unter α, bis Kohlensäure eingeleitet worden ist. Man hält dann die Flüssigkeit in gelindem Sieden, bis die rote Phenolphthaleinfarbe gerade wieder wahrnehmbar ist (meistens nach 10—25 Minuten), jedenfalls nicht weniger als 10 Minuten. Die Flüssigkeit

¹ Vgl. TILLMANS: Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser, S. 46. Halle a. Saale: W. Knapp 1932.

² WINKLER: Ausgewählte Untersuchungsverfahren für das chemische Laboratorium, S. 89. Stuttgart: Ferdinand Enke 1931.

³ KIONKA: Untersuchung und Wertbestimmung von Mineralwässern und Mineralquellen. Sonderheft aus ABDERHALDEN: Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. IV, Teil 8. Berlin: Urban & Schwarzenberg 1928.

⁴ TILLMANS u. NEU: Titration der Alkalien im Wasser. Z. 1931, 62, 593.

⁵ REITH u. LOOYEN: Die Titration der Alkalien in Trinkwässern. Zeitschr. analyt. Chem. 1938, 113, 252.

⁶ 4 Teile 1% alkoholische Bromkresolgrünlösung, 1 Teil 1% alkoholische Dimethylgelblösung und 10 Teile Alkohol für die p_H -Werte zwischen 4 und 5.

wird vom Bariumcarbonat stark getrübt. Dann pipettiert man genau 10 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Natriumcarbonatlösung ein und kocht noch 5 Minuten. Das Volumen soll nach dem Sieden etwa 180—250 ccm betragen. Nach dem Erkalten (Uhrglas auf dem Kolben) wird filtriert und wie in der Vorschrift α) titriert.

Es wird mit denselben Reagenzien eine Blindprobe ausgeführt, indem man 10 ccm 4 N.-Schwefelsäure in einer Schale abraucht und weiter verfährt nach Vorschrift β).

Die Anzahl der nach Vorschrift β ermittelten Millival Alkalien (K + Na) im Ausgangsmaterial = (Kubikzentimeter Säureverbrauch des zu untersuchenden Wassers minus Kubikzentimeter Säureverbrauch der Blindprobe) \times Normalität der Säure \times 1,008.

Die Anzahl der nach Vorschrift α ermittelten Millival-Alkalien (K + Na) im Ausgangsmaterial = [Kubikzentimeter Säureverbrauch \times Normalität der Säure] vermindert um die Korrekturzahl k (bei Millival 0,20 — 0,30 : $k = 0,04$, bei 0,31 — 0,52 : $k = 0,03$, bei 0,53—0,87 : $k = 0,02$, bei 0,88—1,36 : $k = 0,01$, über 1,37 : $k = 0$).

Bei Angabe der Gewichtsmenge an Alkalisalz als Natrium wird ein gewisser Fehler begangen, wenn Kalium zugegen ist (Atomgewicht von Natrium = 23, von Kalium = 39).

Angabe der Ergebnisse. Es werden auf ganze Milligramm abgerundete Zahlen pro Liter angegeben.

Beispiel: Natrium + Kalium (Na + K): 34 mg/Liter (als Na berechnet).

Bei Millivalangabe entspricht 1 Millival 23 mg Na (oder 39 mg K).

Umrechnungszahlen:

mg/Liter NaCl	=	mg/Liter Na' \cdot 2,542
mg/Liter Na'	=	mg/Liter NaCl \cdot 0,393
Millival/Liter Na'	=	$\frac{\text{mg/Liter Na}'}{23}$ = mg/Liter Na' \cdot 0,0434
mg/Liter KCl	=	mg/Liter K' \cdot 1,907
mg/Liter K'	=	mg/Liter KCl \cdot 0,524
Millival/Liter K'	=	$\frac{\text{mg/Liter K}'}{39,1}$ = mg/Liter K' \cdot 0,0256.

47. Kalium.

In dem Gemisch der Alkalien, wie sie nach dem maßanalytischen oder nach dem gewichtsanalytischen Verfahren gewonnen werden, kann man den Kaliumgehalt gesondert bestimmen. Siehe S. 200.

a) Maßanalytisches Verfahren. Das gewichtsanalytisch bestimmte Gemenge von Kalium- und Natriumchlorid (s. S. 115) wird in 10 ccm Lithiumhydrotartratlösung (*R. Nr. 59*) gelöst. Bei einem größeren Gehalt an ermittelten Alkalien von mehr als 70 mg nimmt man etwas mehr von der Lösung. Die Abscheidung des Kaliumhydrotartrates beginnt schon in einigen Minuten, ist aber erst in etwa 2 Stunden vollkommen. Während dieser Zeit ist das Bechergläschen gut bedeckt in einer gleichbleibenden Zimmertemperatur zu halten. Der Niederschlag ist gelegentlich mit einem kleinen Glasstab umzurühren. Dann sammelt man den Niederschlag in einen kleinen Glastrichter, in den ein kleiner mit Reagens Nr. 93 benetzter Wattebausch hineingedrückt wird.

Das Bechergläschen und der Niederschlag werden mit 10—20 ccm Reagens Nr. 93 gewaschen und der Niederschlag in etwa 10 ccm heißem Wasser gelöst. Die Lösung wird nach Zugabe von 1 Tropfen 1%iger Phenolphthaleinlösung mit $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge, die am besten auf reines Kaliumhydrotartrat einzustellen ist, titriert. Verbrauchte ccm \cdot 3,91 = mg Kaliumion in der angewendeten Wassermenge.

b) Colorimetrisches Verfahren. Das bei der maßanalytischen Bestimmung der Alkalien (s. S. 116) erhaltene Filtrat dampft man ein, nimmt mit Wasser

(meist 5—10 ccm) auf, filtriert und wendet das Kalium-Kobalti-Nitritverfahren an. ALTEN, WEILAND und KURMIES¹ geben folgende Arbeitsvorschrift:

1 ccm der zu untersuchenden kaliumhaltigen Lösung, die neutral oder essigsauer sein muß und aus der Ammonsalze entfernt sind, wird in ein spitz zulaufendes Zentrifugengläschen aus Jenaer Glas einpipettiert und mit Natriumchlorid p. a. gesättigt. Zu dieser gesättigten Lösung fügt man 1 ccm des frisch filtrierten Fällungsreagenzes (*R. Nr. 54*) und läßt über Nacht im Eisschrank stehen. Der Niederschlag wird 10 Minuten bei 3000 Touren zentrifugiert, die überstehende Flüssigkeit mittels Capillarhebers abgesaugt und, nachdem die Hauptmenge des überschüssigen Reagenzes einmal mit 2 ccm Wasser und einmal mit 2 ccm wäßrigem Alkohol (1:1) entfernt ist, mit 96%igem Alkohol bis zur Nitritfreiheit gewaschen, was nach 4—5maliger Behandlung mit je 2 ccm erreicht ist.

Da die Löslichkeit des Kaliumniederschlages mit der Temperatur stark ansteigt, ist an warmen Tagen unbedingt Eiswasser und eisgekühlter Alkohol zum Auswaschen zu verwenden. Der Niederschlag wird in 5 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge unter Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst. Niederschlagsmengen bis zu 25 γ K werden in einen 50-ccm-Kolben übergeführt. Größere Mengen werden in einen 100-ccm-Kolben gebracht und bis zur Marke aufgefüllt. Ein aliquoter Teil, der ungefähr 25 γ K enthalten soll, wird, nachdem das beim Lösen des Niederschlages ausgefallene Kobalhydroxyd abfiltriert ist, in einen 50-ccm-Kolben gebracht. Dann fügt man je 1 ccm einer 1%igen Sulfanilsäurelösung (in 30%iger Essigsäure) und einer Naphthylaminlösung (*R. Nr. 66*) hinzu, wartet 10 Minuten, bis sich die Färbung quantitativ entwickelt hat, macht mit 10 ccm 2 N.-Natronlauge alkalisch, füllt bis zur Marke auf und colorimetriert gegen Nitritstandardlösungen (*R. Nr. 73*) annähernd gleichen Nitritgehaltes wie die Versuchslösungen.

Nach BOYE² kann man das Kalium als $K_3CO(NO_2)_6$ fällen und in der Lösung des Niederschlages das Kobalt mit Ammoniumrhodanidlösung colorimetrisch bestimmen oder das Kalium als $K_2NaCO(NO_2)_6$ fällen und zur Lösung: $Na_4Fe(CN)_6$ und Cholinhydrochlorid fügen. Die smaragdgrüne Färbung wird dann colorimetrisch ausgewertet.

OHLE³ hat ein relativ einfaches Kaliumbestimmungsverfahren für die Wasseranalyse ausgearbeitet.

c) **Bestimmung durch Berechnung.** Subtrahiert man den für Natrium ermittelten Wert in Millival/Liter (s. S. 119) von den für Alkalien (Na + K) ebenfalls in Millival/Liter (s. S. 117), so erhält man den Gehalt an Kalium in Millival/Liter. Siehe auch S. 200.

Angabe der Ergebnisse. Es werden auf ganze Milligramm abgerundete Zahlen pro Liter angegeben.

Beispiel: Kalium (K): 3 mg/Liter.

Bei Millivalangabe entspricht 1 Millival/Liter K-Ion 36 mg.

Umrechnungszahlen:

$$\begin{aligned} \text{mg/Liter K} &= \text{mg/Liter K}_2\text{O} \cdot 0,830 \\ \text{mg/Liter K}_2\text{O} &= \text{mg/Liter K} \cdot 1,205. \end{aligned}$$

48. Natrium.

Noch einfacher als Kalium läßt sich Natrium aus dem Gemenge der isolierten Alkalien ermitteln.

¹ ALTEN, WEILAND u. KURMIES: Vergleichende Untersuchungen zur kolorimetrischen Kaliumbestimmung. Zeitschr. Pflanzenernähr., Düngung u. Bodenkunde Abt. A 1933, 32, 180.

² BOYE: Chem.-Ztg. 1935, 59, 359.

³ OHLE: Die Bestimmung des Kaliums im Wasser. Vom Wasser 1939, 14.

a) Gewichtsanalytisches Verfahren¹. Man dampft die bei der maßanalytischen Bestimmung der Alkalien austitrierte Flüssigkeit zur Trockne ein, oder man nimmt das bei der gewichtsanalytischen Bestimmung erhaltene Salzmisch und löst beides unter Zusatz von einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure wieder auf. Man nimmt so viel von der Flüssigkeit, daß ungefähr 10 mg Natrium darin enthalten sind. Bei Trübung der Flüssigkeit wird filtriert und das Filtrat mit dem Waschwasser auf 5 ccm eingedampft. Nach Abkühlung gibt man 75 ccm Reagens Nr. 91 zu. In 2—3 Stunden, unter zeitweiligem Umrühren mit einem Glasstab, ist eine vollständige Fällung erfolgt, die man in einen gewogenen GOOCH-Tiegel abfiltriert, mit 96%igem Alkohol mehrere Male auswäscht, bei 110° C trocknet und wägt.

Berechnung. Mehrgewicht des Tiegels $\times 0,016557 = \text{Na} \times 0,042084 = \text{NaCl}$ in der angewandten Wassermenge.

b) Colorimetrisches Verfahren. URBACH² benutzt die colorimetrische Bestimmungsmethode von ALTEN und WEILAND³, die auf der Reaktion des Uranylions mit Ferrocyanid beruht, zu einer stufenphotometrischen Bestimmung.

c) Bestimmung durch Berechnung. Subtrahiert man den für Kalium ermittelten Wert in Millival/Liter (s. S. 118) von den für Alkalien (Na + K) ebenfalls in Millival/Liter (s. S. 117), so erhält man den Gehalt an Natrium in Millival/Liter.

Angabe der Ergebnisse. Es werden auf ganze Milligramm abgerundete Zahlen pro Liter angegeben.

Beispiel: Natrium (Na): 15 mg/Liter.

Bei Millivalangabe entspricht 1 Millival Na-Ion 23 mg.

Umrechnungszahlen:

$$\text{mg/Liter Na} = \text{mg/Liter Na}_2\text{O} \cdot 0,742$$

$$\text{mg/Liter NaO}_2 = \text{mg/Liter Na} \cdot 1,348.$$

49. Calcium.

Calcium ist der häufigste Bestandteil des natürlichen Wassers. Nach SANDER⁴ ist die Bestimmung des Calciumgehaltes eines Wassers von Bedeutung für seine Verwendung zu landwirtschaftlicher Nutzung sowie für die Beurteilung der Abflüsse aus Lederfabriken, aus Fabriken zur Herstellung von Soda nach dem Ammoniak-Sodaverfahren, zur Herstellung von Calciumchlorat nach LIEBIG, zur Ammoniakgewinnung aus Gaswässern und Kokereien. Die Bestimmung des Calciumgehaltes ist ferner bei den Abwässern erforderlich, die wie die Zuckerfabrikabwässer mit Kalk behandelt werden, oder bei denen, die mit Chlorkalk versetzt werden.

Qualitativer Nachweis.

Ungefähr 50 ccm Wasser werden mit Salzsäure schwach angesäuert, mit Ammoniak schwach alkalisiert und 4%ige Ammoniumoxalatlösung hinzugefügt. Es fällt hierauf Calciumoxalat in Form weißen Niederschlages aus, welcher in Salzsäure, jedoch nicht in Essigsäure löslich ist. Dagegen bleibt das Magnesium-Ammoniumoxalat in Lösung.

¹ Vgl. SPLITZGERBER u. NOLTE: Untersuchung des Wassers. In ABDERHALDEN: Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. IV, Teil 15, S. 483. Berlin: Urban & Schwarzenberg 1931.

² URBACH: Stufenphotometrische Trinkwasseranalyse. Wien: Emil Haim u. Co. 1937.

³ ALTEN u. WEILAND: Ein Beitrag zur kolorimetrischen Bestimmung des Natriums. Zeitschr. Pflanzenernähr., Düngung u. Bodenkunde, Abt. A 1933, 31, 252.

⁴ SANDER: Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1932, 8, 86.

Quantitative Bestimmung.

Vorbehandlung. Die meisten Wässer, auch Oberflächenwässer, bedürfen in der Regel keiner Vorbehandlung.

Enthält das Wasser Eisen, so werden 100—200 ccm mit Salzsäure angesäuert, mit Brom versetzt, auf ein kleines Volumen durch Sieden eingengt und nach Zugabe von etwas Ammoniumchlorid durch Ammoniak gefällt und filtriert. Andere Schwermetalle fällt man mit Schwefelwasserstoff in saurer Lösung oder durch Schwefelammonium in ammoniumsalzhaltiger Lösung. Die organischen Stoffe werden nach den Einheitsverfahren gleichzeitig mit der Beseitigung des Eisens ohne Zusatz von Brom durch Zugabe von 3 ccm 10%iger Ammoniumpersulfatlösung und 10 Minuten langes Kochen zerstört.

SANDER¹ dampft bei stärker verunreinigten Abwässern im unfiltrierten Zustand auf dem Wasserbad unter Zusatz von 1—2 ccm Salpetersäure ein und glüht schwach. Der Rückstand wird in heißem salpetersäurehaltigem Wasser gelöst und weiterverarbeitet.

a) Gewichtsanalytische Bestimmung.

O. MAYER bestimmt, wie früher üblich, den Calciumgehalt in einer eingedampften Probe nach Abscheidung der Kieselsäure, des Eisens und des Aluminiums.

Bei direkter Bestimmung nimmt man je nach dem Calciumgehalt 200—500 ccm der wenn nötig vorbereiteten Probe, säuert mit Essigsäure schwach an, gibt etwas Ammoniumchlorid hinzu, erhitzt zum Sieden und gibt tropfenweise 10—15 ccm 4%ige Ammoniumoxalatlösung unter Umrühren zu, wobei das Calciumoxalat ausfällt. Man läßt die Flüssigkeit noch etwa 15 Minuten über kleingestellter Flamme stehen und dann vollständig erkalten. Darauf wird der Niederschlag abfiltriert. Man gibt zunächst die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit durchs Filter, dekantiert dann den Niederschlag mit heißem, ammoniumoxalathaltigem Wasser dreimal und bringt ihn schließlich auf das Filter². Man wäscht das Filter mit heißem Wasser³ aus, bis einige Tropfen des Filtrates zu etwas Calciumchloridlösung gegeben keinen Niederschlag mehr erzeugen. Dann gibt man etwas einer Mischung gleicher Raumteile Methyl- und Athylalkohol hinzu, verascht den Niederschlag samt Filter in einem Platin- oder Quarztiegel und glüht auf dem Gebläse. Dann läßt man den Tiegel im Exsiccator erkalten und wägt. Nach nochmaligem Glühen wiederholt man die Wägung in rascher Ausführung bis zur Gewichtskonstanz.

In stark salzhaltigem Wasser und bei geringem Calciumgehalt sowie bei großem Magnesiumgehalt ist der Niederschlag auf dem Filter wieder in Salzsäure zu lösen, auf 200 ccm zu verdünnen, gegen Methylorange zu neutralisieren und nochmals zu fällen, wenn der Magnesiumgehalt 375 mg/Liter Mg übersteigt⁴.

Das durch die Wägung ermittelte CaO wird auf 1 Liter Wasser berechnet. Umrechnungen in Ca⁺⁺ usw. siehe unter Angabe der Ergebnisse.

b) Maßanalytische Bestimmung.

Man kann wie bei der gewichtsanalytischen Bestimmung verfahren. Der ausgewaschene Niederschlag wird nach LEICK⁵ in das Glas, in dem die Fällung

¹ Siehe Fußnote 4, S. 119.

² Zum Beispiel von Schleicher & Schüll, Blauband Nr. 589 oder gleichwertige.

³ Man vermeide ein zu langes Auswaschen, da Calciumoxalat in heißem Wasser immerhin merklich löslich ist (14 mg/Liter in Wasser von 95°).

⁴ Vgl. CANOL: Über die Bestimmung von Calcium und Magnesium in Gegenwart verschiedener Salze. Bull. Soc. Chim. France (4), 29, 152. Chem. Zentralbl. 1921, II, 919. — Sowie NOLL: Trennung kleiner Mengen Calcium von größeren Mengen Magnesium im Wasser. Chem.-Ztg. 1925, 49, 1071.

⁵ LEICK: Zur Bestimmung der Härte im Wasser. Zeitschr. analyt. Chem. 1932, 87, 81.

stattfind, gepreßt unter Durchstoßung des Filters, in verdünnter Schwefelsäure auf ungefähr 70° erwärmt und mit $\frac{1}{20}$ oder $\frac{1}{10}$ N.-Kaliumpermanganatlösung titriert oder man verfährt wie folgt¹.

In einem 300-ccm-ERLENMEYER-Kolben erhitzt man 100 ccm des eventuell vorbehandelten Wassers nach Neutralisation gegen Methylorange bis etwa 60° und gibt 2 ccm 20%ige Kaliumoxalatlösung hinzu, bei sehr kalkhaltigen Wässern entsprechend mehr. Um den Niederschlag grobkörnig zu machen, erhitzt man zum Sieden und kocht einige Minuten. Sobald sich der Niederschlag gut abgesetzt hat, wird abfiltriert. Der Kolben wird nun gut ausgespült, wobei es nicht nötig ist, den Niederschlag quantitativ aufs Filter zu bringen. Der Niederschlag wird mit heißem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser keine Chloridreaktion mehr zeigt (vgl. S. 89). Das Filter wird in das Gefäß, in dem die Fällung erfolgte, gebracht, 100 ccm heißes Wasser und 10 ccm Schwefelsäure (1 + 3) zugegeben und das Calciumoxalat mit $\frac{1}{20}$ N.-Kaliumpermanganatlösung titriert.

Bei der Titration läßt man zunächst nur 1 ccm zufließen und wartet einige Sekunden, bis die Färbung wieder verschwunden ist. Die so eingeleitete Reaktion geht im weiteren Verlauf der Titration momentan vor sich. Bis gegen Ende der Titration kann man die Lösung in einem Strahl zugeben. Zum Schluß gibt man tropfenweise zu, um ein Übertitrieren zu vermeiden. Das Filter darf, wie in einem blinden Versuch festzustellen ist, keinen Kaliumpermanganatverbrauch verursachen.

Verbrauchte Kubikzentimeter = mg Ca; $\times 1,4$ = mg CaO in der angewendeten Wassermenge.

SCHMIDT² weist darauf hin, daß die Fällung mit Kaliumoxalat etwas zu niedrige Werte liefert. Nach von LUCK und MEYER^{1b} sind die Fehler aber so gering, daß sie für die Praxis vernachlässigt werden können.

KUISEL³ gibt bei der Titration mit Kaliumpermanganat als Indicator einige Tropfen Ferro-Phenanthrolin zu (0,5 g o-Phenanthrolin [sublimiert] werden in 10 ccm 0,1 N.-Ferro-Ammoniumsulfatlösung gelöst und auf 500 ccm mit Wasser aufgefüllt). Der Umschlag ist dann sehr scharf von rot in blau.

URBACH⁴ hat eine stufenphotometrische Methode zur Bestimmung des Calciums ausgearbeitet.

e) Bestimmung durch Berechnung.

Kalkhärte (CaH.) = Gesamthärte (GH.) minus Magnesia Härte (MgH.) vgl. S. 124. Kalkhärte $\times 7,15$ = Ca mg/Liter.

Die Berechnung wird ungenau, wenn die Magnesia Härte größer als die Kalkhärte ist⁵. Angabe der Ergebnisse. Es werden auf Zehntel Milligramm abgerundete Zahlen angegeben.

Beispiel: Calcium (Ca): 45,2 mg/Liter.

Umrechnungszahlen:

$$\text{mg/Liter Ca}^{++} \text{ (Calciumion)} = \text{mg/Liter CaO} \cdot 0,715$$

$$\text{mg/Liter CaO Calciumoxyd-Kalk)} = \text{mg/Liter Ca}^{++} \cdot 1,399$$

$$\text{Kalkhärte (CaH) in d. H.}^{\circ} = \frac{\text{mg/Liter CaO}}{10} \text{ oder}$$

$$\frac{\text{mg/Liter Ca}^{++}}{7,15} = \text{mg/Liter Ca}^{++} \cdot 0,14$$

¹ a) „Untersuchungsmethoden der Flußwasseruntersuchungsämter“, zusammengestellt von PRÜTZ, Hildesheim, NOLTE, Magdeburg u. a. Nicht erhältlich im Buchhandel, sondern von den Flußwasseruntersuchungsämtern. — b) von LUCK u. MEYER: Eine Schnellmethode zur Bestimmung der Gesamthärte durch getrennte Bestimmung von Kalk und Magnesia. Zeitschr. angew. Chem. 1928, 41, 1282.

² SCHMIDT: Über die Trennung und die titrimetrische Bestimmung von Kalk und Magnesia. Kleine Mitt. Landesanst. Wasser-, Boden- u. Luftthygiene 1927, 3, 21.

³ KUISEL: Neue Methoden der Wasseranalyse, 2. Mitt. Helv. chim. Acta 1935, 18, 341.

⁴ URBACH: Stufenphotometrische Trinkwasseranalyse, S. 120. Wien: Emil Haim 1937.

⁵ Bei natürlichen Wässern selten, wohl aber in solchen, die durch Kaliendlaugen beeinflusst werden.

$$\begin{aligned} \text{Millival/Liter Ca}^{++} &= \frac{\text{mg/Liter CaO}}{28} = \text{mg/Liter CaO} \cdot 0,0357 \quad \text{oder} \\ &\frac{\text{mg/Liter Ca}^{++}}{20} = \text{mg/Liter Ca}^{++} \cdot 0,05. \end{aligned}$$

50. Magnesium.

Magnesiumsalze sind ein ständiger Bestandteil der natürlichen Wässer, wenn auch im allgemeinen der Gehalt an Calciumverbindungen überwiegt.

Enthält ein Vorfluter viel Magnesium und größere Mengen Chlorid und Sulfat, so kann nach SANDER¹ eine Beeinflussung aus chemischen Fabriken der Kaliindustrie oder aus Salinen vorliegen.

Qualitativer Nachweis.

Magnesiumionen geben mit Titangelb (Methylbenzothiazol²) je nach Menge eine rote bis rotbraune Färbung. Ferro Eisen, Mangan, Aluminium, Zink und Kupfer stören die Reaktion durch Aufhellung der Färbung.

Zum Nachweis versetzt man nach den Einheitsverfahren 10 ccm Wasser im Reagensglas mit 0,2 ccm einer 0,1%igen wäßrigen Titangelblösung und 1 Tropfen 10%iger Natronlauge. 0,5 mg/Liter Magnesium, entsprechend 0,12° d.MgH. (vgl. S. 124), sind neben reichlich Calcium noch nachweisbar.

Quantitative Bestimmung.

a) Im Filtrat der Calciumbestimmung.

α) Gewichtsanalytische Bestimmung. Das Filtrat mit dem Waschwasser von der Calciumabscheidung (S. 120) versetzt man mit einigen Kubikzentimetern 10%iger Ammoniumchloridlösung, mit einem Überschuß von 10%iger Natriumphosphatlösung, fügt einige Tropfen 1%ige Phenolphthaleinlösung hinzu, erhitzt zum Sieden, versetzt die heiße Lösung tropfenweise unter beständigem Umrühren bis zur bleibenden Rotfärbung und dann mit $\frac{1}{5}$ ihres Volumens mit 10%iger Ammoniaklösung. Man filtriert nun nach 2—3stündigem Stehen (am besten durch einen Platin-GOOCH-Tiegel), wäscht mit $2\frac{1}{2}$ %igem Ammoniak, gibt dann etwas einer Mischung Methylalkohol-Äthyläther hinzu, trocknet und glüht auf dem Gebläse oder in einem elektrischen Ofen, bis der Niederschlag rein weiß ist.

$$\text{mg Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 0,3621 = \text{mg MgO}.$$

β) Maßanalytische Bestimmung. Man verfährt wie bei der gewichtsanalytischen Bestimmung. Der ausgewaschene Niederschlag wird nach LEICK³ mit dem Filtrat in das Glas, in dem die Fällung stattfand, gespült und in einer abgemessenen Menge $\frac{1}{10}$ N.-Schwefelsäure gelöst. Der Überschuß an Schwefelsäure wird mit Kalilauge zurücktitriert, deren Faktor durch einen blinden Versuch bestimmt wurde. Die Genauigkeit beträgt $\pm 0,1$ bis $\pm 0,5$ mg. Von den Flußwasseruntersuchungsämtern wird das von VON LUCK und MEYER⁴ etwas abgeänderte Verfahren von BERG angewendet⁵.

¹ SANDER: Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1932, 8, 88.

² KOLTHOFF: Chem. Weekblad 1927, 24, 254 oder Mikrochemie „Emich-Festschrift“ 1930, 180.

³ LEICK: Zur Bestimmung der Härte im Wasser. Zeitschr. analyt. Chem. 1932, 87, 81.

⁴ VON LUCK u. MEYER: Eine Schnellmethode zur Bestimmung der Gesamthärte durch getrennte Bestimmung von Kalk- und Magnesiaihärte. Zeitschr. angew. Chem. 1928, 41, 1282.

⁵ Vgl. auch die Bestimmung nach NEHRING: Zeitschr. Pflanzenernähr., Düngung u. Bodenkunde Abt. A 1931, 21—22, 300. — Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/2, S. 1233. Berlin: Julius Springer 1935.

Zu 100 ccm Filtrat der Calciumfällung gibt man nach dem Erkalten 10 ccm einer 25%iger Lösung von Ammoniumchlorid in 25%igem Ammoniak, sowie 2—4 ccm einer 2%iger Lösung von Ortho-Oxychinolin in 25%igem Alkohol, indem man letztere Lösung vorsichtig über die Flüssigkeit schichtet. Nach 5 Minuten, bei sehr kleinen Mengen Niederschlag 30 Minuten, erhitzt man zum Sieden. Beim Verschwinden der gelben Farbe gibt man sofort wieder etwas Oxychinolinlösung zu. Nach kurzem Aufkochen läßt man erkalten und filtriert nach einer Stunde. Das Becherglas spült man mit 2 $\frac{1}{2}$ %igem Ammoniak gut aus. Nach dreimaligem Auswaschen mit 2 $\frac{1}{2}$ %igem Ammoniak wird der Niederschlag auf dem Filter mit 10%iger Salzsäure gelöst und auch das Becherglas gut ausgespült. Die Salzsäurelösung wird in einen ERLÉNMEYER-Kolben mit eingeschlifftem Stopfen mit einigen Tropfen 1%iger Indigocarminlösung versetzt, und zwar bei kleineren Mengen Magnesium mit einem, bei größeren mit 2—3 Tropfen und ist für die mittels einer blinden Probe festgestellte entsprechende Korrektur zu verwenden. Die blaue Flüssigkeit wird mit $\frac{1}{10}$ N.-Bromat-Bromidlösung bis gelb übertitriert und unter Zugabe von Kaliumjodid und Stärke mit $\frac{1}{100}$ N.-Thiosulfatlösung zurücktitriert (Kolben möglichst verschlossen halten). x ccm Bromat-Bromidlösung $\times 2,8 =$ Magnesia-härte in d $^{\circ}$. (Herstellung der Bromat-Bromidlösung S. 200, Fußnote.)

b) Direkt im zu untersuchenden Wasser.

α) Maßanalytische Bestimmung. Nach FROBOESE¹ gibt man bis zur deutlichen sauren Reaktion gegen Methylorange zu 200 ccm Wasser $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure. Nach dem Erhitzen zum Sieden fügt man tropfenweise 5 ccm 10%ige Kaliumoxalatlösung hinzu. Nach dem Abkühlen wird gegen Phenolphthalein neutralisiert. Nach Beseitigung der Rosafärbung durch einen Tropfen $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure wird sofort mit $\frac{1}{10}$ N.-Kaliumpalmitatlösung (*R. Nr. 47*) bis zur carminroten Färbung titriert. Die Färbung muß nach Zusatz von 3 Tropfen $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure wieder verschwinden. Vom Verbrauch zieht man 0,3 ccm ab.

Verbrauchte Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ N.-Kaliumpalmitatlösung $\times 1,22 =$ mg Mg oder $\times 2,02 =$ mg MgO in der angewendeten Wassermenge. Durch entsprechende Multiplikation erhält man mg/Liter. Weitere Berechnung vgl. S. 124.

Es ist zu beachten, daß bei der Magnesiumtitration nach BLACHER die Rotfärbung nicht so intensiv wie bei der Bestimmung der Gesamthärte (vgl. S. 129) ist. Der Ungeübte macht am besten einen blinden Versuch mit einer Magnesiumlösung von bestimmtem Gehalt (*R. Nr. 60*).

β) Colorimetrische Bestimmung. Vorbehandlung. Zwertiges Eisen wird durch Belüftung unschädlich gemacht. Mangan² muß durch Zusatz eines Tropfens Permanganatlösung und Schütteln mit Aktivkohle (Hydraffin) mit anschließender Filterung entfernt werden. Harte Wässer sind vorher etwa auf 5 $^{\circ}$ zu verdünnen. Aluminium ist bei einem Gehalt von über 0,2 mg/Liter mit Hilfe von Eisenchlorid und Kaliumbicarbonat auszuscheiden. Beim Vorhandensein von Zink und Kupfer ist das Verfahren nicht anwendbar.

Ausführung: Der günstigste Meßbereich liegt bei 0,24—2,4 mg/Liter Mg. Das Untersuchungswasser ist mit so viel destilliertem Wasser zu mischen, daß die Verdünnung die Gesamthärte von etwa 2 $^{\circ}$ aufweist. Bei einem sehr geringen Anteil des Magnesiums an der Gesamthärte muß weniger verdünnt werden. Bicarbonat ist dann durch Zusatz von $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure und Durchblasen von Luft unschädlich zu machen.

¹ FROBOESE: Schnelle Bestimmung des Magnesiums durch Titration bei Gegenwart von Calcium. *Zeitschr. angew. Chem.* 1914, 89, 370.

² Mangan darf im verdünnten Untersuchungswasser höchstens in einer Menge von 0,1 mg/Liter vorhanden sein.

Dem zu verdünnenden Untersuchungswasser und der Vergleichslösung ist nach SCHMIDT und GAD¹ so viel 1%ige Calciumchloridlösung zuzugeben, daß die Kalkhärte nach dem Auffüllen auf 50 ccm 10° beträgt.

1 ccm der 1%igen Calciumchloridlösung enthält 10 mg CaCl₂ = 5 mg CaO. 50 ccm haben somit 10 Härtegrade.

Hat man z. B. ein Wasser mit 10 Härtegraden, so nimmt man 10 ccm und gibt 0,8 ccm 1%ige Kaliumchloridlösung hinzu. Nach Auffüllen mit destilliertem Wasser auf etwa 48 ccm gibt man 1 ccm einer 0,1%igen wäßrigen Lösung von Titangelb und 1 ccm einer 3%igen Natronlauge zu und mischt. Nach 2—3 Minuten kann mit gleichartig vorbehandelten Vergleichslösungen colorimetriert werden. Die Herstellung der Vergleichslösung erfolgt mit Hilfe der Magnesiumstandardlösung (*R. Nr. 60*). 1 ccm dieser Lösung mit 1 ccm Calciumchloridlösung auf 50 verdünnt, zeigt einen Magnesiumgehalt von 1,2 mg Mg oder 2,0 mg/Liter MgO an. Stimmt die Färbung mit dem oben angegebenen verdünnten Untersuchungswasser überein, so beträgt der Magnesiumgehalt infolge der 5fachen Verdünnung 6 mg Mg oder 10 mg/Liter MgO. Bei einiger Übung gelingt es mit 3—4 Vergleichslösungen, den Magnesiumgehalt des verdünnten Wassers mit einer Genauigkeit von 0,12 mg/Liter Mg zu bestimmen.

URBACH² hat eine stufenphotometrische Methode zur Bestimmung des Magnesiums ausgearbeitet.

c) Durch Berechnung.

Magnesiahärte (MgH.) = Gesamthärte (GH.) minus Kalkhärte (CaH.)
vgl. S. 121. Magnesiahärte $\times 4,31 = \text{Mg in mg/Liter}$.

Die so erhaltenen Magnesiumwerte sind ungenau, da der unvermeidliche Analysenfehler bei der Calciumbestimmung voll auf das meist in geringerer Menge im Wasser vorhandene Magnesium entfällt, so daß der prozentuale Fehler für den Magnesiumwert sehr groß sein kann.

Angabe der Ergebnisse. Es werden auf Zehntel Milligramm abgerundete Zahlen angegeben.

Beispiel: Magnesium (Mg): 14,3 mg/Liter.

Umrechnungszahlen:

$$\begin{aligned} \text{mg/Liter Mg}'' \text{ (Magnesiumion)} &= \text{mg/Liter MgO} \cdot 0,603 \\ \text{mg/Liter MgO (Magnesiumoxyd-Magnesia)} &= \text{mg/Liter Mg}'' \cdot 1,658 \end{aligned}$$

$$\text{Magnesiahärte (MgH.) in d.H.}^\circ = \frac{\text{mg/Liter MgO} \cdot 1,4}{10} = \text{mg/Liter MgO} \cdot 0,14 \quad \text{oder} \\ \text{mg/Liter Mg}'' \cdot 0,2321$$

$$\begin{aligned} \text{Millival/Liter Mg}'' &= \frac{\text{mg/Liter MgO}}{20,16} = \text{mg/Liter MgO} \cdot 0,0496 \quad \text{oder} \\ &= \frac{\text{mg/Liter Mg}''}{12,16} = \text{mg/Liter Mg}'' \cdot 0,0822. \end{aligned}$$

Bestimmung des Magnesiumchlorids und des Calciumchlorids.

Durch die Abwässer der Kaliindustrie werden den als Vorfluter in Frage kommenden Flußläufen (hauptsächlich betroffen ist das Elbe- und Wesergebiet in Deutschland) große Mengen von Natriumchlorid und Magnesiumchlorid zugeführt. Letzteres kann infolge seines intensiv bitteren Geschmacks das Flußwasser z. B. zu Trinkwasserzwecken unbrauchbar (über 168 mg/Liter MgCl₂) machen³.

¹ SCHMIDT u. GAD: Über ein kolorimetrisches Verfahren zur Bestimmung des Magnesiums im Wasser. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1937, 13, 326.

² URBACH: Stufenphotometrische Trinkwasseranalyse. Wien: Emil Haim 1937.

³ a) Vgl. STOFF: Beiträge zur Beurteilung der Frage über die Verwendung von Kaliendlaugen und kochsalzhaltigem Trinkwasser zur Kaffee- und Teebereitung. Kleine Mitt. Landesanst. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1917, 22, 194. — b) Über den Geschmack von

Das Magnesiumchlorid (bzw. $MgCl_2 + CaCl_2$) kann aus der Chloridhärte (vgl. Fußnote 3, S. 130 u. Tabelle 15, S. 189) ungefähr berechnet werden¹. Außerdem hat man versucht, die Löslichkeit des Magnesiumchlorids in Alkohol (sowie Alkohol und Äther) auszunutzen und hiermit den Abdampfrückstand auszuziehen.

Beim Eindampfen eines Wassers entstehen neue Salzkombinationen. Es scheiden sich der Reihenfolge nach aus: Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Natriumchlorid, Magnesiumchlorid, evtl. Magnesiumnitrat. Reichen Carbonationen und Sulfationen nicht zur völligen Füllung des Calciumions aus, dann wird der Eindampfrückstand überdies noch Calciumchlorid und Calciumnitrat enthalten. Wenn ein Wasser überschüssiges Sulfation (z. B. Natriumsulfat) enthält, so wird zugeführtes Magnesiumchlorid beim Eindampfen in alkoholunlösliches Sulfat verwandelt. Wird einem Wasser Calciumchlorid aus Ammoniak-sodafabrikabwässern zugeführt, so wird ein Teil oder die ganze Menge desselben als alkohollösliches Magnesiumchlorid gefunden.

ZINK und HOLLANDT² geben ein rechnerisches Verfahren an, um unter Berücksichtigung der Ausscheidung der Salze beim Eindampfen den Magnesiumchloridgehalt zu ermitteln.

a) Verfahren nach PRECHT³. Je nach dem Gesamtgehalt an Magnesium werden 500 oder weniger ccm Wasser (entsprechend etwa 120 oder mehr mg/Liter Mg) in einer Porzellanschale bis zur Trockne eingedampft. Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Trocknen im Trockenschrank bei 110°C und Erkalten im Exsiccator wird der Rückstand in 20 ccm 99%igem Alkohol aufgenommen und mit Porzellanpistill zerrieben. Nach dem Absetzen und etwa 15 Minuten langem Stehen wird die überstehende Flüssigkeit durch ein doppeltes, mit Alkohol angefeuchtetes Filter abgossen und dies sechsmal wiederholt. Zuletzt wird der Rückstand auf das Filter gespült und ausgewaschen, so daß im ganzen höchstens etwa 200 ccm Alkohol zur Anwendung kommen. Das Filtrat wird in einem Becherglas verdampft, mit Wasser aufgenommen und Calcium sowie Magnesium gewichtsanalytisch bestimmt.

$$\text{mg CaO} \cdot 1,9793 = \text{CaCl}_2; \quad \text{mg Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 0,855 = \text{MgCl}_2.$$

Man kann den Gehalt an Calcium und Magnesium auch maÑanalytisch (vgl. S. 120 u. S. 122) bestimmen⁴. Man nimmt dann bei Magnesiumchloridhärten über 2° 50 ccm, bei 1—2° 100 ccm und bei Härten unter 1° 200 ccm Flußwasser. Den Abdampfrückstand verreibt man siebenmal mit je 10 ccm 99%igem Alkohol. Der alkoholische Auszug wird eingedampft und der Rückstand in etwa 50 ccm destilliertem Wasser für die maÑanalytischen Bestimmungen gelöst.

ß) Nach BOSSHARDT und BURAZOW⁵. Die Bestimmung erfolgt genau so wie beim Verfahren PRECHT, nur wird statt Alkohol ein Gemisch von gleichen Volumenteilen Äther und absolutem Alkohol (99—100%) zur Extraktion genommen. Die Lösungen werden filtriert. Der Rückstand enthält alles Natriumchlorid, das durch Titration mit Silbernitratlösung bestimmt werden kann. Die Alkohol-Ätherlösung wird mit destilliertem Wasser zu einem bestimmten Volumen verdünnt. In einem bestimmten Teil wird der Chlorid- und der Calciumgehalt bestimmt. Der Magnesiumgehalt wird aus diesen beiden berechnet. $\text{mg CaO} \cdot 1,979 = \text{mg CaCl}_2$; $\text{mg CaCl}_2 \cdot 0,639 = \text{mg Cl}'$; $\text{mg Cl}' \cdot 1,343 = \text{mg MgCl}_2$.

Salzen und anderen Stoffen im Trinkwasser. Kleine Mitt. Landesanst. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1919, 25, 274. — c) LÜNING u. BENEROTH: Das Verhältnis von Magnesium zu Calcium in Harn und Jauche, sowie in Abwässern und Grundwässern. Zeitschr. angew. Chem. 1925, 38, 112.

¹ GRÜNHUT: Trink- und Tafelwasser. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1920.

² ZINK u. HOLLANDT: Beiträge zur Wasseranalyse — Bestimmung des Magnesiumchlorids. Z. angew. Chem. 1924, 37, 674.

³ HORN: Die Bestimmung des Calciumchlorids und Magnesiumchlorids nach der PRECHT-schen Methode. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1924/25, 1, 39.

⁴ Untersuchungsmethoden der Flußwasseruntersuchungsämter, zusammengestellt von PRÜTZ, Hildesheim, NOLTE, Magdeburg, u. a. Nicht erhältlich im Buchhandel, sondern von den Flußwasseruntersuchungsämtern.

⁵ BOSSHARDT u. BURAZOW: Zur Bestimmung des Chlormagnesiums im Wasser. Z. angew. Chem. 1913, 26, 70.

Nach BECKURTS¹ ist das Verfahren durchaus brauchbar zur Bestimmung der Chloridhärte (Fußnote 3, S. 130). Nitrat stört nicht, wohl aber Ammoniumsalze.

51. Härte.

Calcium- und Magnesiumverbindungen verleihen dem Wasser eine Eigenschaft, die man als Härte bezeichnet. Hartes Wasser hinterläßt beim Verdampfen einen großen Rückstand. Beim Waschen mit hartem Wasser benötigt man mehr Seife, um Schaum zu erzeugen. Hülsenfrüchte kochen nur schwer weich. In vielfacher technischer Hinsicht ist die Härte von sehr großer Bedeutung. In den einzelnen Ländern sind die Übereinkommen verschieden für den Maßstab, den man der Härte als Härtegrad zugrunde gelegt hat. Während man in Frankreich, Amerika (USA.) und England Calciumcarbonat genommen hat, — und zwar in Frankreich 10 mg CaCO₃ im Liter, in Amerika 1 mg CaCO₃ im Liter und in England 1 grain = 0,0648 g in 1 gallon = 4,543 Liter — oder umgerechnet 10 mg CaCO₃ in 0,7 Liter, — nimmt man in Deutschland Calciumoxyd, und zwar 10 mg CaO im Liter. Die gegenseitigen Beziehungen werden aus folgender Übersicht klar:

1 deutscher Härtegrad	10 mg CaO in 1 Liter Wasser
1 französischer Härtegrad	10 mg CaCO ₃ in 1 Liter Wasser
1 amerikanischer Härtegrad (USA.)	1 mg CaCO ₃ in 1 Liter Wasser
1 englischer Härtegrad	10 mg CaCO ₃ in 0,7 Liter Wasser.
1 deutscher Härtegrad	= 1,25 englische Härtegrade
	= 1,79 französische Härtegrade
0,8 deutsche Härtegrade	= 1,00 englische Härtegrade
	= 1,43 französische Härtegrade
	= 14,3 p.p.m. ² CaCO ₃ amerikanische Härtegrade
0,56 deutsche Härtegrade	= 0,7 englische Härtegrade
	= 1,00 französische Härtegrade
0,056 deutsche Härtegrade	= 1 p.p.m. ² CaCO ₃ (USA.).

Das an Kohlensäure als Mono- oder Bicarbonat gebundene Calcium, Magnesium, Strontium und Barium nennt man die Carbonathärte (KH.), das an Mineralsäure gebundene (d. h. Chlorid, Sulfat, Nitrat, Phosphat und Silicat dieser Erdalkalien) jetzt allgemein die Nichtcarbonathärte (NKH.). Durch die Bestimmung der Erdalkalien kommt die Gesamthärte des Wassers zum Ausdruck. Es sind dabei die ermittelten Gewichtsteile von Magnesia (MgO) in die äquivalente Menge von Kalk (CaO) durch Multiplikation mit 1,4 umzurechnen, zu denen des Kalkes zu addieren und dann durch 10 zu dividieren.

Einen ungefähren Anhaltspunkt über die Härtestufen der Wasser gibt nebenstehende Einteilung.

Im allgemeinen überwiegen im Wasser die Calciumsalze bei weitem die Magnesiumsalze. Über die Beurteilung in technischer und gesundheitlicher Beziehung vgl. den Abschnitt Beurteilung S. 312.

Meist werden nur die Carbonathärte und die Gesamthärte durch Untersuchung bestimmt. Die Nichtcarbonathärte ergibt sich dann aus der Differenz. Außer in Härtegraden kann man die Härte eines Wassers in Grammäquivalenten = Millival/Liter ausdrücken.

1 Millival multipliziert mit 2,8 ($\frac{1}{10}$ Äquivalentgewicht von CaO) = gesuchter Stoff in deutschen Härtegraden (d. H.^o) oder deren Gleichwertigkeiten³.

¹ BECKURTS: Beitrag zur Bestimmung der Chloridhärte in den Wässern. Z. angew. Chem. 1922, 35, 434.

² parts pro million = mg/Liter.

³ BLAACHER: Das Wasser in der Dampf- und Wärmetechnik. Leipzig: Otto Spamer 1925.

1 Millival multipliziert mit 5,0 ($\frac{1}{10}$ Äquivalentgewicht von CaCO_3) = gesuchter Stoff in französischen Härtegraden oder deren Gleichwertigkeiten.

1 Millival multipliziert mit 3,5 = gesuchter Stoff in englischen Härtegraden oder deren Gleichwertigkeiten.

Qualitativer Nachweis.

Zum Nachweis der Härte schüttelt man das Wasser im Reagensglas mit einigen Tropfen alkoholischer Seifenlösung, wobei es sich unter Ausscheidung fettsauren Calciums oder Magnesiums trübt und bei genügendem Zusatz von Seife eine längere Zeit beständigen Schaum bildet.

Tritt beim Ammoniaknachweis beim Zusatz von NESSLERSchem Reagens ohne Zufügung von Seignettesalzlösung in dem zu untersuchenden Wasser sogleich oder innerhalb 1—2 Minuten eine weißliche Trübung oder Flockenbildung ein, so sind in der Regel nach KLUT¹ mehr als 18 Härtegrade vorhanden. Bei einiger Übung kann man aus dem Grad der Trübung oder Flockenbildung sich ein gewisses Urteil über höhere vorkommende Härtegrade bilden.

Quantitative Bestimmung der Carbonathärte (KH.).

(Vgl. auch Bestimmung des Säureverbrauches S. 46 und der gebundenen Kohlensäure, S. 49.)

Vorbehandlung. Störend wirken stärkere Farbe, gelöste Eisen- und Manganverbindungen, sowie Alkalität gegen Phenolphthalein. Der Einfluß der Farbe ist durch Verdünnen mit destilliertem Wasser zu vermindern oder, wenn möglich, durch Behandlung mit gepulverter Tierkohle zu beseitigen. Gelöste Eisen- und Manganverbindungen sind bei der Berechnung zu berücksichtigen. Gegen Phenolphthalein alkalisch reagierende Wässer sind (im Gegensatz zur Gesamtalkalität vgl. S. 47) durch Zusatz von $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure zu neutralisieren.

Ausführung. Nach den Einheitsverfahren werden 100 ccm der nötigenfalls vorbereiteten Probe unter Zusatz von 0,1 ccm (2—3 Tropfen) 0,1%iger Methylorangefärbung mit $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure titriert, bis die gelbe Farbe der Flüssigkeit in bräunlich-gelb übergegangen ist.

Bei Anwendung von 100 ccm Wasser entspricht 1 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure 28 mg/Liter CaO oder 2,8° d KH.

Von dem Ergebnis sind für je 1 mg/Liter an gelösten Eisen- und Manganverbindungen 0,1° abzuziehen.

Angabe der Ergebnisse. Es werden auf Zehntel Grad (deutsche Härte) abgerundete Zahlen angegeben.

Beispiel: Carbonathärte: 9,8° KH.

Die Genauigkeit beträgt bei Anwendung von 100 ccm Wasser 0,3° d.

O. MAYER² bringt den Abdampfrückstand mit der Carbonathärte in Beziehung und nennt diesen Wert Carbonatzahl. Sie gibt an, wieviel Teile kohlen-saure Erdalkalien als Calciumoxyd ausgedrückt auf 100 Teile Abdampfückstand kommen. Die Zahlen sind dezimalfrei aufzurunden (vgl. S. 313).

Beispiel: Abdampfückstand 283 mg
Carbonathärte 15,1° d
Carbonatzahl = $\frac{15,1 \cdot 10 \cdot 100}{283} = 53$.

Quantitative Bestimmung der Gesamthärte (GH.).

TEBENICHIN³ hat die Brauchbarkeit der drei unten angegebenen Methoden geprüft. Bei der Titration mit Seifenlösung hat sich gezeigt, daß zur Bildung

¹ KLUT: Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle. S. 118. Berlin: Julius Springer 1938.

² O. MAYER: Die Carbonatzahl im Rahmen der Wasseranalyse. Z. 1931, 62, 271.

³ TEBENICHIN: Methoden zur Härtebestimmung im Wasser. Journ. chem. Ind. (russ.) bespr. in C. 1930, 101, I, 874.

eines beständigen Schaumes eine erhebliche Erniedrigung der Oberflächenspannung erforderlich ist. Im Vergleich zu anderen Methoden ergibt die Bestimmung bei mittelharten und harten Wässern zu niedrige Werte und hängt vom Grad der Verdünnung ab, da die unmittelbar titrierte Lösung nicht mehr als 5—7° haben soll. Bei weicheren Wässern, 3—5° und darunter, sind die Fehler nur unbedeutend, so daß die Methode bei der technischen Kontrolle der Wasserreinigung gut angewandt werden kann. Die Methode WARTHA-PFEIFFER liefert gute Resultate bei harten und mittelharten Wässern, jedoch zu niedrige Werte bei weichen Wässern (unter 3°). Die Methode von BLACHER ist gut brauchbar bei mittelharten und harten Wässern. Bei sehr weichen Wässern sind die Resultate zu hoch. Auch LEICK¹ hat die Methoden der Härtebestimmung nachgeprüft.

WOHLFEIL und GILGES² finden bei der Seifenmethode nach CLARK bei mittelharten Wässern einen um 0,5—1,0° zu niedrigen Wert, bei härteren Wässern sogar einen um mehrere Grade zu niedrigen Wert. Sie lehnen daher die erhaltenen Werte als Härtegrade ab und schlagen die Bezeichnung Schaumfähigkeitsgrade vor.

a) Seifenmethode.

Die Härte wird durch alkoholische Seifenlösung bestimmter Konzentration als unlösliches, fettsaures Calcium oder Magnesium ausgefällt. Die Beendigung der Fällung wird durch den beim Schütteln der Flüssigkeit entstehenden bleibenden Schaum angezeigt.

Eingebürgert haben sich namentlich die Bestimmungen nach CLARK³ und BOUTRON und BOUDET⁴. Die benötigten Seifenlösungen und die Analysenvorschriften sind etwas verschieden. Die Bestimmungen sind verhältnismäßig einfach auszuführen.

Nach den Einheitsverfahren werden 40 ccm der Wasserprobe in einer Schüttelflasche⁵ unter jedesmaligem kräftigem Schütteln mit Seifenlösung (*R. Nr. 82*) nach BOUTRON und BOUDET titriert, bis ein mehrere Minuten lang beständiger Schaum entsteht.

Bei an Magnesium reichen Wässern bildet sich schon nach Bindung der Kalkhärte ein fester Schaum, der aber bei weiterem Zusatz von Seifenlösung wieder verschwindet. Beim Aufhören des Knisterns (Zerplatzen der Blasen, Gefäß ans Ohr halten) ist der Endpunkt des Seifenzusatzes erreicht.

Die an der Bürette⁶ abzulesenden verbrauchten Anteile Seifenlösung geben die Gesamthärte in deutschen Graden an. (Titriert man aus einer gewöhnlichen Bürette, so muß man die verbrauchten Kubikzentimeter minus 0,1 ccm [zur Schaumbildung nötig] $\times 5,37$ nehmen.) Ergibt sich hierbei ein Verbrauch an Seifenlösung entsprechend 2° d und weniger, so ist der Versuch mit neuen 40 ccm

¹ LEICK: Die Härtebestimmung im Wasser. *Vom Wasser* 1931, 5, 171. — *Zeitschr. analyt. Chem.* 1932, 87, 81.

² WOHLFEIL u. GILGES: Über die praktische Bedeutung der CLARKschen Methoden bei Trink- und Gebrauchswasseruntersuchungen. *Arch. Hygiene* 1933, 110, 125.

³ CLARK: *Jber. Chem.* 1850, 608. — FAIST u. KNAUSS: Die CLARKsche Seifenmethode. *Chem.-pharm. Zentralbl.* 1852, Nr. 23 (vgl. auch TIEMANN-GÄRTNER, I, S. 16) sowie TILLMANS in J. KÖNIG: *Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln und Gebrauchsgegenständen*, S. 543. Berlin: Julius Springer 1918.

⁴ BOUTRON u. BOUDET: *Compt. rend. Acad. Sciences Paris* 1855, 40, 679. — *Chem.-pharm. Zentralbl.* 1855, 343, Nr. 26. — Vgl. auch BUJARD u. BAUER: *Hilfsbuch für Nahrungsmittelchemiker*, S. 465. Berlin: Julius Springer 1911.

⁵ 60—80 ccm fassende Schüttelflasche mit Ringmarken bei 10, 20 und 40 ccm.

⁶ Gießbürette oder Hahnbürette mit Einteilung in Grade deutscher Härte (22° d auf 4,1 ccm) vgl. auch KÜHL: *Neues Hydrotimeter mit automatischer Nullpunkt-Einstellung*. *Chem. Ztg.* 1939, 63, 723.

zu wiederholen, die zuvor nach Zusatz von 0,1 ccm (3 Tropfen) alkoholischer Phenolphthaleinlösung mit $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge bis zur bleibenden schwachen Rosafärbung zu versetzen sind. Ergibt sich dagegen ein Verbrauch an Seifenlösung entsprechend 10—12^o d bzw. über 20^o d und mehr, so ist der Versuch mit 20 bzw. 10 ccm der Probe, die jeweils mit destilliertem Wasser auf 40 ccm zu verdünnen sind, zu wiederholen und die Verdünnung bei der Angabe des Ergebnisses zu berücksichtigen.

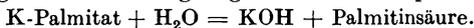
Angabe der Ergebnisse. Es werden auf Zehntel Grad (deutsche Härte) abgerundete Zahlen angegeben.

Beispiel: Gesamthärte: 12,1^o dGH.

Nach LEICK¹ ist das Ende der Titration bei Anwesenheit von Magnesiumsalzen infolge des vorher auftretenden kräftigen Schaumes schlecht zu erkennen.

b) Kaliumpalmitatmethode nach BLACHER².

Die Härtebildner werden durch $\frac{1}{10}$ N.-Kaliumpalmitatlösung als Calcium- und Magnesiumpalmitat gefällt und der Endpunkt durch das Auftreten von Kalilauge infolge hydrolytischer Spaltung von überschüssig zugesetztem Kaliumpalmitat bestimmt.



Nach der Bestimmung der Carbonathärte nimmt man die auf Farbumschlag titrierte Flüssigkeit und fügt noch einige weitere Tropfen Säure hinzu. Freie Kohlensäure wird aus der Flüssigkeit entfernt, indem man mittels eines kleinen Gebläses 10 Minuten lang Luft durch die Flüssigkeit bläst oder 5 Minuten lang aufkocht und rasch abkühlt.

Falls sich eine hellgelbe Färbung zurückgebildet hat, gibt man nochmals Salzsäure bis zum Erscheinen des Umschlages zu.

Dann gibt man nach den Einheitsverfahren 1 ccm Phenolphthaleinlösung (*R. Nr. 74*) und tropfenweise $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge hinzu. Dann wird mit $\frac{1}{10}$ N.-Kaliumpalmitatlösung (*R. Nr. 47*) titriert, bis eine kräftige Phenolphthalein-Rotfärbung bestehen bleibt. Diese Rotfärbung muß durch Zusatz von 0,3 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure verschwinden, andernfalls ist der Mehrverbrauch an $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure von der zur Titration verbrauchten Menge $\frac{1}{10}$ N.-Kaliumpalmitatlösung abzuziehen.

Bei Anwendung von 100 ccm Wasser entspricht 1 ccm Kaliumpalmitatlösung 28 mg/Liter CaO oder 2,8^o d.GH.

Von dem Ergebnis sind für je 1 mg/Liter an gelösten Eisen- und Manganverbindungen 0,1^o abzuziehen.

Die Genauigkeit beträgt bei Anwendung von 100 ccm Wasser bei mehr als 2^o d.GH. etwa 0,3—0,5^o d. Werden mehr als 10 ccm Kaliumpalmitatlösung verbraucht, entsprechend 28^o dGH., so ist die Bestimmung mit einer geringeren Menge der wie angegeben vorbereiteten auf 100 ccm zu verdünnenden Probe zu wiederholen und die angewandte Wassermenge bei der Berechnung zu berücksichtigen. Bei salzhaltigen Wässern muß entsprechend weniger angewandt und mit destilliertem Wasser auf 100 ccm aufgefüllt werden³.

O. MAYER⁴ empfiehlt bei weichen Wässern 200 ccm in Arbeit zu nehmen, die Carbonathärte zu bestimmen, anzusäuern und auf $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{4}$ des Volumens einzukochen. Er empfiehlt weiter, statt 1 ccm Phenolphthaleinlösung nur

¹ Siehe Fußnote 1, S. 128.

² BLACHER: Das Wasser in der Dampf- und Wärmetechnik. Leipzig: Otto Spamer 1925. — BLACHER, GRÜNBERG, KISSA: Die Verwendung von Kaliumpalmitat bei der Härtebestimmung. Chem.-Ztg. 1913, 37, 56.

³ HORN: Praktische Erfahrungen bei der Bestimmung der Härte salzreicher Wässer. Kleine Mitt. Landesanst. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1917, 22, 208.

⁴ Siehe Fußnote 2, S. 127.

0,5 ccm zu nehmen. Hierdurch wird der Umschlag verzögert und der Verbrauch an Palmitat gesteigert, so daß das Endziel ohne Faktor erreicht werden kann.

Angabe der Ergebnisse. Es werden auf Zehntel Grad (deutsche Härte) abgerundete Zahlen angegeben.

Beispiel: Gesamthärte: 12,1° dGH.

c) Methode nach WARTHA-PFEIFFER¹.

Zur Bestimmung der Gesamthärte werden 200 ccm des zu untersuchenden Wassers mit Salzsäure übersättigt und auf ein Volumen von 40—50 ccm eingekocht. Die Lösung wird in einen 200-ccm-Meßkolben gespült, mit Methylorange versetzt und mit Natronlauge genau neutralisiert. Nun setzt man 20 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Sodalösung und 20 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge hinzu, kocht die Lösung auf und füllt sie nach dem Erkalten bis zur Marke mit destilliertem Wasser auf. Nach Durchmischen wird durch ein trockenes Filter filtriert, wobei die ersten 50 ccm verworfen werden. In 100 ccm des Filtrates wird der Überschuß des Alkalis mit $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure zurücktitriert. Es seien hierzu t ccm verbraucht worden. Die Härte in deutschen Graden wird nach der Formel $(20-t) \cdot 2,8$ berechnet.

Bei der Bestimmung der Gesamthärte nach WARTHA-PFEIFFER ist es besonders wichtig, einen größeren Überschuß der Soda-Natronlauge zuzusetzen, da das ausgeschiedene Calcium- und Magnesiumcarbonat nur bei einem genügenden Überschuß unlöslich ist.

Bei Anwesenheit von Eisen und Mangan wird das Verfahren ungenau, da diese Kationen ebenfalls Lauge verbrauchen.

Nach ЛЕЮК² wird die Methode, weil sie zu niedrige Werte liefert, kaum mehr angewandt, da sowohl Calciumcarbonat wie Magnesiumhydroxyd nicht gänzlich unlöslich sind. Die Löslichkeit des Kalkes wird noch durch die Anwesenheit von Neutralsalzen erhöht.

d) Bestimmung der Gesamthärte durch Bestimmung des Calciums (s. S. 120) und des Magnesiums (s. S. 122).

Der auf Calciumoxyd (CaO) umgerechnete Calciumgehalt in mg/Liter wird durch 10 dividiert. Der auf Magnesiumoxyd (MgO) umgerechnete Magnesiumgehalt in mg/Liter wird nach der Multiplikation mit 1,4 in die dem Calcium äquivalente Menge umgerechnet und ebenfalls durch 10 dividiert. Die Summe beider Zahlen ergibt die Gesamthärte des Wassers in Graden (dGH.).

e) Bestimmung der Nichtcarbonathärte (Mineralsäurehärte oder bleibende Härte).

Nichtcarbonathärte (NKH.) = Gesamthärte (GH.) minus Carbonathärte (KH.). Oft werden Erdalkalien nur als Hydrocarbonat und als Sulfat vom Wasser aufgenommen. Dann ist Nichtcarbonathärte minus Sulfathärte³ = 0.

52. Aluminium.

Aluminiumverbindungen gelangen in das Wasser beim Durchfließen durch verwitternde Gesteine.

Auch auf die Behandlung mit Aluminiumsalzen in der Reinigungstechnik⁴ und auf den Durchfluß durch Aluminiumrohre kann ein Aluminiumgehalt zurückzuführen sein (vgl. S. 315).

Der qualitative Nachweis deckt sich mit der colorimetrischen Bestimmung.

¹ PFEIFFER: Zeitschr. angew. Chem. 1902, 15, 193.

² Siehe Fußnote 3, S. 122.

³ Sulfathärte in $d^0 = \text{mg/Liter SO}_4 \cdot 0,058$; Chloridhärte in $d^0 = \text{mg/Liter Cl} \cdot 0,079$; Nitrathärte in $d^0 = \text{mg/Liter NO}_3 \cdot 0,045$.

⁴ Vgl. STERP: Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. VIII/1, S. 86. Berlin: Julius Springer 1939.

Quantitative Bestimmung.**a) Colorimetrische Verfahren.**

α) Mit Alizarin. Nach GAD und NAUMANN¹ beeinträchtigen das Verfahren mit Alizarin von ATACK² Eisenmengen — von 0,2 mg/Liter an — die entstehende Färbung. GAD gibt folgende modifizierte Vorschrift³:

Vorbehandlung. Bis zu 1 mg/Liter Fe wird zu 100 ccm der Wasserprobe etwa 0,2 g festes Natriumthiosulfat zugesetzt.

Ausführung. Zu 50 ccm der eventuell vorbehandelten Probe gibt man in einem Kölbchen eine der Carbonathärte entsprechende Menge $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure und vertreibt die Kohlensäure durch Einleiten von Luft. Nach Zugabe von 1 ccm 10%iger Gummi-arabicum-Lösung fügt man tropfenweise unter Umschütteln 0,5 ccm *R. Nr. 2* zu. Hierauf gibt man noch 0,5 ccm 10%ige Natriumacetatlösung und füllt in ein Colorimeterrohr um.

Dann vergleicht man mit einer Reihe von ebenso behandelten Vergleichslösungen, die aus der Aluminiumstandardlösung (*R. Nr. 5*) mit Aluminium freiem Wasser (möglichst gleicher Herkunft) bereitet wurden, von 0,05, 0,1, 0,2, 0,5 und 1 mg/Liter Al. Die Farbtöne gehen mit steigendem Gehalt an Aluminium von gelb über orange gelb in ein kräftiges Orangerot bis in Tiefrot über. Der beste Meßbereich liegt bei einem Gehalt von 0,03—0,35 mg/Liter Al.

Fluorverbindungen stören schon in sehr geringen Mengen. Man muß dann das Verfahren mit Hämatoxylin (s. unten) anwenden.

β) Mit Hämatoxylin. Für die Bestimmung bei Gegenwart von Fluor haben GAD und NAUMANN⁴ die von ihnen angegebene Bestimmung mit Hämatoxylin⁵ (durch Vorbehandlung mit KCN) umgeändert. Siehe auch S. 200.

50 ccm der Wasserprobe versetzt man mit 3 Tropfen einer 10%igen Kaliumcyanidlösung, schüttelt um und läßt 5 Minuten stehen. Darauf fügt man 0,3 ccm Hämatoxylinlösung⁶ und 1 ccm 20%ige Ammoniumcarbonatlösung hinzu und schwenkt um. Ebenso behandelt man eine Reihe mittels der Aluminiumstandardlösung (*R. Nr. 5*) hergestellten Lösungen von 0,05—0,2 mg/Liter Aluminium. Nach 5 Minuten langem Stehen vergleicht man die entstehenden Färbungen, die je nach dem Aluminiumgehalt von rot in blauviolett übergehen.

γ) Mit Eriochromeyanin. Das von ALTEN, WANDROWSKI und HILLE⁷ ausgearbeitete Verfahren ist von URBACH⁸ für die Wasseruntersuchung übernommen worden.

b) Gewichtsanalytisches Verfahren.

Das Aluminium wird aus salzsaurer Lösung bei Gegenwart von Eisen als Aluminiumphosphat⁹ gefällt. Störend wirken bei der Fällung die Metalle der ersten Schwefelwasserstoffgruppe (Pb, Cu, Sn, As, Bi und Cd). Sie sind vorher

¹ GAD u. NAUMANN: Die kolorimetrische Bestimmung des Aluminiums im Wasser. Gas- u. Wasserfach 1937, 80, 58.

² ATACK: Ein neues Reagens zum Nachweis und zur kolorimetrischen Bestimmung von Aluminium. Journ. Soc. chem. Ind. 1915, 34, 936. — C. 1916, 1, 176.

³ GAD: Die kolorimetrische Aluminiumbestimmung im Wasser mit Alizarin. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthyg. 1939, 15, 126.

⁴ GAD u. NAUMANN: Der Nachweis und die colorimetrische Bestimmung des Aluminiums im Trinkwasser in Gegenwart von Fluoriden. Gas- u. Wasserfach 1938, 81, 164.

⁵ Siehe Fußnote I, vgl. auch NAUMANN: Chem.-Ztg. 1933, 57, 315.

⁶ 0,1 g Hämatoxylin werden in 100 ccm 1%iger Essigsäure gelöst.

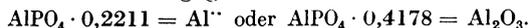
⁷ ALTEN, WANDROWSKI u. HILLE: Z. angew. Chem. 1935, 48, 273.

⁸ URBACH: Stufenphotometrische Trinkwasseranalyse. Wien u. Leipzig: Emil Haim 1937.

⁹ Weitere Verfahren siehe Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/2, S. 1223—1228. Berlin: Julius Springer 1935. Siehe auch diesen Band S. 200.

durch Fällung mit Schwefelwasserstoff (oder Natriumsulfid) in saurer Lösung zu beseitigen. Nicht störend wirken Zn, Ni, Ca, Fe und Mg.

Das Filtrat der Kieselsäureabscheidung (s. S. 115) aus 1 Liter Wasser (bei weichen Wässern mehr) wird auf 400 ccm eingedampft und unter Anwendung von Methylorange mit Ammoniak fast genau neutralisiert. Dann werden 1,8 ccm konzentrierte Salzsäure, 10 ccm 10%ige Natriumphosphatlösung, 25 ccm 20%ige Natriumthiosulfatlösung und 4,5 ccm 30%ige Essigsäure zugegeben. Sollte beim Verdünnen mit Wasser oder nach Zusatz von Natriumphosphat eine Trübung entstehen, so muß aufgeköcht werden, bis eine klare Lösung erzielt ist. Die Thiosulfatlösung darf erst der vollkommen geklärten Lösung zugesetzt werden. Die Flüssigkeit wird zum Kochen erhitzt und unter Ersatz des verdampfenden Wassers 30 Minuten im Sieden erhalten. Der Niederschlag, ein Gemisch von Aluminiumphosphat und Schwefel, wird abfiltriert und mit kochend heißem Wasser stark ausgewaschen. Filtrat und Niederschlag werden im Porzellantiegel getrocknet, verascht und geglüht.



Angabe der Ergebnisse. Es werden auf Zehntel Milligramm abgerundete Zahlen angegeben.

Beispiel: Aluminium (Al): 0,2 mg/Liter.

Umrechnungszahlen:

$$\begin{aligned} \text{mg/Liter Al}''' \text{ (Aluminiumion)} &= \text{mg/Liter Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,529 \\ \text{mg/Liter Al}_2\text{O}_3 \text{ (Aluminiumoxyd)} &= \text{mg/Liter Al}''' \cdot 1,890 \\ \text{Millival/Liter Al}''' &= \frac{\text{mg/Liter Al}'''}{8,99} = \text{mg/Liter Al}''' \cdot 0,111 \end{aligned}$$

53. Schwermetalle.

Schwermetalle können vor allem in bestimmten gewerblichen Abwässern vorkommen.

Der qualitative Nachweis ist in den einzelnen Kapiteln, die sich mit den betreffenden Schwermetallen befassen, angegeben.

In den natürlichen Wässern kommt meist in nachweisbaren Mengen nur Eisen und Mangan vor. Blei, Silber, Kupfer und Zink können entweder durch die Wasserbehandlung oder durch die Fortleitung oder Speicherung des Wassers aufgenommen werden. Gewöhnlich sind nur ein oder zwei dieser genannten Schwermetalle im Wasser enthalten. Häufig wird man das Wasser zur Bestimmung durch Einengung konzentrieren müssen. Das Wasser ist vorher anzusäuern. Eine orientierende Vorprüfung kommt hauptsächlich für Eisen, Mangan, Zink, Kupfer und Blei in Frage, da diese relativ häufig vorkommen.

4 Colorimeterrohre werden wie folgt beschriftet:

Rohr I. Etwa 100 ccm Wasser (eventuell nach Einengung), 1 ccm verdünnte Schwefelsäure (1+9), etwa 0,5 g Ammoniumchlorid, 1—2 Tropfen Natriumsulfidlösung (*R. Nr. 67*). Tritt Braunfärbung auf, so ist Blei, Kupfer oder beides anwesend.

Rohr II. Etwa 100 ccm Wasser (eventuell nach Einengung), 2—3 Tropfen 10%ige Kaliumcyanidlösung (vorübergehende Gelbfärbung durch Eisen). Nach Entfärbung fügt man etwa 1 g Ammoniumchlorid und 1—2 Tropfen Natriumsulfidlösung hinzu. Tritt dieselbe Färbung wie in Rohr I auf, so ist nur Blei anwesend. Ist die Färbung in Rohr I kräftiger als die in Rohr II, so ist Blei und Kupfer, und ist Probe II ungefärbt, so ist nur Kupfer anwesend.

Die Hälfte der Probe I wird nach Zufügung der obigen Reagenzien in Rohr III filtriert und mit Natriumacetat versetzt. Darauf setzt man 1 Tropfen Natriumsulfidlösung hinzu. Weiße Fällung zeigt Zink an.

Die zweite Hälfte der Probe I wird in Rohr IV filtriert und mit etwas Ammoniak versetzt. Färbt sich das Wasser dunkler, so sind Eisen-, Mangan- oder Zinkionen zugegen. Tritt sodann nach Zusatz von etwas Weinsäurepulver Entfärbung ein, so ist nur Eisen und Mangan oder eines von beiden Metallen anwesend. In diesem Falle ist auf Eisen und Mangan gesondert zu prüfen.

Am besten gibt die Emissionsspektralanalyse darüber Auskunft, ob ein Wasser durch Schwermetalle verunreinigt ist, und ob das aufbereitete Wasser in dieser Hinsicht allen Anforderungen genügt. Die Vorzüge der Spektralanalyse zeigen sich nach PFEILSTICKER¹ deutlich, wenn viele Proben auf verschiedene Elemente zu prüfen sind. Außerdem kommt man mit sehr geringen Wassermengen aus, da nur einige Milligramme Glührückstand, wofür 50—100 ccm Wasser genügen, gebraucht werden.

PFEILSTICKER hat den Verlauf des Gehaltes von Blei, Zink, Chrom, Eisen, Mangan usw. im Neckar und seinen Nebenflüssen spektralanalytisch verfolgt und die Analysentechnik vervollkommenet (Absorptionsspektralanalyse s. S. 156).

Da der größte Fehler des einfachen Lichtbogens die starke Wärmeentwicklung ist, hat GERLACH² einen Abreibbogen konstruiert. Die Zündung für den Abreibbogen erreicht PFEILSTICKER³ durch Hochfrequenzüberlagerung.

54. Eisen.

Eisen kommt in den meisten Wässern in kleineren oder größeren Mengen vor. Häufig ist es nur in Spuren nachweisbar. Im Grundwasser ist Eisen gewöhnlich als Ferrosalz, und zwar vorwiegend als Bicarbonat enthalten. Es fällt dann beim Stehen an der Luft als Ferrihydroxyd aus. Grundwässer können neben Eisen noch Ammoniak und Schwefelwasserstoff gelöst (vgl. S. 301, 309 Beurteilung) enthalten. Außerdem kann das Eisen an Huminstoffe gebunden sein. Humusreiche Bäche und Flüsse können bis über 0,5 mg/Liter Eisen enthalten. Eisen in organischer Bindung, also im entionisierten Zustand⁴, läßt sich einwandfrei erst nach Zerstörung der organischen Stoffe nachweisen.

In Meerwässern, in Wässern aus Kohlen-, namentlich aus Braunkohlengebieten, die zum Teil durch Auslaugungen von Schlackenhalde und Grubenwässern beeinflußt werden, und in sauren, durch Industrieabwässer verunreinigten Wässern kann das Eisen in Form von Ferro- oder Ferrisulfat häufig neben geringen Mengen freier Schwefelsäure vorhanden sein und läßt sich durch Belüftung nicht entfernen.

Eisen ist ein häufiger Bestandteil von Abwässern aus Beizereien und chemischen Fabriken. Eine Bestimmung des Eisengehaltes ist auch erforderlich bei Untersuchungen der Abläufe aus Kläranlagen und bei der Untersuchung von Vorflutern. In den meisten Fällen ist die Eisenbestimmung, z. B. bei Vorflutern und bei Abwässern, in der unfiltrierten Probe auszuführen, wenn vorausgesetzt werden kann, daß die etwa ausgeschiedenen Eisenverbindungen ursprünglich gelöst waren. Andernfalls ist die Bestimmung in der filtrierten und in der unfiltrierten Probe notwendig. Das gleiche gilt, wenn anzunehmen ist, daß durch unsachgemäße Probeentnahme eine Aufwühlung von Eisenschlamm ein-

¹ PFEILSTICKER: Die Spektralanalyse in der Wasserchemie. Vom Wasser 1936, 11, 238. — Die Bedeutung der Spektralanalyse für die Wasserwerke. Gas- u. Wasserfach 1936, 79, 638.

² GERLACH: Die chemische Emissionsspektralanalyse. Leipzig 1933. Bd. 2/II, S. 3.

³ PFEILSTICKER: a) Der Abreibbogen mit Hochfrequenzzündung. Zeitschr. Elektrochem. 1937, 43, 719. — b) Erfahrung mit dem selbstzündenden Abreibbogen. Zeitschr. Metallkunde 1938, 30, 211.

⁴ Vgl. BODE: Die Entfernung von entionisiertem Eisen aus Wasser. Vom Wasser 1933, 7, 133.

getreten ist, der normalerweise im Wasser nicht gelöst enthalten ist (vgl. Kapitel Probeentnahme).

Schüttelprobe. Mit dem zu untersuchenden Wasser wird eine 1- oder 2-Liter-Flasche zur Hälfte gefüllt und das Wasser in der Flasche mehrmals mit Luft kräftig durchgeschüttelt. Man läßt dann die Flasche ruhig stehen. Ist Eisen in leicht ausscheidbarer Form vorhanden — und dieses interessiert vom hygienischen und technischen Standpunkt¹ aus in erster Linie — so trübt sich innerhalb weniger Stunden bis zu einigen Tagen das Wasser und es scheidet sich weiterhin ein brauner Niederschlag von Ferrihydroxyd aus. Man kann ihn auf einem Filter sammeln, in verdünnter Salzsäure lösen und diese Lösung auf Eisen prüfen.

Qualitativer Nachweis.

Tritt in der mit Salzsäure angesäuerten Probe nach Zusatz von Kaliumrhodanid eine Rotfärbung ein, so sind Ferriverbindungen vorhanden. Wird das Wasser vorher einer Oxydation unterworfen und dann mit Kaliumrhodanid versetzt, so zeigt die Rotfärbung das Gesamteisen an. Als Oxydationsmittel nimmt man meistens nach Ansäuern mit Salzsäure einige Tropfen Wasserstoffsuperoxyd. Bei stark gefärbten und verschmutzten Wässern gibt man 2 Tropfen konzentrierte Salzsäure, eine Messerspitze Kaliumchlorat zu 10 ccm Wasser, kocht zur Vertreibung des gebildeten Chlors auf und fügt dann 1 ccm 20% ige Kaliumrhodanidlösung hinzu.

Aus der Stärke der Rotfärbung beim Nachweis des Gesamteisens gegenüber dem der Ferriverbindungen kann man auf den Gehalt an Ferroverbindungen schließen.

Quantitative Bestimmung des Gesamteisens.

a) Vorbehandlung.

Störend wirken organische Stoffe. Für eine einwandfreie Eisenbestimmung ist daher die möglichst vollständige Zerstörung dieser Stoffe notwendig. Zu diesem Zweck dampft man etwas Wasser, meist 100 ccm, in einer Platinschale auf dem Wasserbad zur Trockne, gibt eine Messerspitze Kaliumpersulfat oder 2 ccm konzentrierte Schwefelsäure auf den Rückstand und schmilzt bei kleingestellter Flamme, bis keine Schwefelsäuredämpfe mehr entweichen.

NACHTIGALL und BEYER² empfehlen das von LEHMANN und REUSS³ ausgearbeitete Verfahren, zum Trockenrückstand in einer Platinschale Kaliumnitrat- und Natriumcarbonatlösung zuzugeben, zu trocknen und dann zu schmelzen.

Die nach den verschiedenen Verfahren gewonnenen Rückstände nimmt man mit verdünnter Salzsäure auf.

b) Colorimetrische Verfahren.

Direkte Bestimmung. α) Mit Kaliumrhodanid. Man gibt zu 100 ccm des zu untersuchenden Wassers in einem Colorimeterrohr 3 ccm 25% ige Salzsäure oder man löst den nach der Vorbehandlung gewonnenen Rückstand in 3 ccm 25% iger Salzsäure und füllt im Colorimeterrohr auf 100 ccm auf. Dann fügt man einige Tropfen Bromwasser oder 0,5 ccm 3% iges Wasserstoffsuperoxyd hinzu und verdampft dieses. Nach Zugabe von 0,5 ccm 40% iger Kaliumrhodanidlösung wird mit Eisenstandardlösungen (*R. Nr. 34*) von bekanntem Eisengehalt, die die gleichen Zusätze erhalten haben, verglichen.

¹ Die Enteisung kann durch einfache Belüftung und Filtration erfolgen.

² NACHTIGALL u. BEYER: Einfluß und Beseitigung organischer Stoffe bei der kolorimetrischen Eisenbestimmung im Wasser. Arch. Hygiene 1928, 100, 35.

³ LEHMANN u. REUSS: Eine kolorimetrische Methode für die Bestimmung des Eisens im Wasser. Z. 1927, 54, 374.

Den Farbvergleich kann man auch im Colorimeter nach MEINCK-HORN¹ ausführen. Die Farbtrommel ist möglichst vor Licht geschützt aufzubewahren.

Nach URBACH² führt die Kaliumrhodanidreaktion schon bei größerem Salzgehalt des zu untersuchenden Wassers zu unbrauchbaren Resultaten.

β) Mit Sulfosalicylsäure. Nach LABIN und KILL³ gibt man zu 100 ccm des zu untersuchenden Wassers in einem Colorimeterrohr 2 ccm 2 N.-Ammoniumchloridlösung, um einer möglichen Fällung des Magnesiumhydroxyds vorzubeugen, und säuert mit 2 N.-Salzsäure an, bis Kongopapier blau gefärbt wird. Nach Zugabe von 2 ccm 20%iger Sulfosalicylsäure tritt bei Anwesenheit von Ferrisalzen eine rosarote Färbung auf. Nach Zusatz von 2 ccm 10%iger Ammoniaklösung geht die Farbe in ein intensives Gelb über. Beide Färbungen werden mit Eisenstandardlösungen (*R. Nr. 34*) von bekanntem Eisengehalt, die die gleichen Zusätze erhalten haben, verglichen.

Ferrosalze reagieren in saurer Lösung mit Sulfosalicylsäure nicht, ergeben aber in alkalischer Lösung die gleiche gelbe Färbung wie Ferrerverbindungen. Mittels der Methode können im sauren Gebiet nicht weniger als 0,2 mg Ferrionen im Liter bestimmt werden. Im alkalisch-ammoniakalischen Bereich ist die Empfindlichkeit größer, so daß Gesamteisengehalte von 0,03 mg an aufwärts bestimmt werden können.

Nitrit wirkt störend auf die Bestimmung der Ferrionen, nicht jedoch auf die Bestimmung des Gesamteisengehaltes.

URBACH⁴ gibt in Anlehnung an die Methode eine stufenphotometrische Bestimmung mit Sulfosalicylsäure an.

Indirekte Bestimmung nach Ausfällung durch Ammoniak. Für die Feinbestimmung des Eisens oder bei Färbungen des Wassers ist das Eisen zweckmäßig vorher mit Ammoniak auszufällen.

Man versetzt 200 ccm des zu untersuchenden Wassers mit 3 ccm Salzsäure und 0,5 ccm 3%igem Wasserstoffsperoxyd, erhitzt zum Sieden und verdampft etwas mehr als 100 ccm, oder man löst den nach der Vorbehandlung gewonnenen Rückstand in 3 ccm 25%ige Salzsäure, verdünnt mit knapp 100 ccm Wasser und erhitzt nach Zusatz von 0,5 ccm 3%iges Wasserstoffsperoxyd. In die siedende Lösung gibt man Ammoniak bis zur deutlichen alkalischen Reaktion. Das ausgeschiedene Ferrihydroxyd wird durch ein eisenfreies Filter abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen und in 3 ccm 25%iger Salzsäure gelöst, dann mit heißem Wasser nachgewaschen. Man kühlt in einem Colorimeterrohr ab, fügt 1 ccm 40%ige Kaliumrhodanidlösung hinzu und vergleicht die entstehende Färbung mit der Färbung einer entsprechend behandelten Menge Eisenstandardlösung (*R. Nr. 34*).

Nach den Einheitsverfahren beträgt die Grenze der Nachweisbarkeit und Genauigkeit bei Anwendung von 200 ccm Wasser 0,05 mg/Liter Fe⁺⁺⁺.

Ergibt sich bei der Bestimmung ein Verbrauch an Eisenlösung von mehr als 5 ccm, dann ist der Eisenhydroxydniederschlag in nämlicher Weise in einem Meßkolben zu lösen, bis zur Marke aufzufüllen und ein entsprechender Teil dieser Lösung zur colorimetrischen Bestimmung zu verwenden. Bei der Berechnung ist die angewendete Wassermenge dann zu berücksichtigen.

Ergibt sich bei der Bestimmung ein Verbrauch an Eisenlösung von weniger als 0,2 ccm entsprechend 0,1 mg/Liter Fe, dann ist der Versuch unter Anwendung einer größeren Wassermenge zu wiederholen, wenn eine genauere Erfassung des Eisengehaltes erforderlich ist.

¹ Fa. Bergmann & Altmann. Berlin NW 7.

² URBACH: Stufenphotometrische Mikroanalyse des Trink- und Nutzwassers. 12. Mitt. Quantitative Bestimmung des Eisens. Mikrochemie 1934, 15, 207.

³ LABIN u. KILL: Eine kolorimetrische Eisenbestimmung in Trink- und Abwässern mittels Sulfosalicylsäure. Zeitschr. Hyg., Infekt.-Krankh. 1931, 112, 719.

⁴ URBACH: Stufenphotometrische Trinkwasseranalyse. Wien: Emil Haim 1937.

Ergibt sich bei der Bestimmung ein Verbrauch an Eisenlösung von mehr als 5 ccm, entsprechend 2,5 mg/Liter Fe, oder ist aus der Niederschlagsmenge ein höherer Eisengehalt zu erwarten, dann ist die maßanalytische Bestimmung am Platze.

Im Komparator von HELLIGE¹ lassen sich Eisengehalte von 0,01—0,055 mg in 10 ccm Flüssigkeit bestimmen. Enthält ein Wasser 0,1—5,5 mg/Liter Fe, so ist der mit Ammoniak erzielte Niederschlag aus 100 ccm Wasser in untenstehenden Mengen 10%iger Salzsäure zu lösen, mit den angegebenen Mengen Wasser und 20%iger Kaliumrhodanidlösung zu versetzen und die Farbe im Komparator zu bestimmen. Es empfiehlt sich, mit selbst hergestellten Eisenlösungen nachzueichen.

	0,1—0,55 mg/Liter Fe ccm	0,5—2,75 mg/Liter Fe ccm	1,0—5,5 mg/Liter Fe ccm
10%ige Salzsäure	1	5	10
Destilliertes Wasser	10	50	100
20%ige Kaliumrhodanidlösung .	1	5	10

O. MAYER² will das organisch gebundene Eisen aus der Differenz aus dem Gesamteisen und dem anorganisch gebundenen Eisen, für dessen Bestimmung er eine Vorschrift angibt, bestimmen.

c) Maßanalytisches Verfahren.

Man löst den nach der Vorbehandlung gewonnenen Rückstand in etwa 20 ccm Salzsäure, verdünnt auf 100 ccm und erhitzt zum Sieden, oder man dampft 500 ccm des mit Salzsäure angesäuerten Wassers auf 200 ccm ein. Dann reduziert man durch tropfenweisen Zusatz von Stannochlorid (*R. Nr. 87*) die Ferriverbindungen zu Ferroverbindungen, bis die Tüpfelprobe auf Kaliumrhodanidpapier keine Ferriionen mehr ergibt. Ein Überschuß an Stannochlorid ist sorgfältig zu vermeiden. Nach dem Abkühlen und Auffüllen auf 250 ccm setzt man 25 ccm gesättigte Quecksilberchloridlösung zu. Den rein weißen Niederschlag (Graufärbung zeigt Überschuß an Stannochlorid an) spült man in eine Porzellanschale über. Nach Zugabe von 25 ccm Mangansulfatlösung (*R. Nr. 61*) titriert man mit $\frac{1}{100}$ N.-Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden Rosafärbung. 1 ccm $\frac{1}{100}$ N.-Kaliumpermanganat entspricht 0,56 mg Fe oder 0,718 mg FeO oder 0,798 mg Fe₂O₃.

Bestimmung der Ferriverbindungen.

Ferriverbindungen lassen sich einwandfrei nur in einem an organischen Stoffen armen Wasser feststellen, da die Zerstörung der organischen Substanz entweder auf einer Oxydation oder auf einer Reduktion beruht.

Man gibt zu 100 ccm des zu untersuchenden Wassers 3 ccm 25%ige Salzsäure und 0,5 ccm 40%ige Kaliumrhodanidlösung und colorimetriert. Bei einem höheren Gehalt als 2 mg/Liter Fe in Ferriform ist vorher zweckmäßig zu verdünnen.

Bestimmung der Ferroverbindungen.

Die Bestimmung ist aus dem gleichen Grunde wie bei Ferriverbindungen angegeben, nur in einem an organischen Stoffen armen Wasser möglich.

α) Mit Isonitrosoacetophenon nach KRÖHNKE³. Das gesamte Eisen geht als blaue Komplexverbindung quantitativ in Chloroform über. Setzt man über diesen Punkt hinaus noch einige Tropfen Ammoniak hinzu, so ist dies ohne

¹ Fa. F. Hellige u. Co. Freiburg i./Br.

² O. MAYER: Bestimmung des Eisens. *Z.* 1930, 60, 195.

³ KRÖHNKE: Über Nachweis und Bestimmung sehr kleiner Eisenmengen im Wasser. *Gas- u. Wasserfach* 1927, 70, 510.

Einfluß auf die Intensität der Blaufärbung. Nur die wäßrige Lösung färbt sich dabei gelblich durch die gleichzeitige Bildung des Ammoniumsalzes des Isonitrosoacetophenons. Mangan, auch in größeren Mengen, stört nicht. Nur Kupfer, Nickel und Kobalt müssen vorher entfernt werden.

10 ccm Wasser (bei Eisengehalten von 0,05—0,5 mg/Liter, bei größeren Eisengehalten weniger) werden mit 0,5 ccm N.-Schwefelsäure versetzt und mit 1 ccm Isonitrosoacetophenon¹ unterschichtet. Unter Schütteln gibt man so lange 2%ige Ammoniaklösung tropfenweise hinzu, bis eine Blaufärbung des Chloroforms erkennbar ist. Die quantitative Bestimmung erfolgt durch Farbvergleich mit einer Skala, die aus Lösungen mit 0,05, 0,1, 0,3, 0,4 und 0,5 mg/Liter Fe⁺⁺ mit Hilfe von *R. Nr. 35* bereitet werden kann.

β) Mit α-α₁-Dipyridyl. Schon BLAU² hat festgestellt, daß Dipyridyl mit Ferrosalzen rotgefärbte Verbindungen bildet. FEIGL, HAMBURG und KRUMHOLZ³ haben ein Verfahren zur colorimetrischen Bestimmung kleinster Eisenmengen auf Grund dieser Reaktion ausgearbeitet. H. MÜLLER⁴ hat das Verfahren zur Eisenbestimmung in Wasser umgearbeitet. In Anlehnung an diese Arbeiten gibt BODE⁵ eine Arbeitsvorschrift, in der er zunächst die organischen Stoffe in einem KJELDAHL-Kolben zerstört und dann das Gesamteisen bestimmt.

Bei der direkten Bestimmung der Ferroverbindungen, für die ich das etwas abgeänderte Verfahren geprüft habe, darf keine vorherige Oxydation oder Reduktion erfolgen. Man gibt zu 100 ccm Wasser 0,3 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Schwefelsäure und 1 ccm einer 0,4%igen Dipyridyllösung⁶ in $\frac{1}{20}$ N.-Schwefelsäure. Man mischt vorsichtig und läßt 10 Minuten stehen. Dann colorimetriert man im MICHAELIS-Block gegen Mattscheibe mit Eisenstandardlösungen (*R. Nr. 35*) von bekanntem Eisengehalt.

Da bei manchen Wässern eine endgültige Rotfärbung erst später eintritt, beobachtet man nach mehreren Stunden noch einmal. Ist die Färbung zu stark, so wiederholt man die Bestimmung und verdünnt vorher mit eisenfreiem destilliertem Wasser. Bei der Berechnung muß die erfolgte Verdünnung berücksichtigt werden.

Angabe der Ergebnisse. Es werden auf Zehntel Milligramm abgerundete Zahlen angegeben, wenn nicht besondere Bedingungen die Angabe von Hundertsteln erforderlich machen.

Beispiel: Eisen (Fe⁺⁺): 0,2 mg/Liter. Bei Millivalangabe entspricht 1 Millival Fe⁺⁺ 27,9 mg, Fe⁺⁺⁺ 18,6 mg.

Umrechnungszahlen:

mg/Liter Fe⁺⁺ (Ferroion) = Millival/Liter Fe⁺⁺ · 27,92 = mg/Liter FeO · 0,777

mg/Liter FeO (Ferroxyd) = mg/Liter Fe⁺⁺ · 1,287

mg/Liter Fe⁺⁺⁺ (Ferroion) = mg/Liter Fe₂O₃ · 0,6994

mg/Liter Fe₂O₃ (Ferroxyd) = mg/Liter Fe⁺⁺⁺ · 1,430.

55. Mangan.

Bevor in Breslau⁷ 1906 ein plötzliches Auftreten von Mangan im geförderten Trinkwasser in katastrophaler Weise erfolgte, wurde das Wasser sehr selten

¹ 1,5 g des reinen Salzes (Fa. Heyl & Co., s. Fußnote 6) werden in 200 ccm Chloroform gelöst. ² BLAU: Monatsh. Chem. 1898, 19, 647.

³ FEIGL, HAMBURG, KRUMHOLZ: Zeitschr. analyt. Chem. 1932, 99, 199.

⁴ H. MÜLLER: Die Verwendung von α-α₁-Dipyridyl zur Bestimmung von Ferro- und Gesamteisen in natürlichen Wässern. Mikrochemie 1933, 12, 307.

⁵ BODE: Die Entfernung von entionisiertem Eisen aus Wasser. Vom Wasser 1933, 7, 133.

⁶ 1 g = 11,90 RM. (Fa. Heyl & Co., früher Fränkel & Landau, Oberschöneweide bei Berlin).

⁷ DEBUSMANN: Die Ursachen der Wasserkalamität in Breslau und die bisherigen Maßnahmen zu ihrer Beseitigung. Bericht der 48. Jahresversammlung des Vereins von deutschen Gas- und Wasserfachmännern. München: Oldenbourg 1909.

auf Mangan untersucht. Es ist mehr im Wasser enthalten als man früher annahm. Meist kommt das Mangan neben dem Eisen als Ferrosalz vor. Es gibt aber auch Grundwässer, die völlig eisenfrei sind und nur Mangan enthalten. Bei sehr geringer Carbonat- und hoher Nichtcarbonathärte kann man annehmen, daß es als Manganosulfat gelöst ist. Es ist dann schwer aus dem Wasser zu entfernen. Die Entmanganungsverfahren sind eingehend von STERP¹ beschrieben worden.

Zur Bestimmung führt man die Manganverbindungen in höhere Oxydationsstufen des Mangans über. Diese gehen mit einigen organische Stoffe enthaltenden Reagenzien gefärbte Verbindungen ein und machen aus Kaliumjodid Jod frei. Unter bestimmten Bedingungen kann man das Mangan in Kaliumpermanganat überführen. Dies Verfahren ist für Mangan beweisend, während die beiden ersten Reaktionen auch durch andere oxydierende Stoffe hervorgerufen werden können.

Qualitativer Nachweis.

a) Nach TILLMANS und MILDNER². Die gleiche Reaktion, aber umgekehrt, wird zum Nachweis von Ozon verwendet (s. S. 81).

10 ccm Wasser werden in einem kleinen, mit Glasstopfen verschließbaren Mischzylinder mit etwa 0,1 g krystallisiertem Kaliumperjodat 1 Minute lang kräftig durchgeschüttelt. Man säuert dann mit genau 3 Tropfen Eisessig an, gibt 5 Tropfen einer 0,1%igen Lösung von Tetramethyldiamidodiphenylmethan in 96%igem Alkohol³ und schüttelt nochmals kurz durch. Bei Gegenwart von Mangan tritt sofort eine reine Blaufärbung ein. Die Färbung verblaßt bald. Die Empfindlichkeitsgrenze liegt bei etwa 0,05 mg/Liter.

b) Nach VOLLHARD⁴. 50 ccm Wasser kocht man mit 5 ccm 25%iger Salzsäure. Nach geringer Abkühlung setzt man etwa 0,5 g (1 Messerspitze) manganfreies Bleisuperoxyd unter Umschütteln hinzu und erhitzt 2—3 Minuten lang zum Sieden. Nach dem Absetzen hat die Flüssigkeit je nach dem Mangan Gehalt eine schwache bis stark rotviolette Färbung.

OLSZEWSKI⁵ gibt einen Nachweis mit Benzidin nach FEIGL⁶ an.

Quantitative Bestimmung.

a) Colorimetrische Verfahren. α) Nach MARSHALL⁷. Die Methode ist in die Einheitsverfahren aufgenommen worden.

Störend wirken Chlorid und organische Stoffe. Chlorid bis zu 300 mg/Liter zerstört man durch Salpetersäure und Silbernitrat. Organische Stoffe werden beim Fällen von Chlorid durch 5—10 Minuten langes Kochen nach Zusatz von 10 ccm 25%iger Salpetersäure zerstört.

Wenn das Wasser sehr viel Chlorid oder organische Stoffe enthält, so verdampft man das Wasser nach Ansäuern mit etwas Schwefelsäure in einer Platinschale, raucht den Rückstand mit 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure unter

¹ STERP: Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. VIII/1, S. 139. Berlin: Julius Springer 1939.

² TILLMANS: a) Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser. S. 112. Halle a. Saale: Wilhelm Knapp 1932. — b) MILDNER: Über den Nachweis und die Bestimmung kleinerer Mengen Mangan im Wasser. Inaug.-Dissertation Frankfurt a. M. 1914.

³ Die Lösung darf nicht gefärbt sein.

⁴ VOLLHARD: Vgl. WASMUTH: Zeitschr. angew. Chem. 1929, 42, 133.

⁵ OLSZEWSKI: Empfehlenswerte Methoden zur Trinkwasseruntersuchung. Chem.-Ztg. 1923, 47, 273.

⁶ FEIGL u. NEUBER: Beiträge zum Nachweis der Elemente der Schwefelwasserstoffgruppe. Zeitschr. analyt. Chem. 1936, 62, 369.

⁷ MARSHALL: Siehe auch Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/2, S. 1231. Berlin: Julius Springer 1935.

Erhitzen (eventuell auf dem Sandbad) ab, löst den nicht mehr gefärbten Rückstand in verdünnter Salpetersäure und füllt auf 100 ccm auf. MÜHLENBACH¹ dampft bei geringsten Mengen Mangan in kochsalz- und kiesel-säurereichen Wässern 1—2 Liter ein, zersetzt Chlorid durch Behandeln mit konzentrierter Salpetersäure und entfernt die Kieselsäure durch Filtertiegel.

Die Benachteiligung durch Eisen hebt man durch Zusatz von Natriumphosphat auf.

Zu 100 ccm gibt man in einen 300 ccm fassenden ERLLENMEYER-Kolben 10 ccm 25%ige Salpetersäure und einige Tropfen Silbernitratlösung, so daß das Chlorid ausgefällt wird und noch ein kleiner Überschuß an Silbernitrat vorhanden ist. Zweckmäßig gibt man so viel $\frac{1}{50}$ N.-Silbernitratlösung hinzu, wie man bei der Bestimmung von Chlorid verbrauchte, und darüber hinaus noch 1 ccm mehr. Man erhitzt zum Sieden und gibt 10 ccm 10%ige Ammoniumpersulfatlösung zu. Die Probe läßt man dann 10 Minuten lang kochen, bis die klare Flüssigkeit ein Maximum der Permanganatfärbung erreicht hat. Nach sofortiger Abkühlung bringt man die Lösung in ein Colorimeterrohr und füllt in ein zweites 100 ccm destilliertes Wasser, das unter Zusatz von 10 ccm Salpetersäure je Liter abgekocht und wieder abgekühlt wurde, und gibt nach LÜHRIG² abgemessene Mengen $\frac{1}{100}$ N.-Kaliumpermanganatlösung zu. 1 ccm entspricht 0,11 mg Mn.

Die besten Farbunterschiede liegen zwischen 0,1—0,6 mg/Liter. Man nimmt somit entsprechend kleinere oder größere Wassermengen, kleinere Mengen nach Zugabe von destilliertem Wasser oder größere nach Einengung des mit Salpetersäure angesäuerten Wassers.

Entsprechend einem Vorschlag von TILLMANS und MILDNER³ kann man auch mit geringeren Wassermengen in Reagensgläsern arbeiten. In von mir etwas abgeänderter Arbeitsweise füllt man bei einem Mangangehalt bis zu 0,5 mg/Liter in ein Reagensglas 20 ccm Wasser, 1 ccm konzentrierte Salpetersäure und so viel $\frac{1}{10}$ N.-Silbernitratlösung, wie dem Chloridgehalt entspricht und darüber hinaus noch 1 Tropfen mehr. Das Glas stellt man in ein siedendes Wasserbad, dann gibt man etwas krystallisiertes Ammoniumpersulfat (etwa eine Messerspitze) zu und erhitzt bis zu einer Gesamterhitzungsdauer von 20 Minuten, kühlt sofort ab. In ein zweites Reagensglas gibt man 20 ccm, wie oben angegeben, behandeltes destilliertes Wasser und fügt aus einer in $\frac{1}{100}$ ccm eingeteilten Pipette Kaliumpermanganatlösung zu und colorimetriert. 0,1 ccm $\frac{1}{100}$ N.-Kaliumpermanganatlösung bei Anwendung von 20 ccm Wasser entsprechen 0,55 mg/Liter Mn. Bei einem Gehalt von über 0,5 mg/Liter Mn nimmt man 10 ccm Wasser und die Hälfte der Zusätze.

TILLMANS und MILDNER⁴ nehmen zum Vergleich eine alkalische Phenolphthaleinlösung.

ρ) Nach R. SCHMIDT⁵. SCHMIDT oxydiert zunächst durch Lufteinblasen in alkalischer Lösung das Mangan, setzt die von KOLTHOFF zum Nachweis von freiem Chlor (s. S. 84) empfohlene 2%ige Dimethylparaphenyldiaminchlorhydratlösung hinzu, säuert mit Citronensäure an und vergleicht mit Methylrotlösungen, die mit Manganlösungen von bekanntem Gehalt (*R. Nr. 62*) eingestellt wurden.

¹ MÜHLENBACH: Zur Bestimmung geringster Manganmengen in chlorid- und kiesel-säurereichen Wässern. *Z.* 1938, **76**, 254.

² LÜHRIG: Die kolorimetrische Bestimmung kleiner Manganmengen im Wasser. *Chem.-Ztg.* 1914, **38**, 781.

³ TILLMANS: Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser. S. 114 Halle a. Saale: Wilhelm Knapp 1932.

⁴ Siehe Fußnote 3, sowie 2b S. 138.

⁵ R. SCHMIDT: Eine Nachweis- und Bestimmungsmethode für geringe Mengen Mangan. *Chem.-Ztg.* 1927, **51**, 1015.

BARIL¹ hat das Verfahren zu einer stufenphotometrischen Bestimmung umgearbeitet.

b) Maßanalytisches Verfahren. Man versetzt 200 ccm Wasser (je nach dem Mangan Gehalt mehr oder weniger) mit 5 ccm Schwefelsäure (1 + 3) und dampft bis zur Bildung weißer Dämpfe ein. Nun verdünnt man mit destilliertem Wasser auf etwa 100 ccm. (Ist die Probe stark durch organische Stoffe gefärbt, so muß sie mit Schwefelsäure abgedampft, mit einigen Körnchen Kaliumbisulfat gegläht und dann mit Wasser aufgenommen werden. Die Lösung wird zweckmäßig filtriert und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert.) Nach Zugabe von 0,5 g Kaliumpersulfat wird die Lösung mindestens 1 Stunde gekocht. Bei eisenhaltigem Wasser löst man in der Flüssigkeit 8 g Natriumphosphat. Nach Zusatz von Kaliumjodid und Stärkelösung titriert man bis zum Verschwinden der Blaufärbung. 1 ccm $\frac{1}{100}$ N.-Thiosulfatlösung = 0,01 Millival = 0,275 mg Mn, somit bei Anwendung von 200 ccm Wasser = 1,375 mg je Liter Mangan.

Prüfung der Wirksamkeit von Entmanganungskies. Durch Braunstein findet eine katalytische Zersetzung von Wasserstoffsperoxyd unter Freiwerden von Sauerstoff statt. Der freiwerdende Sauerstoff ist abhängig von der Oberfläche des Braunsteins und liefert nach **TILLMANS**² somit ein Mittel, die Wirksamkeit von Entmanganungsmaterial schnell im laufenden Betriebe zu kontrollieren.

Angabe der Ergebnisse. Es werden auf Zehntel Milligramm abgerundete Zahlen angegeben. Mengen unter 0,1 mg/Liter sind nur unter Anwendung größerer Wassermengen und entsprechendem Einengen bei gleicher Vorbereitung quantitativ genau bestimmbar.

Beispiel: Mangan (Mn): 0,3 mg/Liter.

Bei Millivalangabe entspricht 1 Millival Mn-Ion 27,47 mg.

Umrechnungszahlen:

mg/Liter Mn ⁺⁺ (Manganion)	= Millival/Liter Mn ⁺⁺ · 27,47	= mg/Liter MnO · 0,774
mg/Liter MnO (Manganooxyd)	= mg/Liter Mn ⁺⁺ · 1,291	
mg/Liter MnO ₂ (Mangansperoxyd)	= mg/Liter Mn ⁺⁺ · 1,58	= mg/Liter Mn ₂ O ₃ · 1,10
mg/Liter Mn ₂ O ₃ (Manganoxyd)	= mg/Liter Mn ⁺⁺ · 1,44	= mg/Liter MnO ₂ · 0,91

56. Zink.

Durch Angriff des Wassers auf verzinkte Materialien, z. B. auf verzinkte Rohre usw., kann es Zink enthalten. In etwas größeren Mengen kommt es in den Abwässern von Beizereien, Galvanisieranstalten usw. meist neben Kupfer und Nickel vor. Ein Gehalt an Zink wird außerdem in Abwässern von Vulkanfaserfabriken und von Zinkaufbereitungsanlagen gefunden. Nach **MEINCK**³ kommt es meist als Zinksulfat in Abwässern aus Zinkblendegruben und Zinkblendezechwerken vor. (Siehe auch S. 316 u. 337.)

Qualitativer Nachweis.

a) Man dampft etwas Wasser ein und löst den Abdampfückstand in ein wenig Salpetersäure. Die Lösung bringt man mit etwas Kobaltlösung auf einen Fließpapierstreifen, trocknet, verbrennt an einer Platinspirale und glüht. Bei Gegenwart von Zink ist die Asche grün gefärbt (RINMANN'S-Grün).

¹ **BARIL**: Stufenphotometrische Bestimmung des Mangans im Trink- und Nutzwasser. Mikrochemie 1935, 18, 250. — Vgl. auch **URBACH**: Stufenphotometrische Trinkwasseranalyse. Wien: Emil Haim & Co. 1937.

² **TILLMANS** u. **HIRSCH**: Die physikalisch-chemischen Vorgänge bei der Entmanganung von Trinkwasser. Gas- u. Wasserfach 1927, 70, 25. — Weitere Versuche über die adsorbierende Wirksamkeit von Braunstein und die Abhängigkeit des Ausmaßes der Adsorption von der Beschaffenheit des Braunsteins. Gas- u. Wasserfach 1928, 71, 481.

³ **MEINCK**: Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1932, 8, 100.

Läßt man zinkcarbonathaltiges Leitungswasser einen Tag lang bedeckt stehen, so bemerkt man nach MELDRUM¹ auf der Wasseroberfläche ein dünnes Häutchen, das man mit etwas Fließpapier abnehmen kann und das sich von einem etwaigen Ölhäutchen durch seine Löslichkeit in Säure unterscheidet. Nach Befeuchten mit Kobaltlösung nimmt man die obengenannte Reaktion vor.

b) Andere etwa vorhandene Schwermetalle sind vorher auszuscheiden. Man dampft zu diesem Zweck ungefähr 100 ccm Untersuchungswasser nach Ansäuern mit Salzsäure auf etwa 20 ccm ein und filtriert nach Einleiten von Schwefelwasserstoff von dem entstandenen Niederschlag ab. Zu einem Teil des Filtrates gibt man etwas Natriumacetat² und leitet nochmals Schwefelwasserstoff ein. Es fällt weißes, in verdünnter Salzsäure lösliches Zinksulfid aus. Etwa ausgeschiedener Schwefel ist unlöslich. Den anderen Teil des Filtrates befreit man durch Kochen vom Schwefelwasserstoff, filtriert nach Umschütteln mit etwas zerfasertem Filtrierpapier vom ausgeschiedenen Schwefel ab und gibt Kaliumferrocyanidlösung zu. Es fällt weißes Zinkferrocyanid aus.

Quantitative Bestimmung.

a) **Nephelometrisches Verfahren.** Nach LEHMANN³ (in der Fassung von OLSZEWSKI⁴) gibt man zu 200 ccm Untersuchungswasser (oder nach Eindampfen einer mit Salzsäure angesauerten größeren Menge Wasser auf 200 ccm) das entsprechend der Vorbehandlung (s. unter maßanalytisches Verfahren) von Kupfer und Blei befreit wurde, etwas Bromwasser, verdampft das überschüssige Brom und übersättigt mit Ammoniak. Man filtriert vom Eisen- und Mangan-niederschlag, kocht das Ammoniak weg, kühlt auf etwa 55° C ab, versetzt mit 5 g Natriumacetat, 5 ccm 1%iger Gummi-arabicum-Lösung sowie 2 ccm 5%iger Kaliumferrocyanidlösung und läßt 3 Stunden stehen. Gleichzeitig behandelt man ebenso verdünnte Zinkstandardlösungen (*R. Nr. 94a*) und vergleicht die entstehenden Trübungen.

Nach MELDRUM¹ setzt man die Vergleichslösungen zweckmäßig mit zinkfreiem Wasser derselben Herkunft wie das Untersuchungswasser an und säuert beide mit Salzsäure (nicht Essigsäure) an. (Siehe ferner S. 200.)

BARTOW und WEIGL⁵ füllen in ein Colorimeterrohr 1 ccm Schwefelsäure (1 + 1), das zu untersuchende Wasser (100 ccm) und 1 ccm einer 10%igen Kaliumferrocyanidlösung, schütteln und colorimetrieren mit gleich behandelten Zinklösungen. Bei einem Zinkgehalt von 1 mg je Liter tritt innerhalb einiger Minuten eine schwache Opaleszenz, bei 5 mg/Liter Zn eine sofortige starke Trübung auf.

b) **Colorimetrisches Verfahren.** Nach FISCHER und LEOPOLDI⁶ kann man mit Dithizon Kupfer und Zink bestimmen, wenn durch Zugabe von Kaliumcyanidlösung die durch andere Metalle hervorgerufene Färbung ausgeschaltet wird.

STROHECKER, RIFFART und HABERSTOCK⁷ berichten über Versuche, Blei, Kupfer und Zink in einem Untersuchungsgang mit Hilfe des Stufenphotometers unter Verwendung von Dithizon in Wässern zu bestimmen.

¹ MELDRUM: Nachweis und Bestimmung des Zinks im Wasser. Chem. News 1917, 116, 271, 295 u. 308. — C. 1918, 1, 1188. Ref. Wasser u. Abwasser 1918/19, 13, 111.

² Vgl. DEDE: Die Fällung des Zinksulfids aus Lösungen mit einem höheren Gehalt an Natriumchlorid. Ber. Dtsch. chem. Ges. 1928, 61, 2248.

³ LEHMANN: Beiträge zur Bestimmung des Zinks. Journ. Gasbeleuchtung u. Wasserversorgung 1913, 56, 117.

⁴ Vgl. OHLMÜLLER-SPITTA: Untersuchung und Beurteilung des Wassers und Abwassers. Berlin: Julius Springer 1931.

⁵ BARTOW u. WEIGL: Zinc in water supplies. (Zink im Leitungswasser.) Ind. and Eng. Chem. 1932, 24, 463—465. Ref. Wasser u. Abwasser 1933, 31, 10.

⁶ FISCHER u. LEOPOLDI: Wissenschaftl. Veröffentl. Siemens-Konzern 1933, 12, H. 1.

⁷ STROHECKER, RIFFART u. HABERSTOCK: Die stufenphotometrische Bestimmung von Blei, Kupfer und Zink mittels Dithizon in Wässern und Lebensmitteln 1937, 74, 155.

GAD und NAUMANN¹ geben eine verbesserte Methode zur Zinkbestimmung in Wässern an. Vorbehandlung. Bei Anwendung von 5 ccm Wasser stört ein Gehalt an Eisen bis zu 10 mg/Liter Fe, an Blei bis zu 10 mg/Liter Pb und an Mangan bis zu 3 mg/Liter Mn die Bestimmung nicht. Ebenso wirkt Kupfer bis zu einem Gehalt von etwa 1 mg/Liter Cu nicht störend. Bei Gegenwart von Kupfer erhält man keine reinen Rotfärbungen, sondern ins Bräunliche gehende Mischfarben. Man fügt daher den anderweitig ermittelten Kupfergehalt auch den Vergleichslösungen vor Zusatz der Reagenzien zu, oder man schüttelt nach FISCHER² (vgl. S. 150) das Kupfer nach Ansäuern mit Schwefelsäure mit einer Dithizonlösung in Tetrachlorkohlenstoff aus. Bei größeren Kupfermengen beseitigt man das Kupfer wie in der Vorbehandlung für das maßanalytische Verfahren (s. unten) angegeben.

Ausführung. Man verdünnt 5 ccm Untersuchungswasser mit destilliertem Wasser auf 50 ccm und fügt unter jedesmaligem Umschwenken 0,5 ccm 10%ige Seignettesalzlösung, 1 ccm 20%ige Kaliumbicarbonatlösung und 0,5 ccm einer 0,05%igen alkoholischen Dithizonlösung (*R. Nr. 32*) hinzu. In der gleichen Weise behandelt man eine Reihe von Verdünnungen der Zinkstandardlösung, (*R. Nr. 94a*) die einem Gehalt von 0,2—10 mg/Liter Zn entsprechen. Man erhält gut unterscheidbare Färbungen, die mit zunehmendem Zinkgehalt von rein gelb über orange-gelb, orange-rot nach tief blautichig-rot übergehen. Bei einem Gehalt von 0,02—0,3 mg/Liter Zn nimmt man zweckmäßig ohne Verdünnung direkt 50 ccm Wasser und verfährt wie oben beschrieben. Die störenden Stoffe machen sich dann jedoch stärker bemerkbar. Wenn angängig, nimmt man für die Vergleichslösungen ein zinkfreies Wasser derselben Herkunft wie das Untersuchungswasser.

c) Maßanalytisches Verfahren. Vorbehandlung. Störend wirken organische Substanzen, Schwermetalle (Kupfer, Blei, Eisen), sowie Calcium, Magnesium und Aluminium.

Nach GAD² entfernt man organische Substanzen durch Kochen des mit Wasserstoffsperoxyd oder Ammoniumpersulfat versetzten mit Schwefelsäure angesäuerten Wassers oder in besonderen Fällen durch Abrauchen des Abdampfrückstandes mit etwas konzentrierter Schwefelsäure mit nachfolgendem schwachem Glühen. Der Glührückstand wird mit 5 ccm 30%iger Schwefelsäure und 100 ccm heißem Wasser aufgenommen.

Kupfer und Blei werden als Sulfid in mineral-saurer Lösung entfernt. Zur Entfernung von Kupfer leitet man in die vorher zum Sieden erwärmte Lösung Schwefelwasserstoff ein, bis sie sich abgekühlt hat. Das abfiltrierte Kupfersulfid wird mit 2%iger Schwefelsäure nachgewaschen und durch Kochen vom Schwefelwasserstoff befreit. Nach einigem Umschütteln filtriert man mit zerfasertem Filtrierpapier. — Kupfer kann auch durch Elektrolyse beseitigt werden. Zu diesem Zweck verwendet man normale Platinnetzelektroden und elektrolysiert die verdünnte schwefelsaure Lösung nach GAD² mit 2—3 Volt Klemmspannung bei 70—80° unter Verwendung eines Rührers. Nach etwa 30 Minuten ist die Kupferabscheidung beendet und nach etwa weiteren 3 Minuten kann von dem ausgeschiedenen Kupfer abfiltriert werden.

Calcium, Magnesium, Eisen und Aluminium können in ammonsalzhaltiger Lösung durch einen Überschuß an Ammoniak und Ammoniumphosphatlösung ausgefällt und abfiltriert werden.

¹ GAD u. NAUMANN: Der Nachweis und die kolorimetrische Bestimmung von Zink im Wasser mit Dithizon. Gas- u. Wasserfach 1939, 82, 168.

² GAD: Die Bestimmung größerer Mengen Zink in gewerblichen Abwässern. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1938, 14, 110.

Ausführung. Zu 100 ccm der von Kupfer befreiten Lösung gibt man 5—10 ccm 20%ige Ammoniumchloridlösung, 20 ccm 25%iges Ammoniak und 10 ccm 5%ige Ammoniumphosphatlösung und läßt unter häufigem Kratzen an der Glaswand und öfterem Umrühren mindestens 2 Stunden stehen, filtriert und wäscht mit 3%igem Ammoniak aus. Die so vorbehandelte Lösung wird in einer Porzellanschale unter häufigem Umrühren auf dem Wasserbad auf etwa 20—50 ccm eingeengt. Nach dem Erkalten filtriert man das ausgeschiedene Zinkammoniumphosphat auf ein quantitatives Filter, wäscht mit möglichst wenig 5%iger Ammoniumsulfatlösung aus, gibt das Filter in ein Becherglas und löst den Niederschlag unter gelindem Erwärmen in einer bestimmten Menge (10—50 ccm) $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure. Nach dem Erkalten fügt man 3 Tropfen einer 0,1%igen alkoholischen Dimethylgelblösung hinzu und titriert mit $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge bis zum Umschlag in rein gelb zurück. 1 ccm der verbrauchten $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure entspricht 3,269 mg Zn.

d) Gewichtsanalytisches Verfahren. Nach L. W. WINKLER¹ kann man den unter c) gewonnenen abfiltrierten Zinkammoniumphosphatniederschlag mit starkem Alkohol behandeln und dann bei 132° C trocknen und als wasserfreies Zinkammoniumphosphat wägen.

Angabe der Ergebnisse. Es werden auf Zehntel Milligramm abgerundete Zahlen je Liter angegeben.

Beispiel: Zink (Zn): 1,2 mg/Liter.

57. Chrom.

Chrom kommt besonders in Abwässern von Färbereien, Gerbereien (Chromgerbereien), Lederfabriken usw. in Form von Chromisalzen oder als Chromat vor. Eine Bestimmung ist wegen der Schädigungen, die Chrom infolge seiner Giftigkeit hervorbringen kann, notwendig.

Qualitativer Nachweis.

a) Spektralanalytisch²: Vgl. S. 133. b) In der Schmelze: Man schmilzt den Abdampfückstand mit Soda und Salpeter. Chrom ist an der gelben Färbung des Alkalichromates zu erkennen. Man löst die Schmelze und säuert an:

α) mit Phosphorsäure (Spez. Gewicht 1,3), bis sich Kongopapier scharf bläut. Dann gibt man etwas 1%ige alkoholische Diphenylcarbacidlösung hinzu. Es entsteht eine rot-violette Färbung;

β) mit Essigsäure und führt folgende Reaktionen aus: 1. Zusatz von Silbernitratlösung: Es entsteht rotbraunes Silberchromat. 2. Zusatz von Bleiacetatlösung: Gelbes Bleichromat fällt aus, das in überschüssiger Natronlauge löslich ist. Man kann den Nachweis auch als Tüpfelreaktion ausführen. Man bringt einen Tropfen der Lösung der Schmelze auf Filterpapier und gibt einen Tropfen Bleiacetat hinzu. Chrom ist noch nachweisbar, wenn es in einer Verdünnung von 1:7460 vorliegt³. 3. Zusatz von Wasserstoffsperoxyd: Man versetzt 1 ccm 3%iges Wasserstoffsperoxydlösung mit etwas verdünnter Schwefelsäure und etwa 2 ccm Äther und schüttelt kräftig durch. Dann fügt man einige Tropfen der gelösten Schmelze hinzu und schüttelt wieder durch. Chromsäure ist durch Blaufärbung des Äthers erkennbar (bei $\frac{1}{10}$ mg Chromsäure intensiv blau, bei $\frac{1}{100}$ mg noch sichtbar bläulich). Siehe auch Fußnote 1, S. 144.

¹ WINKLER: Ausgewählte Untersuchungsverfahren für das chemische Laboratorium. S. 112. Stuttgart: Ferdinand Enke 1931.

² Vgl. FEILSTICKER: Die Spektralanalyse in der Wasserchemie. Vom Wasser 1936, 11, 242.

³ Vgl. FEIGL: Tüpfel- und Farbreaktionen als mikrochemische Arbeitsmethoden. Mikrochemie 1923, 1, 4.

Quantitative Bestimmung.

a) **Colorimetrisches Verfahren.** Nach LAPIN, HEIN und SORIN² gibt man in einen ERLÉNMEYER-Kolben zu 100 ccm der Wasserprobe 5 ccm 20%ige Natriumhydroxydlösung, ein wenig Soda und 1 ccm 30%iges Wasserstoff-superoxyd. Man kocht 15 Minuten lang zur Umwandlung der Chromverbindungen in Chromate. Nach etwas Abkühlung gibt man 0,1 g Kupferoxyd zu. Je nach der Wärme der Flüssigkeit tritt eine lebhaftere Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds ein. Man kocht 10 Minuten und taucht den Kolben nach Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds in kaltes Wasser, filtriert, neutralisiert mit 6—7 ccm Phosphorsäure (Spez. Gewicht 1,3), bis sich Kongopapier scharf bläut, füllt auf 100 ccm auf und gibt 1 ccm 1%ige alkoholische Diphenylcarbacid-lösung hinzu. Nach 5 Minuten vergleicht man mit 100 ccm Wasser, dem man tropfenweise Kaliumpermanganatvergleichslösung (15 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Kaliumpermanganatlösung werden auf 100 ccm aufgefüllt) bis zur Farbgleichheit zufügt.

Die Anzahl der Kubikzentimeter Kaliumpermanganatlösung dividiert durch 10 = mg/Liter Chrom. Die Empfindlichkeitsgrenze liegt bei 0,01 mg/Liter, bei geringerem Gehalt muß eingedampft werden.

Chromverbindungen wollen LAPIN, HEIN und SORIN² dadurch bestimmen, daß sie zu 100 ccm des zu untersuchenden Wassers einen Tropfen einer gesättigten Aluminiumsulfatlösung geben, nach Umschütteln und nach 10 Minuten langem Stehenlassen filtrieren. Das Filtrat wird mit Phosphorsäure (Spez. Gewicht 1,3) bis zur starken Blaufärbung des Kongopapiers angesäuert, dann vergleicht man nach Zusatz von 1 ccm 1%iger alkoholischer Diphenyl-Karbazid-lösung mit Kaliumpermanganatvergleichslösung wie oben. Zieht man die so erhaltenen Chromate von der Gesamtchrombestimmung ab, so erhält man den Gehalt an Chromverbindungen.

b) **Maßanalytisches Verfahren.** Nach TILLMANS³ säuert man eine 1-Liter-Probe des durchgeschüttelten unfiltrierten Abwassers mit Salzsäure an, gibt Alkohol zu und erwärmt unter Umrühren eine Stunde lang auf dem Wasserbad. Das gelbliche Chromsalz fällt man durch einen geringen Überschuß an Ammoniak aus, filtriert und wäscht mit heißem Wasser. Man trocknet, verascht, schmilzt mit Sodasalpeter, löst, filtriert, säuert mit Schwefelsäure an und titriert die Chromsäure mit $\frac{1}{10}$ N.-Ferroammoniumsulfat (vgl. TREADWELL⁴) durch Tüpfeln mit frisch bereiteter Ferricyankaliumlösung. Bei Abwesenheit von Ferrosalzen oder anderen oxydierenden Substanzen kann die Bestimmung auch auf jodometrischem Wege ausgeführt werden. 1 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Natriumthiosulfatlösung entspricht 2,53 mg Cr_2O_3 . (Siehe auch S. 200.)

Angabe der Ergebnisse. Es werden auf Zehntel Milligramm abgerundete Zahlen angegeben.

Beispiel: Chrom (Cr): 0,2 mg/Liter.

58. Blei.

In natürlichen Wässern kommt Blei kaum vor, höchstens in Gegenden, wo ein entsprechender Bergbau betrieben wird. Meist entsteht der Bleigehalt erst nachträglich. Wird ein Wasser durch Bleileitungen verteilt oder in Hoch-

¹ Vgl. Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/2, S. 1419. Berlin: Julius Springer 1935.

² LAPIN, HEIN u. SORIN: Die Bestimmung des Chroms und der Chromate in Abwässern. Zeitschr. Hyg., Infekt.-Krankh. 1936, 117, 171.

³ TILLMANS: Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser. S. 190. Halle a. Saale: Wilhelm Knapp 1932.

⁴ TREADWELL: Analytische Chemie. Leipzig: Franz Deuticke.

behältern, die mit Bleiplatten ausgelegt sind, aufbewahrt, so tritt je nach den bleilösenden Eigenschaften des Wassers eine größere oder geringere Aufnahme von Blei ein. Siehe auch S. 316 und 337.

Qualitativer Nachweis.

Das Bleilösungsvermögen ist am zweckmäßigsten experimentell zu bestimmen (s. Bestimmung des Bleilösungsvermögens S. 147).

Da sich Blei leicht an den Gefäßwänden abscheidet, ist die Probeflasche, deren Inhalt auf Blei untersucht werden soll, bei der Füllung anzusäuern. Bei eingesandten, nicht angesäuerten Wasserproben ist es notwendig¹, das Wasser zuvor mit Essigsäure anzusäuern, da sonst zu wenig Blei gefunden wird.

Bei stark gefärbten Wässern setzt man 1 g Calciumcarbonat je Liter zu. Hierdurch wird das Blei aus dem Wasser gefällt, der Niederschlag wird in Essigsäure gelöst und das Blei bestimmt.

Nach SCHOORL² empfiehlt es sich, krystallisiertes Calciumcarbonat zu nehmen, da präzipitiertes Calciumcarbonat den Nachteil besitzt, daß die im Wasser vorhandenen Huminstoffe adsorbiert werden, was bei der colorimetrischen Bestimmung stört.

WILLBERG³ gibt Calciumchloridlösung zu und dann nach dem Umschütteln Soda-lösung.

Wenn Schwermetalle wie Blei, Kupfer und Zink in Trinkwässern vorkommen, so rühren sie meist von dem Angriff des Wassers auf die Leitungsröhre her. Es wird daher selten der Fall sein, daß sie gleichzeitig alle drei zusammen vorhanden sind. Andererseits ist zu erwarten, daß ihre Menge gering sein wird.

Sind keine anderen Metalle als Eisen und Mangan im Wasser enthalten, kann Essigsäure zum Ansäuern benutzt werden. Gibt man nun Natriumsulfid hinzu, so ist die bei einem Wasser, welches 0,5 mg/Liter Blei enthält, eintretende bräunliche Färbung bei Anwendung von 100 ccm Wasser schon ziemlich kräftig. Bei einiger Übung läßt sich in dieser Weise noch ein Bleigehalt von 0,3 mg je Liter sicher nachweisen.

Ist neben Blei doch noch Kupfer und Zink enthalten, so versetzt man das Wasser im Reagensglas nacheinander mit etwas Seignettesalzlösung, einigen Tropfen starker Natronlauge und fügt einige Tropfen einer 10%igen Kaliumcyanid-lösung sowie frisch bereitetes Schwefelwasserstoffwasser hinzu. Eine gelbbraune bis bräunliche Färbung deutet auf die Gegenwart von Blei hin.

Quantitative Bestimmung.

Vorbehandlung. Störend wirken gefärbte organische Stoffe.

An organischen Stoffen reiche, stark gefärbte Wässer werden mit etwas konzentrierter Salpetersäure oder mit einigen Krystallen Kaliumchlorat und etwas Salzsäure eingedampft. Der Rückstand wird mit durch Essigsäure angesäuertem destilliertem Wasser aufgenommen.

a) Colorimetrisches Verfahren. α) Nach L. W. WINKLER⁴. Nach GAD⁵ beseitigt man den störenden Einfluß des Eisens durch Zusatz 50%iger Seignettesalzlösung. Aluminium und Zink werden durch starke Natronlauge in

¹ Vgl. HÖLL: Die Bestimmung des Bleigehaltes im Trinkwasser. Dtsch. Apoth.-Ztg. 1935, Nr. 8.

² SCHOORL: Untersuchung von Leitungswasser auf kleine Mengen Kupfer und Blei. Zeitschr. analyt. Chem. 1932, 88, 325.

³ WILLBERG: Die Bestimmung von Blei im Trinkwasser. Z. 1935, 69, 85.

⁴ WINKLER: Zeitschr. angew. Chem. 1913, 26, 38; 1914, 27, 544.

⁵ GAD: Eine einfache Methode zur Bestimmung von Blei im Trinkwasser. Gas- u. Wasserfach 1936, 79, 105.

lösliches Aluminat bzw. Zinkat umgewandelt. Kupfer wird entsprechend dem WINKLERSchen Vorschlag mit einigen Tropfen Kaliumcyanidlösung in eine nicht mehr reagierende komplexe Verbindung überführt.

BRUNS und TÄNZLER¹ haben das von WINKLER² angegebene Verfahren in essigsaurer und alkalischer Lösung geprüft und bei letzterer Bestimmungsart einen doppelt so tiefen Farbton erhalten, der auch bei geringen Bleimengen bis 0,08 mg/Liter deutlich zu erkennen ist. Bei noch kleineren Bleigehalten sind größere Wassermengen unter Zusatz von etwas verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbad zur Trockne einzudampfen und der Rückstand mit destilliertem Wasser aufzunehmen. GAD³ gibt folgende Arbeitsvorschrift:

100 ccm des, wie oben angegeben, bei der Entnahme vorher angesäuerten Wassers oder der angesäuerten Lösung des nach der Zerstörung der organischen Stoffe verbliebenen Rückstandes neutralisiert man zunächst mit Natronlauge. Dann gibt man nacheinander 5 ccm 50%ige Seignettesalzlösung, 3 ccm 27%ige reine Natronlauge und 2 Tropfen 10%ige Kaliumcyanidlösung zu. Nach jedem Zusatz wird gut umgeschüttelt. Dann gibt man 2 Tropfen Natriumsulfidlösung (*R. Nr. 67*) und mischt durch Umschwenken. Nach 1 bis 2 Minuten kann die bei einem Bleigehalt auftretende bräunliche Färbung mit Bleistandardlösungen (*R. Nr. 20*) von bekanntem Bleigehalt verglichen werden.

Die Vorschrift ist in die Einheitsverfahren übernommen worden.

URBACH⁴ hat das WINKLEBSche Verfahren zu einer stufenphotometrischen Bestimmung umgearbeitet und gibt neben Natriumsulfid etwas Gummi-arabicum hinzu.

Nach REESE und DROST⁵ nimmt man für die Vergleichslösung, wenn irgend angängig, bleifreies Wasser derselben Herkunft wie die zu untersuchende Probe.

LIEBKNECHT und GERB⁶ setzen zu 100 ccm Wasser eine Mischung von 1 ccm 1%iger Gummi-arabicum-Lösung, 0,5 ccm 30%ige Essigsäure und 0,1 ccm 10%ige Natriumsulfidlösung. Da die gelbbraune Färbung des Bleisulfidsoles sehr genau mit der alkalischen Huminsäurelösung⁷ übereinstimmt, wird diese mit einer Bleisalzlösung von bekanntem Gehalt geeicht und zur Colorimetrierung benutzt.

β) Nach IWANOFF⁸. Man versetzt nach der Arbeitsvorschrift von BORINSKI⁹ die zu untersuchende, eventuell vorher neutralisierte Wasserprobe mit einer 1%igen Natriumbisulfidlösung und mischt mittels eines passend umgebogenen Glasstabes. Bei Gegenwart von Blei (unter 1 mg/Liter erst nach einigen Minuten) tritt eine milchig-weiße Trübung ein. Eisen, Kupfer, Aluminium, Nickel, Magnesium und Calcium beeinflussen die Reaktion nicht. Zinn, besonders in Stannoforn, stört.

Die Trübungen werden mit gleichbehandelten Bleilösungen von bestimmtem Gehalt entweder gegen eine schwarze Unterlage oder in einem Nephelometer verglichen.

Trübungen, die nach 10 Minuten eintreten, sind nicht mehr zu berücksichtigen.

¹ BRUNS u. TÄNZLER: Über die hygienische Bedeutung des Vorkommens von Blei im Trinkwasser und die kolorimetrische Bestimmung des Bleis. *Gesundh.-Ing.* 1936, **59**, 485.

² Siehe Fußnote 4, S. 145. ³ Siehe Fußnote 5, S. 145.

⁴ URBACH: Stufenphotometrische Trinkwasseranalyse. Wien: Emil Haim & Co. 1937.

⁵ REESE u. DROST: *Zeitschr. angew. Chem.* 1914, **27**, 307.

⁶ LIEBKNECHT u. GERB: Colorimetrische Bleibestimmung besonders im Wasser. *Zeitschr. angew. Chem.* 1932, **45**, 744.

⁷ Huminsäurelösung: 0,25 g Huminsäure (Merck) werden mit 2,5 ccm 10%iger Natronlauge verrieben und in 300 ccm destilliertem Wasser kalt gelöst, filtriert und ohne Auswaschen des Rückstandes auf 1 Liter aufgefüllt.

⁸ IWANOFF: *Chem.-Ztg.* 1914, **38**, 54.

⁹ BORINSKI: Ein rascher und einfacher Nachweis gesundheitsschädlicher Bleimengen. *Gesundh.-Ing.* 1926, **46**, 296.

γ) Nach FISCHER und LEOPOLDI¹. STROHECKER² hat mittels Dithizon eine stufenphotometrische Bestimmung ausgearbeitet. Das Blei kann in einem Arbeitsgang neben Zink und Kupfer bestimmt werden.

b) **Maßanalytisches Verfahren.** Das ursprüngliche jodometrische Verfahren von DIEHL und TOPF wurde verschiedentlich modifiziert^{3, 4}. Das als Bleisulfid gefällte Blei wurde zu Bleisulfat oxydiert, dies mit Natronlauge und Essigsäure aufgenommen und das Blei als Chromat gefällt. Das Bleichromat wurde unter Zugabe von Kaliumjodid gelöst und mit Natriumthiosulfat titrimetrisch bestimmt. Die Einheitsverfahren geben nachstehende vereinfachte Vorschrift:

100—1000 ccm der Probe werden auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit 3 ccm konzentrierter Salpetersäure befeuchtet und erneut zur Trockne gebracht. Der so behandelte Rückstand wird in 10 ccm Wasser und 0,1 ccm Salpetersäure aufgenommen, gegebenenfalls filtriert und gründlich ausgewaschen, mit 5 ccm 20%iger Natriumacetatlösung und 2 ccm 10%iger Kaliumchromatlösung versetzt. Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen ist das gebildete Bleichromat abzufiltrieren und mit essigsäurehaltigem Wasser (3%ig) auszuwaschen. Das Bleichromat wird zur Bestimmung in Salzsäure unter Zugabe von 1 g Kaliumjodid gelöst und mit $\frac{1}{100}$ N.-Natriumthiosulfatlösung unter Anwendung von 1 ccm 1%iger Stärkelösung als Indicator titriert.

1 ccm $\frac{1}{100}$ N.-Natriumthiosulfatlösung entspricht 0,6907 mg Blei. Bei der Berechnung ist die angewandte Wassermenge zu berücksichtigen.

Angabe der Ergebnisse. Es werden auf Zehntel, bei Anwendung von 1000 ccm Wasser auf Hundertstel Milligramm abgerundete Zahlen angegeben.

Beispiel: Blei (Pb): 0,2 bzw. 0,23 mg/Liter.

Bei Millivalangabe entspricht 1 Millival Pb-Ion 103,6 mg.

Umrechnungszahlen:

$$\begin{array}{l} \text{mg/Liter Pb}^{\cdot\cdot} \text{ (Bleion)} = \text{Millival/Liter Pb}^{\cdot\cdot} \cdot 103,605 = \text{mg/Liter PbO} \cdot 0,928 \\ \text{mg/Liter PbO (Bleioxyd)} = \text{mg/Liter Pb}^{\cdot\cdot} \cdot 1,075. \end{array}$$

Prüfung eines Wassers auf Bleilösungsvermögen. Bleiepidemien, wie 1930 in Leipzig⁵, werden zu vermeiden sein, wenn man den Bleigehalt des Wassers durch regelmäßige Untersuchungen von dem in Bleileitungen, besonders in neu verlegten, über Nacht stagnierendem Wasser feststellt. Außerdem ist das Bleilösungsvermögen des Leitungswassers durch Laboratoriumsversuche an neuen Bleirohren dauernd zu überwachen.

Hat man das Wasser einer zentralen Wasserversorgung zu prüfen, so läßt man ein neues Bleirohr von mindestens 3 m Länge und 20 mm lichte Weite, das an den beiden Enden Absperrhähne hat, anschließen. In der Nähe des einen Absperrhahns wird ein Abflußhahn angebracht. Man läßt das Wasser zunächst einige Stunden durchströmen, schließt dann die beiden Absperrhähne und läßt das Wasser 12 Stunden im Rohr stehen. Darauf öffnet man den Absperrhahn, bei dem kein Abflußhahn angebracht ist, läßt 100 ccm Wasser durch den Hahn ablaufen, entnimmt dann 250 ccm Wasser und säuert mit 2 ccm verdünnter Essigsäure an.

¹ FISCHER u. LEOPOLDI: Wissenschaftl. Veröffentl. Siemens-Konz. 1933, 12, H. 1.

² STROHECKER, RIFFART u. HABERSTOCK: Die stufenphotometrische Bestimmung von Blei, Kupfer und Zink mittels Dithizon in Wässern und Lebensmitteln. Z. 1937, 74, 155.

³ Siehe Fußnote 5, S. 146.

⁴ Die Bestimmung kleinster Mengen Blei im Leitungswasser. Arb. kaiserl. Gesundh. Amt 1914, 48, 155.

⁵ a) KRUSE: Was lehren uns die Leipziger Bleivergiftungen durch Trinkwasser? Zeitschr. Hyg., Infekt.-Krankh. 1936, 118, 143. — b) FÜHSS, BRÜHNS u. HAUPF: Die Bleivergiftungsgefahr durch Trinkwasser. Dresden: Theodor Steinkopff 1938.

Viele Wässer bilden bald eine Schutzschicht, die die Bleilöslichkeit erheblich verringert. Man läßt daher das Wasser ständig durch das Versuchsrohr durchlaufen, läßt das Wasser von Zeit zu Zeit 12 Stunden im Rohr stehen und bestimmt den Bleigehalt. Nach einiger Zeit zerschneidet man das Rohr und sieht nach, ob es angegriffen ist oder ob sich ein Schutzbelag gebildet hat.

Bei Wässern, die mit einer Handpumpe gefördert werden, kann man nur den Angriff des Wassers auf blankes Bleirohr wie folgt feststellen¹:

Man stellt in einen mit schräg abgeschnittenem Glasstopfen verschließbaren Standzylinder von ungefähr 1 Liter Inhalt ein der Höhe des Zylinders entsprechendes Stück eines halbierten, etwa 1—2 cm starken Bleirohres ein, nachdem seine Oberfläche mit stark verdünnter Salpetersäure gereinigt, in destilliertem Wasser sorgfältig längere Zeit abgewaschen und darauf mit einem sauberen Tuch abgetrocknet und blank poliert worden ist. Dann wird das zu untersuchende Wasser in den Zylinder längere Zeit unter Vermeidung des Miteintritts von Luft eingeleitet (bis sich der Inhalt des Zylinders mehrere Male erneuert hat). Der Zylinder wird dann mit dem Glasstopfen so geschlossen, daß keine Luft zwischen dem Stopfen und dem Wasser mit eingeschlossen wird. Nach frühestens 12 Stunden wird der Zylinder geöffnet, das mit einer reinen Pinzette gefaßte Bleirohr mehrere Male durch das Wasser auf- und niedergezogen, um etwa anhaftende ungelöste Bleisalze von dem Bleirohr abzuschütteln, und das — unfiltrierte — Wasser nach den oben geschilderten Methoden auf seinen Bleigehalt untersucht.

Soll in einem bereits fertig installierten Hause das Wasser auf Blei untersucht werden, so sperrt man die Leitung von abends 7 Uhr bis zum anderen Morgen 7 Uhr unter Plombierung ab. Es wird das zuerst abfließende Wasser in einer Menge von 1 Liter zweckmäßig in vier 250-ccm-Flaschen abgefüllt. Zu jeder Flasche gibt man 2 ccm verdünnte Essigsäure. Nach mindestens 2 Minuten langem Abfließen des Wassers (bei vollständig geöffnetem Hahn) wird gegebenenfalls eine zweite Probeserie, die ebenso behandelt wird, entnommen.

Es kann auch in einigen Fällen zweckmäßig sein, Wasser zu untersuchen, das längere Zeit in der Hausleitung gestanden hat (bei Schulgebäuden am Ende der Schulferien). Bei Werkhallen mit besonders langer Zuleitung ist zwischen der ersten und den weiteren Proben ein etwas längeres Abfließen erforderlich.

59. Zinn.

Zinn tritt gewöhnlich nur in Spuren in Wasser über. Durch Weißblechfabriken kann aber eine Verunreinigung von Brunnenwässern mit Zinn vorkommen.

Qualitativer Nachweis der Stannosalze. Filtrierpapier wird mit einer Lösung von Phosphormolybdänsäure getränkt, kurz über Ammoniak gehalten (wobei Ammoniumphosphormolybdat entsteht) und getrocknet². Bringt man nun 1 Tropfen des auf Zinn zu prüfenden Wassers auf das Papier, so färbt sich dieses bei Anwesenheit von Zinn blau. Der Nachweis gelingt nach FEIGL und NEUBER³ noch mit einem Tropfen einer Lösung, welche 0,6 mg/Liter Sn⁺⁺ enthält. Wasser mit geringem Zinngehalt ist vorher durch Eindampfen zu konzentrieren.

¹ Preußen, Ministerialerlaß, betr. die Gesichtspunkte für Beschaffung eines brauchbaren, hygienisch einwandfreien Wassers. Vom 23. April 1907. Minist.bl. Med.-Angel. 1907, 158.

² Das so bereitete Filterpapier kann vorrätig gehalten werden.

³ FEIGL u. NEUBER: Nachweis des Zinns mit Ammoniumphosphormolybdat als Farb-reaktion. Zeitschr. analyt. Chem. 1923, 62, 382.

Quantitative Bestimmung. 2—3 Liter Wasser werden mit verdünnter Salzsäure angesäuert und eingedampft. Den Rückstand schmilzt man mit Soda und Salpeter. Die Schmelze wird in Wasser gelöst und Natriumsulfidlösung zugefügt. Gelber Niederschlag zeigt die Gegenwart von Zinn an. Das ausgeschiedene gelbe Stannosulfid wird abfiltriert und nach dem Glühen gewogen¹.

Angabe der Ergebnisse. Es werden auf Zehntel Milligramm abgerundete Zahlen je Liter angegeben.

Beispiel: Zinn (Sn): 0,6 mg/Liter.

60. Kupfer.

Kupfer ist in natürlichen Wässern (z. B. gelegentlich in Moorwässern) höchstens in Spuren vorhanden. Da es nicht nur zur Algenbekämpfung, sondern auch zur Entkeimung ebenso wie Silber² verwendet wird, kann es allein oder neben Silber im Wasser enthalten sein (vgl. Quantitative Bestimmung a γ). Auch bei der Verwendung von kupfernen Rohren (häufig als Abzweig von eisernen Rohren) kann Kupfer neben Eisen im Wasser gelöst auftreten (vgl. Quantitative Bestimmung a γ). In manchen gewerblichen Abwässern, z. B. in den Abwässern von Kupferhütten, Beizereien, Galvanisieranstalten, Messingziehereien, Verkupferungsanstalten usw. findet es sich in verhältnismäßig größeren Mengen. Siehe auch S. 318 und 337.

Qualitativer Nachweis.

Für die Anreicherung von Kupfer allein eignet sich frisch gefälltes Magnesiumhydroxyd nach SCHOORL³ besser als das bei Blei verwendete Calciumcarbonat. Man versetzt 1 Liter des zu untersuchenden Wassers mit 2 ccm etwa 2 N.-Magnesiumchloridlösung und dann mit 2 ccm etwa 2 N.-Natronlauge. Man läßt über Nacht stehen, gießt ab und löst den Niederschlag zur Kupferbestimmung in 10 ccm 2 N.-Schwefelsäure. Darin bestimmt man dann das Kupfer nach eventuell vorheriger Neutralisation.

a) Mit Diamidoanthrachinonsulfosäure⁴ nach UHLENHUT⁵. Zu 100 ccm des zu untersuchenden Wassers gibt man 0,8 ccm kupferfreie 33%ige Natronlauge und 20 Tropfen 0,1%ige Diamidoanthrachinonsulfosäurelösung in 3% Natronlauge. Färbt sich die Flüssigkeit rot, so ist das Wasser kupferfrei, tritt Blaufärbung ein, so ist Kupfer vorhanden. Aus dem Grad der Blaufärbung kann man auf die Menge des anwesenden Kupfers schließen.

b) Mit Ammoniak. Befeuchtet man den Glührückstand von 100 ccm Wasser mit Ammoniak, so tritt bei mehr als 0,5 mg/Liter Kupfer eine Blaufärbung ein.

Quantitative Bestimmung.

a) Colorimetrische Verfahren. α) Mit Pyridin und Rhodan nach SPAKU⁶. 500 ccm der Wasserprobe werden in einem Schütteltrichter mit 10 Tropfen Schwefelsäure versetzt und gut durchgeschüttelt. Hierauf gibt man 20 ccm

¹ Vgl. Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/2, S. 1407. Berlin: Julius Springer 1935.

² OLSZEWSKI: Das neue Chlor-Kupfer-Silberungsverfahren und seine Bedeutung für die Badewasserreinigung. Das Bad 1930, Nr. 6. — Chlorsilberung des Schwimmbeckenwassers in Verbindung mit Chlorkupferung. Gesundh.-Ing. 1930, 53, 728.

³ SCHOORL: Untersuchung von Leitungswasser auf kleine Mengen Kupfer und Blei. Zeitschr. analyt. Chem. 1932, 88, 325.

⁴ I. G. Farbenindustrie Höchst a. M.

⁵ UHLENHUT: Chem.-Ztg. 1910, 34, 887. — C. 1910, 2, 914.

⁶ SPAKU: Analyst 1924, 49, 275. — Vgl. auch CZENSNY: Kupferhaltige Abwässer, ihre Wirkung und ihr Nachweis im Vorfluter. Vom Wasser 1934, 8, I, 163. — KROKE: Kupfernachweis im Trink- und Badewasser. Vom Wasser 1934, 8, I, 169.

10%ige Ammoniumrhodanidlösung und 3 ccm Pyridin zu und mischt wieder gut durch. Nach Zusatz von 55 ccm Chloroform wird der Gesamthalt gut durchgeschüttelt (etwa $1\frac{1}{2}$ Minuten lang). Nach Absetzen der Kupfer-Chloroformschicht filtriert man 50 ccm der Flüssigkeit durch ein trockenes Filterblatt in ein Colorimeterrohr und vergleicht mit Kupferstandardlösungen (*R. Nr. 56*) von bekanntem Gehalt, die ebenso behandelt wurden, oder man nimmt Vergleichslösungen aus Kupfersulfat, Kaliumbichromat und Schwefelsäure nach der Tabelle 12, S. 188.

β) Mit Dithizon nach FISCHER¹. Nach Ansäuerung mit Schwefelsäure wird das Wasser mit einer Lösung von etwas Dithizon in Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt und mit genau so behandelten Standardlösungen colorimetriert.

Blei stört bei dieser Methode nicht.

γ) Mit Kaliumferrocyanid und Kaliumcyanid nach WINKLER². Eisen wird durch Seignettesalz unwirksam gemacht. Silber (oder Blei) läßt sich nach der Feststellung des Kupfers mit Natriumsulfid ermitteln (vgl. S. 200).

100 ccm des zu untersuchenden Wassers (eventuell nach Konzentration durch Eindampfen) versetzt man mit 3—4 Tropfen (bei sehr hartem Wasser 7—12 Tropfen) Seignettesalzlösung und 2 Tropfen Ammoniak³. Ebenso wird eine gleiche Menge silber- (oder blei-) freien Wassers derselben Herkunft behandelt. Nach 2 Minuten setzt man beiden Proben 1 Tropfen 5%ige Kaliumferrocyanidlösung hinzu und träufelt aus einer Bürette so lange Kupfersulfatlösung (*R. Nr. 56*) ein, bis die Färbung der beiden Flüssigkeiten gleich ist. Nach weiteren 1—2 Minuten fügt man zu den rötlichen Flüssigkeiten 2 Tropfen 10%ige Kaliumcyanidlösung hinzu, wodurch die Färbung ins Grünlich-Gelbe umschlägt. Diese Färbung ist noch besser sichtbar als die rötliche und muß in beiden Proben gleich sein.

Nun fügt man zu den beiden Flüssigkeiten 10 ccm alkalische Ammoniumchloridlösung (*R. Nr. 10*) und 2—3 Tropfen Natriumsulfidlösung (*R. Nr. 67*) hinzu. Die nur Kupfer enthaltende Flüssigkeit entfärbt sich. Ist Silber (oder Blei) zugegen, so wird die Flüssigkeit bräunlich. Der farblosen Flüssigkeit wird die zur Farbgleichheit notwendige Menge Silber- (oder Blei-) standardlösung (*R. Nr. 85a* und *R. Nr. 20*) hinzugeträufelt.

b) Gewichtsanalytisches Verfahren. Mit 5,7-Brom-o-Oxychinolin⁴. Nach L. W. HAASE⁵ verwendet man so viel Wasser, daß der Kupfergehalt 5 mg/Liter nicht übersteigt, füllt mit destilliertem Wasser auf 200 ccm auf und gibt 1 ccm N.-Salzsäure und 10 Tropfen Perhydrol zu. Dann kocht man bei kleiner Flamme bis zur Entfärbung. Von Ausscheidungen wird abfiltriert. Dann gibt man 15 ccm 0,5%ige Lösung des Brom-o-Oxychinolins in 5 N.-Salzsäure zu, digeriert auf dem Wasserbad bis zur Zusammenballung des Niederschlages, filtriert durch einen GOOCH-Tiegel und wäscht mit destilliertem Wasser nach. Nach 3stündiger Trocknung bei 140—145°C wird der Niederschlag getrocknet und gewogen. 1 mg Dibrom-Kupfer-o-Oxychinolat entspricht 0,0954 mg Cu.

Prüfung eines Wassers auf Kupferlösungsvermögen. Wie auf Bleilösungsvermögen (vgl. S. 147).

¹ FISCHER u. LEOPOLDI: Zeitschr. angew. Chem. 1934, 47, 90. — Vgl. auch URBACH: Stufenphotometrische Trinkwasseranalyse. Wien: Emil Haim 1937.

² WINKLER: Über den Nachweis und die colorimetrische Bestimmung des Bleies, Kupfers und Zinks im Leitungswasser. Zeitschr. angew. Chem. 1913, 26, I, 38.

³ Nitrit oder Hypochlorit stören in ammoniakalischer Lösung nicht. Nur bei längerem Stehen der zum Farbvergleich dienenden Proben tritt, auch wenn kein Kupfer zugegen ist, eine blaßgelbliche Färbung auf.

⁴ Fa. Heyl & Co. (früher Fränkel & Landau), Oberschöneweide bei Berlin.

⁵ HAASE: Zeitschr. analyt. Chem. 1929, 78, 113.

Angabe der Ergebnisse. Es werden auf Zehntel Milligramm, bei Anwendung von 1000 ccm Wasser auf Hundertstel Milligramm abgerundete Zahlen angegeben.

Beispiel: Kupfer (Cu): 0,1 bzw. 0,14 mg/Liter.

Umrechnungszahlen. mg/Liter Cu⁺⁺ (Kupriion) = Millival/Liter Cu⁺⁺ × 31,785 = mg/Liter CuO × 0,799.

61. Nickel.

Nickel findet sich in Abwässern von Galvanisieranstalten, von Erzhalde und zuweilen in Beizereiabwässern.

Qualitativer Nachweis. Gibt man zu einem nickelhaltigen, alkalisch gemachten Wasser etwas Dimethylglyoxim, so tritt zunächst beim Kochen eine gelbliche Färbung ein und beim Erkalten krystallisieren rosarote Nadeln aus.

Quantitative Bestimmung. Nach MEINCK¹ verwendet man eine Wasserprobe mit einem Nickelgehalt von 0,05—0,1 mg/Liter, verdünnt auf 300 ccm, neutralisiert und versetzt in der Siedehitze mit einer 3fachen Menge Dimethylglyoxim in 1%iger alkoholischer Lösung als dem Nickelgehalt entspricht. Dann gibt man vorsichtig Ammoniak in geringem Überschuß zu (Geruch). Man filtriert durch einen GOOCH-Platintiegel, wäscht mit heißem Wasser, trocknet bei 110° C und wägt. 1 mg Nickeldimethylglyoxim entspricht 0,2031 mg Ni.

Angabe der Ergebnisse. Es werden auf ganze Milligramm abgerundete Zahlen je Liter angegeben.

Beispiel: Nickel (Ni): 5 mg/Liter.

62. Silber.

Silber ist zur Zeit neben Chlor in der Wasserreinigungstechnik das am meisten eingebürgerte Entkeimungsmittel^{2a}. In einer experimentellen Arbeit^{2b} habe ich die Wirkung der Silbersalze und des Katadynsilbers dargelegt. Näheres siehe Abschnitt Beurteilung, S. 319.

Für die Entkeimung ist die gebräuchlichste Silberzugabe 25—200 γ pro Liter Wasser. Für die Untersuchung des behandelten Wassers auf seinen Silbergehalt ist meist eine Einengung nach Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure notwendig. (Bestimmung neben Kupfer S. 150 und 200.)

Qualitativer Nachweis mit p-Dimethylamidobenzylidenrhodanin (R. Nr. 29) nach FEIGL³.

Man engt das mit Salpetersäure angesäuerte Wasser auf ungefähr $\frac{1}{100}$ seines Volumens ein, neutralisiert mit Ammoniak, überschichtet im Reagensglas nach EGG⁴ mit etwas Äther, gibt 0,2 ccm der *Reagenslösung Nr. 29* zu und schüttelt durch. Bei Gegenwart von Silber erscheint an der Trennungsfläche Äther-Wasser ein rotes Häutchen des Silberrhodaninsalzes, das in Äther unlöslich ist, während die Farbbase sich ausschütteln läßt.

¹ MEINCK: Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1932, 8, 99.

² a) vgl. unter anderen WERNER: Versuche zur Frage der Wasserentkeimung durch oligodynamische Silberwirkung. Inaug.-Dissertation Dresden 1933. — b) OLSZEWSKI: Die Desinfektion von Wasser mit Silbersalzen und Katadynsilber Vom Wasser 1929, 3, 91.

³ FEIGL: Nachweis des Silbers. Zeitschr. analyt. Chem. 1928, 74, 380.

⁴ EGG: Zur Mikrobestimmung des Silbers in oligodynamischen Wässern. Schweiz. med. Wschr. 1929, 59, 84.

Quantitative Bestimmung.

a) **Colorimetrisches Verfahren.** Die FEIGLSche Reaktion ist von JENDRASSIK und SZ. PAPP¹ umgestaltet worden, die etwas verändert nach meinen Versuchen sich gut für die Wasseranalyse eignet.

Man dampft 1 Liter Wasser nach Zusatz von 1 ccm 25%iger Salpetersäure auf 100 ccm (bei sehr geringem Silbergehalt auf 50 ccm) ein und neutralisiert mit Ammoniak. Dann stellt man sich mit Hilfe einer Silberstandardlösung (*R. Nr. 85a*) eine Skala von 20, 30, 40—60 γ her und füllt entweder mit destilliertem Wasser oder besser noch mit silberfreiem Wasser derselben Herkunft wie das Untersuchungswasser auf 50 ccm auf. Man gibt dann in das 1. Röhrchen 0,2 ccm der (*R. Nr. 29*), in das nächste 0,3 ccm, dann 0,4 ccm usw. Von der eingeengten neutralisierten Wasserprobe nimmt man ebenfalls 50 ccm und fügt 0,2 ccm (*R. Nr. 29*) zu und vergleicht mit dem 1. Röhrchen. Ist die Färbung in der Wasserprobe stärker, so gibt man 0,1 ccm (*R. Nr. 29*) zu und vergleicht mit dem 2. Röhrchen. Ist der Farbton wieder dunkler, so gibt man nochmals 0,1 ccm (*R. Nr. 29*) usw., bis das richtige Röhrchen im Farbton gefunden ist. Man hat nun den ungefähren Silbergehalt festgestellt.

Zur Feinbestimmung engt man silberfreies Wasser derselben Herkunft auf die gleiche Weise ein wie die zu untersuchende Probe, gibt gleich die richtige Menge Silberstandardlösung und Reagens Nr. 29 zu und vergleicht mit den verbliebenen 50 ccm der eingeengten zu untersuchenden Wasserprobe nach Zusatz der gleichen Reagensmenge.

b) **Elektrometrisches Verfahren.** Bei einer unter fortwährendem Rühren erfolgten elektrometrischen Potentialtitration² erfährt beim Ende der Titration das Gleichgewichtspotential der Reaktion eine plötzliche Änderung, einen Potentialsprung. Hierdurch wird das Ende der Titration angezeigt. Zeigt die Differenz also zwischen zwei Ablesungen ein Maximum, um dann wieder geringer zu werden, so muß der Titrationsendpunkt zwischen den beiden Ablesungen liegen.

50 ccm des Untersuchungswassers, bei geringen Silbermengen nach Eingeengung, gibt man in ein Becherglas, in das ein Rührer und eine Kalomel-elektrode als Bezugs-elektrode tauchen. Als Indicatorelektrode dient eine Silber-sulfidelektrode³. Man verändert die Meßbrücke so lange, bis Ruhelage eintritt und läßt dann unter fortwährendem Rühren 0,5 ccm Kaliumjodidlösung (*R. Nr. 45*) zutropfen, kompensiert und wiederholt dies, bis man den Potentialsprung erhält.

Berechnung. Zugesezte Kubikzentimeter Kaliumjodidlösung $\times 20 \times 10 = \gamma$ Ag je Liter.

Angabe der Ergebnisse. Es werden auf Hunderstel Milligramm (= 10 Gamma) abgerundete Zahlen angegeben.

Beispiel: Silber (Ag): 60 γ /Liter = 0,06 mg/Liter.

63. Menschliche und tierische Ausscheidungen⁴.

a) Nachweis von Indican.

Der Nachweis von Indican weist auf menschliche und tierische Ausscheidungsstoffe hin, da es nur im Harn und Blut der Säugetiere gefunden wurde. Das

¹ JENDRASSIK u. PAPP: Silberbestimmung in katadynisierten Weinen und sonstigen flüssigen Lebensmitteln. Z. 1935, 69, 369.

² Näheres siehe ERICH MÜLLER: Die elektrometrische Maßanalyse. Dresden: Theodor Steinkopff 1932.

³ Die Silbersulfidschicht auf der Elektrode wird elektrolytisch hergestellt. Als Anode und Kathode nimmt man Silberdrähte, die in Natriumsulfidlösung tauchen. Die dazu benötigte Spannung beträgt 2 Volt. Nach 5 Minuten wird die Anode abgespült, in verdünnter Silbernitratlösung und dann in destilliertes Wasser gelegt, in dem sie auch aufbewahrt wird.

⁴ Siehe auch S. 320.

Verfahren von JOLLES¹ ist auch von AUSTEN² angewendet worden. Es gelang ihm ohne Eindampfen ein Nachweis von Harn in Verdünnung 1:100, selbst in 3 Wochen alten Proben.

Vorbehandlung. Störend wirkt Nitrit. Man gibt, nachdem 3 Liter Untersuchungswasser auf 250 ccm eingedampft wurden, für je 100 mg Nitrit 3 g MOHR'Sches Salz (Ferroammoniumsulfat) hinzu.

Ausführung. Man dampft weiter auf 10 ccm ein, filtriert und gibt 1 ccm einer 5%igen Thymollösung und 10 ccm einer rauchenden Salzsäure, die 5 g Eisenchlorid im Liter enthält, zu.

An Stelle der Thymollösung kann man auch eine 5%ige alkoholische α -Naphthollösung zugeben.

Man schüttelt öfter um und fügt nach 15 Minuten 5 ccm Chloroform zu und extrahiert durch öfteres, nicht zu starkes Schütteln. Bei der Thymolprobe färbt sich das Chloroform rötlich-violett und bei der Naphtholprobe bläulich-violett, wenn Indican vorhanden ist. Die Prüfung soll möglichst bald nach der Entnahme erfolgen.

b) Nachweis von Indol und Skatol.

Nach RUDOLFS und CHAMBERLIN³ wird die Abwasserprobe zum Übertreiben des Indols und Skatols mit Wasserdampf destilliert, bis sich in der Vorlage 500 ccm befinden. Man säuert mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure an und extrahiert mit 120 ccm Äther. Der Auszug wird zunächst mit 2½%iger Natronlauge und dann mit verdünnter Salzsäure (10 ccm konzentrierte Salzsäure + 200 ccm Wasser) gewaschen. Dann wird der Äther unter Zusatz von 10 ccm destilliertem Wasser auf dem Wasserbad verjagt, wobei die Temperatur nicht wesentlich höher als der Siedepunkt des Äthers steigen darf. 5 ccm dieser Lösung werden mit 0,5 ccm einer 2%igen alkoholischen Lösung von Paradimethylbenzaldehydlösung und 1 ccm verdünnter Salzsäure (6 ccm konzentrierte Salzsäure + 200 ccm Wasser) versetzt und auf dem Wasserbad unter kräftigem Schütteln 20 Sekunden lang erhitzt und dann 30 Sekunden lang in Eis gekühlt. Darauf wird mit 1 ccm Chloroform extrahiert. Die Bestimmung erfolgt durch colorimetrischen Vergleich des Auszuges mit auf gleiche Weise behandelten Indol- und Skatollösungen von bekanntem Gehalt.

Während im rohen Abwasser bis zu 0,38 γ Skatol und 0,25 γ Indol im Liter gefunden werden, betragen die Mengen im mechanisch geklärten Abwasser 0,25 γ bzw. 0,12 γ . Im Ablauf biologischer Anlagen werden beide Stoffe nur noch in Spuren nachgewiesen.

c) GRIESSCHE REAKTION⁴.

Ein sorgfältig ausgespülter Mischzylinder mit Glasstopfen wird mit dem zu untersuchenden Wasser gefüllt und etwas Natronlauge sowie einige Körnchen nicht zu alter Diazobenzolsulfosäure (sonst muß das Präparat mit Alkohol ausgewaschen und im Vakuum getrocknet werden) zugegeben. Das Gemisch wird kräftig durchgeschüttelt. Verunreinigte Stoffe können durch Gelbfärbung nach-

¹ JOLLES: Über den Nachweis sehr geringer Mengen von Indican (indoxylschwefelsaures Kalium) im Wasser als Beitrag zur hygienischen Wasserbegutachtung. Ber. Dtsch. pharm. Ges. 1920, 30, 421. Ref. Wasser u. Abwasser 1921/22, 16, 58.

² AUSTEN: Über den chemischen Nachweis fäkaler Verunreinigungen im Wasser. Wasser u. Gas 1925, 15, 484.

³ RUDOLFS u. CHAMBERLIN: Indole and scatole in sewage. (Indol und Skatol im Abwasser.) Ind. engin. Chem. 1932, 24, 111. Ref. Wasser u. Abwasser 1932, 30, 277.

⁴ TILLMANS: Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser, S. 63. Halle a. Saale: Wilhelm Knapp 1915.

gewiesen werden. Die Probe versagt bei Gegenwart von Phenolen. Ein ganz sauberes Arbeiten ist unerlässlich.

TILLMANS¹ hat in der zweiten Auflage seines Buches die Reaktion nicht wieder aufgenommen. Sie ist nicht spezifisch für menschliche und tierische Ausscheidungen, sondern durch sie werden Phenol, Kresol, Skatol und andere Stoffe, die stets in Verwesungsprodukten vorkommen, nachgewiesen.

Ein fast gleiches Verfahren ist der Nachweis von FOX und GAUGE² (vgl. S. 163) mit diazotierter Sulfanilsäure (p-Amidobenzolsulfosäure), der nach DONALDSON und FURMANN³ die empfindlichste Probe auf Phenol ist. Die Empfindlichkeit beträgt nach HILPERT und GILLE (vgl. S. 163) 0,04 mg/Liter m-Kresol. CZENSNY⁴ Versuche haben gezeigt, daß man dieses Verfahren besser der Fäkalreaktion vorbehält, die man unter denselben Bedingungen wie die Phenolbestimmung, nur mit einer etwa 10fach stärkeren Lösung, ausführt.

THERIAULT⁵ fand, daß der unangenehme Chlorphenolgeschmack im Leitungswasser nicht immer auf Verunreinigungen des Wassers durch gewerbliche Abwässer schließen läßt, da auch häusliche Abwässer Phenol in Mengen von 0,001—0,002 mg/Liter enthalten. THERIAULT schlägt daher vor, neben dem Colititer den Phenolgehalt eines Oberflächenwassers für Verunreinigungen durch menschliche Abwässer zu benutzen, sofern eine Beeinflussung durch phenolhaltige gewerbliche Abwässer nicht stattgefunden hat. Nach meinem Dafürhalten ist aber der Nachweis keiner Beeinflussung, z. B. bei städtischen Abwässern, nur schwer zu führen, da auch durch Generatoranlagen usw. Phenole in das Kanalnetz gelangen können.

Die GRIESSche⁶ Reaktion ist nach meinen Erfahrungen mit großer Vorsicht zu beurteilen und kann nur dann bewertet werden, wenn auch andere bakteriologische und chemische Untersuchungen auf eine fäkale Verunreinigung hinweisen.

64. Öl, Fett, Seife.

Ein fett- oder ölhaltiges Wasser sieht besonders bei niedriger Temperatur mehr oder weniger opalisierend aus. An der Oberfläche schimmert es oft bläulich-rot. Fetthaltiges Wasser ist weißlich getrübt. An den Wandungen der Flasche haftet das Fett leicht an. Fett ist in fast allen Abwässern enthalten, besonders reichlich in Abwässern der Margarinefabriken, von Schlachthöfen usw.

Qualitativer Nachweis. Durch Schütteln mit Äther tritt bei Fettgehalt eine Klärung ein. Bei Seifengehalt erfolgt die Klärung erst ein nach Abspaltung der Fettsäuren durch Säure.

Quantitative Bestimmung. Die durch das Extrahieren mit Äther aus dem Abwasser gewinnbare Masse ist kein reines Neutralfett und keine reine, freie Fettsäure, sondern sie enthält neben den genannten Substanzen noch eine Reihe von schlecht oder gar nicht näher bestimmbaren Bestandteilen (Harze, Wachse, schwere Kohlenwasserstoffe, Cholesterin usw.). Die Bestimmung des Gehaltes des Abwassers an „Ätherextrakt“ gibt aber trotzdem bisweilen wertvolle Anhaltspunkte für die Wahl und Rentabilität besonderer Abwasserreinigungsverfahren. Siehe auch S. 181.

a) Bestimmung nach Ausflockung. Will man sich schnell über den Fettgehalt orientieren, so schüttelt man das (Ab-)Wasser mit etwas 2%iger Alu-

¹ TILLMANS: Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser. Halle a. Saale: Wilhelm Knapp 1932.

² FOX u. GAUGE: Journ. chem. Int. 1920, 39, 260.

³ DONALDSON u. FURMANN: Quantitative Studien über Phenole bei der Wasserversorgung. Journ. Amer. Water Works Assoc. 1927, 18, 608. Ref. Wasser u. Abwasser 1927/28, 24, 234.

⁴ CZENSNY: Neues zur Frage der Phenolbestimmung. Vom Wasser 1934, 8, 110.

⁵ THERIAULT: Chemical aspects of stream pollution by phenols. (Die Flußwasser-Verunreinigung durch Phenole vom chemischen Standpunkt.) Ind. engin. Chem. 1929, 21, 343—346. Ref. Wasser u. Abwasser 1930, 27, 254.

⁶ Siehe Fußnote 4, S. 153.

miniumsulfatlösung aus, läßt absetzen, gießt vom Bodensatz ab, schüttelt den Bodensatz mit Äther aus, nimmt einen aliquoten Teil des Äthers, verdunstet diesen und wägt.

Für genauere Bestimmungen gibt man nach FARLAN und MEARS¹ in 1 bis 5 Liter (Ab-)Wasser (je nach dem Fettgehalt) 5—10 ccm Eisenlösung (*R. Nr. 33*), erhitzt bis nahe zum Sieden, setzt Ammoniak im Überschuß hinzu, kocht noch einige Minuten, filtriert den Niederschlag (der sämtliches Fett enthält) nach kurzem Absetzen durch ein mit Äther ausgewaschenes Filter ab, wäscht 3—4mal mit heißem Wasser nach und trocknet bei 100° C².

Das getrocknete Filter oder der mit Sand eingetrocknete Schlamm³ wird im SOXHLETSchen Extraktionsapparat der Entfettung mittels Äther oder Petroläther (Siedepunkt etwa 50° C) unterzogen. Nach Verdampfung des Äthers wird der Extraktionskolben 1 Stunde lang im Trockenschrank bei 100° C getrocknet und dann gewogen. Die Gewichtszunahme ergibt den Ätherextrakt. Für genauere Bestimmungen empfiehlt es sich, den Aschegehalt des Extraktes zu ermitteln und in Abzug zu bringen. Man rechnet auf 1 Liter bzw. 100 oder 1000 g angewandte Schlammsubstanz um.

Soll der Gehalt an Fett und Seife getrennt ermittelt werden, verrührt man die extrahierte Substanz mit destilliertem Wasser, säuert mit verdünnter Phosphorsäure an, verdampft bis zur Trockne, trocknet im Trockenschrank nochmals nach und unterwirft abermals die Substanz der Extraktion. Der nun erhaltene Ätherextrakt entspricht den gebundenen, nicht flüchtigen Fettsäuren.

b) **Bestimmung nach Eindampfung.** Nach JORDAN⁴ dampft man 500 ccm bis 3 Liter auf ein kleines Volumen ein und trocknet dann, nach Beimischung von reinem Seesand und so viel 25%iger Phosphorsäure, bis zur sauren Reaktion völlig ein. Man extrahiert im Soxhlet und bestimmt den Gesamtätherextrakt wie unter a).

65. Rohfaser, Cellulose, Lignin.

Unter Rohfaser⁵ versteht man den bei einer bestimmten Behandlung mit verdünnten Säuren und Alkalien von bestimmtem Gehalt verbleibenden Rückstand von Futter- und Lebensmitteln. Dieser Definition entspricht am besten die Vorschrift des WEENDER-Verfahrens⁶. Die Rohfaser setzt sich in der Hauptsache zusammen aus Cellulose⁷, unoxydierbar durch schwache Oxydationsmittel und Lignin (verholzte Membranen), oxydierbar durch schwache Oxydationsmittel.

a) Rohfaser.

Das WEENDER-Verfahren⁶ kann für die Untersuchung von Abwässern umgestaltet werden, um einen ungefähren, praktisch meist genügenden Anhalt für die im Abwasser enthaltene Rohfaser zu erhalten.

250—1000 ccm des zu untersuchenden Abwassers verdampft man auf dem Wasserbade zur Trockne, extrahiert $\frac{1}{2}$ Stunde lang im SOXHLETSchen

¹ FARLAN u. MEARS: C. 1905, 76, II, 1049.

² Die flüchtigen Fettsäuren gehen bei dieser Bestimmung in Verlust, ihre Bestimmung ist aber für den vorliegenden Zweck auch meist bedeutungslos.

³ Schlammproben (30—150 g) werden mit reinem Sand gut gemischt, auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht, bei 100° nachgetrocknet und zerrieben (siehe S. 181).

⁴ JORDAN: Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1932, 8, 78.

⁵ Näheres s. GROSSFELD: Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/2, S. 936. Berlin: Julius Springer 1935.

⁶ Siehe Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/2, S. 940. Berlin: Julius Springer 1935.

⁷ Näheres s. HESS: Die Chemie der Zellulose und ihrer Begleiter. Leipzig: Akadem. Verlagsgesellschaft 1928.

Extraktionsapparat durch Äther (vgl. Kapitel Öl, Fett, Seife, S. 155) und verwendet den gepulverten Extraktionsrückstand. Siehe S. 181.

b) Lignin.

α) Nachweis mit Kobaltrhodanid. Nach PEYER¹ mischt man eine Lösung von 9 g Kobaltnitrat in 6 ccm Wasser und eine Lösung von 2,5 g Kaliumrhodanid in 2,5 ccm Wasser. Blaufärbung zeigt Lignin an.

Verholzte Membranen (Lignin) färben sich mit dem Reagens sofort blau.

β) Nachweis mit Phloroglucin. Mit einer 1%igen Lösung von Phloroglucin in konzentrierter Salzsäure ergibt Lignin eine Rotfärbung.

Nach EBELING² dampft man, je nach der Stärke des Ligningehaltes, 200 bis 300 ccm filtriertes Wasser bis auf 0,5—1 ccm ein. Die Anwesenheit von Zellstofffabrikabwässern macht sich häufig schon durch eine gelbliche Verfärbung beim Eindampfen bemerkbar. Vor dem Ende des Eindampfens tritt häufig ein schwach vanilleartiger Geruch auf. Nach dem Erkalten filtriert man und gibt Phloroglucinlösung (1 g Phloroglucin in 50 ccm Alkohol und Zusatz von 25 ccm konzentrierte Salzsäure) hinzu. Eine sofort oder innerhalb von $\frac{1}{4}$ Stunde eintretende kirschrote Färbung zeigt Lignin an. Die Färbung blaßt nach kurzer Zeit ab. Bei Abwesenheit von Lignin macht sich dagegen nach einiger Zeit eine gelbliche bis gelb-rötliche Färbung bemerkbar.

γ) Nachweis durch Absorptionsspektralanalyse. HAUPT³ hat darauf hingewiesen, daß der Kaliumpermanganatverbrauch kein absoluter Gradmesser für die verschiedenen organischen Verunreinigungen ist und daß er beim Vorhandensein von Kocherlaugen aus Zellstoffabriken viel zu hohe Werte im Verhältnis zu anderen organischen Stoffen anzeigt.

Es ergab sich somit die Notwendigkeit, den Gehaltsbestimmungen von ligninsulfonsaurem Calcium (Kocherlaugen und Abläufe aus Sulfitcellulosefabriken) ein unterscheidendes Meßverfahren gegenüberzustellen und die Absorptionsspektralanalyse hierfür weiter auszubauen.

DEMMERING⁴ hat mit einem Spektrographen für Chemiker mit Quarzoptik der Firma Zeiss, Jena, Untersuchungen an Wasserproben von verschiedenen Stellen der Mulde ausgeführt, um den natürlichen Abbau der Sulfitcellulose zu verfolgen. Statt der, wie üblich, angebrachten Kohlen wurden Wolframstäbchen eingesetzt, da die Benutzung des Wolframspektrums sich wegen seiner weit ins Ultraviolett reichenden dichten Linienfolge als sehr geeignet erwies.

Absorptionsspektren des Lignins gibt MOHLER⁵ und Absorptionsspektren der Sulfitablauge und der technischen Ligninsulfonsäure K. HESS⁶ an.

Nach LÖWE⁷ ist verunreinigtes Flußwasser, besonders bei Verfolgung des Verschwindens der schädlichen Bestandteile, ein sehr gutes Objekt für die Anwendung der Absorptionsspektroskopie. (Emissionsspektralanalyse S. 133.)

66. Huminstoffe.

Wenn keine Verunreinigung des Wassers festzustellen ist, so deutet neben der gelblichen bis gelblich-bräunlichen Färbung ein hoher Kaliumpermanganat-

¹ PEYER: Apoth.-Ztg. 1929, 44, 334.

² EBELING: Neue Ergebnisse bei der fischereilichen und chemischen Untersuchung und Beurteilung von Zellstofffabrikabwässern. Vom Wasser 1931, 5, 192.

³ HAUPT: Die Permanganatzahl bei der Beurteilung der Zellstofffabrikabwässer. Vom Wasser 1936, 10, 60.

⁴ DEMMERING: Anwendung der Absorptionsspektralanalyse für die Untersuchung und Überwachung von verunreinigtem Oberflächenwasser. Vom Wasser 1936, 11, 220.

⁵ MOHLER: Lösungsspektren. Jena: Gustav Fischer 1937.

⁶ Siehe Fußnote 7, S. 155. ⁷ LÖWE: Vom Wasser 1936, 11, 235.

verbrauch auf Huminstoffe. Die Huminstoffe entstehen im Boden aus abgestorbenem, vorwiegend pflanzlichem Ausgangsmaterial durch biologische und chemische Umsetzungen und haben einen hohen Kohlenstoffgehalt. Man teilt sie ein in Huminsäuren, Humoligninsäuren und Humine. SOUCI¹ gibt eine Anleitung für die präparative Darstellung der Huminsäuren und für die analytische Bestimmung der einzelnen Torfbestandteile.

Bei einem hohen Gehalt an Huminstoffen kann das Wasser einen schwach bis stark dumpfig-moorigen Geruch und einen eigenartig faden, bei höherem Gehalt erdigen bis torfigen Geschmack annehmen. Ein an Huminstoffen sehr reiches Wasser ist für den Hausgebrauch und für manche gewerbliche Zwecke wenig geeignet. Siehe auch S. 133 und 304.

Meist sind die Wässer technisch schwer zu entfärben². Namentlich die Enteisung derartiger Wässer macht Schwierigkeiten. Wird Aluminiumsulfat als Fällungsmittel zur Reinigung zugesetzt, so ist die zuzugebende Menge, worauf auch SARTORIUS³ hinweist, abhängig von den mehr oder minder ausgeprägten Schutzkolloideigenschaften der vorhandenen Huminstoffe sowie der ausreichenden Anwesenheit fällungsbegünstigender Verbindungen, z. B. Calciumbicarbonat. Bestimmte Reaktionen auf Huminstoffe sind nicht bekannt. Man muß sich daher mit der Färbung und der Ausfällung durch Flockungsmittel begnügen.

Qualitativer Nachweis. Tritt bei einem gelb gefärbten Wasser nach Zusatz von Lauge eine Verdunkelung des Farbtones ein, so kann bei Abwesenheit von Schwermetallen auf Huminstoffe geschlossen werden.

Quantitative Bestimmung. a) Colorimetrisches Verfahren. Die bei dem qualitativen Nachweis entstehende Farbvertiefung kann mit einer von ODÉN⁴ angegebenen, annähernd 0,001 äquivalent-normalen Huminstandardlösung (*R. Nr. 40*) nach Verdünnen mit destilliertem Wasser verglichen werden.

Bei Abwesenheit von Schwermetallen fällt man nach meinen Versuchen aus 500 ccm Wasser die Huminstoffe mit 5—10 ccm 2%iger Aluminiumsulfatlösung in der Siedehitze aus, läßt auf 40° abkühlen und dekantiert. Den Niederschlag wäscht man mit destilliertem Wasser, dekantiert nochmals und löst ihn in der nötigen Menge 33%iger Natronlauge. Dann füllt man auf 50 ccm auf und colorimetriert mit der verdünnten Huminstandardlösung (*R. Nr. 40*).

b) Maßanalytisches Verfahren. Durch Zugabe von 2%iger Aluminiumsulfatlösung werden, wie unter a) angegeben, die Huminstoffe gefällt und abfiltriert. Der Kaliumpermanganatverbrauch vor und nach der Ausfällung (s. Kapitel Kolloide, S. 35) gibt einen ungefähren Anhalt für die Huminstoffe, wenn keine anderen störenden, auf Kaliumpermanganat wirkenden Stoffe im Wasser enthalten sind.

67. Phenole.

Phenole und deren Homologen entstehen bei der Trockendestillation organischer Substanzen, z. B. des Holzes, der Braunkohle und der Steinkohle. Sie sind daher in Abwässern von Holzdestillationsanlagen, in Braunkohlenschwelereien, Braunkohlengasgeneratoranlagen, in Steinkohlencokereien, Gaswerken, Teerfabriken usw. enthalten. Auch Montanwachs- und ähnliche Fabriken

¹ SOUCI: Die Chemie des Moores mit besonderer Berücksichtigung der Huminsäuren usw. Stuttgart: Ferdinand Enke 1938.

² Vgl. SIERP: Trink- und Brauchwasser. Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. VIII/1, S. 72. Berlin: Julius Springer 1939.

³ SARTORIUS: Zur Frage der Entfärbung humushaltiger Grundwässer. Vom Wasser 1937, 12, 152.

⁴ ODÉN: Die Huminsäuren. 2. Aufl. Dresden: Theodor Steinkopff 1922.

können phenolhaltige Abwässer abgeben. Daneben können Phenole auch in Verwesungsprodukten organischer Stoffe in Spuren vorkommen, z. B. in faulem Flußschlamm (vgl. S. 171).

Nach Angaben¹ sind in Abwässern von Nebenproduktenanlagen der Steinkohlenzechen im wesentlichen Phenol zu 55% und Kresol zu 45% enthalten, während höhere Homologe weniger anwesend sind. Das Phenol-Kresolverhältnis ist von der Beschaffenheit der zum Verkoken kommenden Kohlen, dem Verkokungsverfahren und des zur Verwendung kommenden Ammoniakrohwassers abhängig. In den Abwässern von Braunkohlenschwelereien ist Carbonsäure nur in verhältnismäßig geringen Mengen enthalten, dagegen treten die höheren Phenole (Resorcin und Brenzcatechin) nach MEINCK und HORN² besonders hervor. Auch innerhalb der einzelnen Abwasserarten ändert sich nach den jeweiligen Verhältnissen der Betriebe das Verhältnis der Phenole zueinander.

Trotz der Aufarbeitung stark phenolhaltiger Abwässer³ gelangt ein kleiner Teil immer noch in den Vorfluter, deren Fische einen Carbolgeschmack annehmen. Wird ein phenolhaltiges Oberflächen- oder Grundwasser für die Abgabe von Trinkwasser mit Chlor behandelt, so tritt schon in kleinsten Verdünnungen ein Chlorphenolgeschmack ein. Siehe S. 320.

Man kann die im Wasser und Abwasser vorhandenen Phenole einteilen in mit Wasserdampf flüchtige und mit Wasserdampf nichtflüchtige Phenole.

Bei der Destillation in saurer Lösung sind mit Wasserdampf flüchtig: Phenol, Kresol, Thymol, Brenzcatechin und Spuren von Naphthol.

Mit Wasserdampf nichtflüchtig sind: Naphthol, Reste von Brenzcatechin, Hydrochinon, Resorcin, Pyrogallol und Phloroglucin.

Eine scharfe Trennung ist jedoch nach MEINCK und HORN² nicht möglich. So gehen z. B. Naphthole, die zu den nichtflüchtigen Phenolen gehören, doch in geringen Mengen in Wasserdampf mit über. Das gleiche gilt von Resorcin und von Hydrochinon.

Dies trifft besonders zu, wenn man die Wasserdampfdestillation aus saurem Medium ausführt, da dann nach ENGELHARDT⁴ die Tension der Hydroxylverbindungen höher ist als in neutralen oder sogar alkalischen Lösungen. Auch wird bei höheren Konzentrationen die Flüchtigkeit der Naphthole und Dioxybenzole eine höhere.

Nach ENGELHARDT⁴ kann bezweifelt werden, ob die nicht oder weniger mit Wasserdampf flüchtigen Phenole für die Beurteilung der Reinheit von Brauch- und Abwasser die gleiche Rolle spielen wie die flüchtigen Phenole, da im Wasser vorhandene Polyoxyverbindungen wohl leichter biologisch abgebaut werden als die eigentlichen Phenole.

Qualitativer Nachweis.

Vorbehandlung. Man schüttelt die angesäuerte Untersuchungsprobe mit Benzol aus und schüttelt dann die Benzollösung mit alkalischem destilliertem Wasser gut durch, wodurch die Phenole in die wäßrige Phase eintreten. Oder man entfernt den Schwefelwasserstoff aus der Abwasserprobe durch Zusatz von etwas Cadmiumnitratlösung und filtriert.

¹ Vom Wasser 1934, 8, 112.

² MEINCK u. HORN: Betrachtungen zur Phenolbestimmung in Wasser und Abwasser. Vom Wasser 1934, 8, I, 116.

³ SIERP u. FRÄNSEMEIER: Der biologische Abbau von Phenolen. Vom Wasser 1934, 8, I, 85. — SIERP: Gewerbliche Abwässer. Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. VIII/1, S. 613. Berlin: Julius Springer 1939.

⁴ ENGELHARDT: Zur Phenolbestimmung in Wasser und Abwasser. Zeitschr. angew. Chem. 1934, 47, 763.

Ausführung. Zur Bereitung des Diazoreagenzes gibt man in ein Becherglas eine Messerspitze p-Nitranilin, 20 ccm Wasser, 50 ccm verdünnte Schwefelsäure (1:4) und einen Natriumnitritkrystall. In ein Reagensglas gibt man dann in genau einzuhaltender Reihenfolge 3 Tropfen Diazoreagens, 20 ccm des vorbehandelten Wassers und 5 Tropfen konzentrierte Natronlauge und führt mit einer gleichen Menge phenolfreien Wassers einen blinden Versuch zum Vergleich aus.

Nach HORN¹ zeigt sich bei Anwesenheit von Spuren Phenol eine kaffeebraune bis dunkelrote Färbung und bei größerem Gehalt ein braunroter Niederschlag.

Blutrote Färbung	zeigt an 1 Teil Phenol in	25000 Teilen H ₂ O
Granatrote Färbung	zeigt an 1 Teil Phenol in	250000 Teilen H ₂ O
Milchkaffeebraune Färbung	zeigt an 1 Teil Phenol in	1000000 Teilen H ₂ O
Hell-cremeartige Färbung	zeigt an 1 Teil Phenol in	5000000 Teilen H ₂ O.

Weitere qualitative Prüfungen der verschiedenen Phenolhomologen gibt GRONOVER² an.

Quantitative Bestimmung.

Vorbehandlung.

Bei der Entnahme ist die Probe zu konservieren, um die biologischen Abbauvorgänge und die chemische Zersetzung zurückzudrängen. Meist gibt man Natriumhydroxyd in Tabletten zu. (Soweit Carbonsäure in Frage kommt, kann man unter Umständen auch Chloroform nehmen). Siehe auch S. 9 (oben).

Die Vorbehandlung ist namentlich bei Abwässern notwendig, bei geringem Phenolgehalt (Fluß- oder Brunnenwasser) angebracht. Man dampft ein oder mehrere Liter unter reichlichem Zusatz von Natronlauge vorsichtig ein und säuert den noch flüssigen Rückstand nach dem Abkühlen mit verdünnter Schwefelsäure an oder man extrahiert eine größere Menge Wasser mit Benzol-Chinolingemisch (s. unten).

a) Für den Gesamtphenolgehalt. ROSIN und JUST³ haben das Verfahren von ULRICH und KATHER⁴ etwas abgeändert.

Zu 50 ccm Schwelwasser (bei geringem Phenolgehalt nach Anreicherung, s. oben) gibt man in einen Scheidetrichter 0,5 ccm 15%ige Schwefelsäure und 20 ccm Benzol-Chinolingemisch (80 Volumteile Benzol und 20 Volumteile Chinolin) und schüttelt 1—2 Minuten lang durch. Das Ausschütteln wiederholt man noch 3mal. Der vereinigte Benzol-Chinolinextrakt wird in einem neuen Scheidetrichter einmal mit 20 und 2mal mit 10 ccm 10%iger Natronlauge ausgeschüttelt. Ist die Natronlauge beim dritten Ausschütteln noch nicht farblos, so schüttelt man nochmals mit 10 ccm Natronlauge. Die Lauge verdünnt man auf ein bestimmtes Quantum, prüft auf ungefähren Gehalt (s. qualitativer Nachweis) und verdünnt dann zweckentsprechend weiter, z. B. auf 1 Liter. Die Phenolbestimmung führt man nach der Bromierungsmethode oder der Nitranilimethode durch (s. unten).

Nach SHAW⁵ werden für Abwässer mit einem Phenolgehalt von 1—75 mg je Liter 800 ccm Wasser mit Schwefelsäure angesäuert und im Scheidetrichter

¹ HORN: Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lüthygiene 1932, 8, 70.

² GRONOVER: Ausmittlung der Gifte. Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/2, 1311—1316. Berlin: Julius Springer 1935.

³ ROSIN u. JUST: Über Bestimmung und Extraktion der Phenole in den Abwässern der Braunkohlenschwelereien. Zeitschr. angew. Chem. 1929, 42, 963, 984, 1002.

⁴ ULRICH u. KATHER: Die Bestimmung der Phenole im Roh- und Ammoniakwasser der Kokereien und Gasanstalten. Zeitschr. angew. Chem. 1926, 39, 229.

⁵ SHAW: Die Bestimmung der Phenole in wäßriger Lösung. Ind. engin. Chem. 1931, 3, 273. Ref. Wasser u. Abwasser 1932, 30, 305.

1mal mit 125 ccm und 2mal mit je 75 ccm Äther extrahiert. Der vereinigte Auszug wird 3mal mit je 8 ccm 10%iger Natronlauge und 1mal mit destilliertem Wasser gewaschen. Aus der wäßrigen Lösung der Phenolate entfernt man die Ätherteile durch gelindes Sieden, füllt auf 50 ccm auf und bestimmt die Phenole durch Bromierung.

b) Für den Gehalt an flüchtigen Phenolen. KRES¹ hat nach dem Vorschlag von HEIDUSCHKA und RÖMISCH² folgende Vorschrift ausgearbeitet:

In einen 500-ccm-Destillationskolben gibt man 100 ccm filtriertes Untersuchungswasser, 50 ccm Kupfersulfatlösung (100 g/Liter $\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$) und säuert mit 20%iger Schwefelsäure schwach an, so daß das Kupferhydroxyd gerade in Lösung geht. Dann destilliert man bis etwa 20 ccm ab, gibt 50 ccm Wasser zu und destilliert nochmals bis 15 ccm Restflüssigkeit ab. Das Destillat wird auf 500 ccm aufgefüllt und der Phenolgehalt bestimmt. Statt Kupfersulfat kann man auch Silbernitrat nehmen. Siehe ferner S. 200.

KASATSCHKOW, KRASSOWITZKAJA und TEMIR³ empfehlen ein ähnliches von SHAW⁴ ausgearbeitetes Verfahren und geben 5%ige Silbernitratlösung zu.

MÜNZ⁵ gibt folgende Vorschrift:

Nach Zusatz genügender Mengen ammoniakalischer Kupfersulfatlösung bis zur bleibenden Blaufärbung wird das Ammoniak nach Zusatz von Natronlauge weggekocht und die Phenole unter Kochen bis fast zur Trockne im Kohlen säurestrom überdestilliert. Im Destillat wird das Phenol bestimmt.

KLEMPF und RITTER⁶ halten die von MÜNZ⁵ ausgearbeitete Methode für die brauchbarste zur Bestimmung der Phenole im Ammoniakwasser und in Abwässern der Kokereien.

c) Für den Gehalt an nichtflüchtigen Phenolen. Der Destillationsrückstand wird mit Natronlauge alkalisch gemacht, mit destilliertem Wasser etwas verdünnt und im Scheidetrichter mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherschicht enthält die Fette. Dann wird mit Schwefelsäure angesäuert und 5—6mal ausgeäthert. In den Äther gehen nunmehr die Phenole über. Der ätherische Auszug wird nach dem Trocknen über Natriumsulfat in einer Platinschale vom Äther befreit und nach HORN⁷ als Rohphenol gewogen. Man nimmt den Rückstand mit Wasser auf, macht mit Natronlauge alkalisch, füllt auf 200 oder 500 ccm auf und bestimmt nach 2stündiger Bromeinwirkung die Phenole. Siehe auch S. 200.

Ausführung.

a) Bromierung nach KOPPESCHAAR⁸. In einen ERLÉNMEYER-Kolben mit eingeschlifffem Stopfen gibt man zu 50 ccm des vorbehandelten Untersuchungswassers 30 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Bromatlösung und 50 ccm einer $\frac{1}{20}$ N.-Bromidlösung, macht durch 10 ccm 10%ige Schwefelsäure das Brom frei und schließt den Kolben. Nach 1—2 Stunden setzt man 20 ccm 10%ige Kaliumjodidlösung hinzu und titriert nach 10 Minuten mit Stärke und $\frac{1}{10}$ N.-Natriumthiosulfatlösung. Subtrahiert man von den zugegebenen Kubikzentimetern

¹ KRES: Über die Bestimmung von Phenolen in Gas- und Schwelwässern. Brennstoff-Chem. 1930, 11, 369.

² HEIDUSCHKA u. RÖMISCH: Beiträge zur Phenolfrage der Abwässer. Gesundh.-Ing. 1930, 53, 53.

³ KASATSCHKOW, KRASSOWITZKAJA u. TEMIR: Bestimmung von Phenolen in Kokereiabwässern der Benzolfabriken. Ukrain. Chem. Journ. Techn. Teil 1930, 5, 205. Bespr. Zeitschr. analyt. Chem. 1931, 87, 66—67. Ref. Wasser u. Abwasser 1932, 30, 150.

⁴ SHAW: Zeitschr. analyt. Chem. 1930, 81, 325.

⁵ MÜNZ: Schnellmethoden zur Bestimmung von Benzol und Phenol in Ammoniak- und Abwässern. Brennstoff-Chem. 1931, 12, 3.

⁶ KLEMPF u. RITTER: Ber. ges. Kohlentechn. 1930, 3, 202.

⁷ Siehe Fußnote 1, S. 159.

⁸ KOPPESCHAAR: Zeitschr. analyt. Chem. 1876, 15, 213. — Ber. Dtsch. chem. Ges. 1890, 23, 2753. — Ferner KEPLER: Über die maßanalytische Bestimmung der Kresole usw. mit Brom. Arch. Hygiene 1908, 28, 338.

Bromatlösung die zur Titration verbrauchten Kubikzentimeter Thiosulfatlösung, so erhält man durch Multiplikation mit 1,57 die Phenole als Phenol-Carbonsäure, mit 1,8 als Kresol, mit 1,83 als einfachste Vertreter der zweiwertigen Phenole und mit 2,1 als dreiwertige Phenole, ausgedrückt in Milligramm/Liter.

Bei der Vorbehandlung durch Destillation sind die höheren Phenole nur zum geringen Teil bestimmbar. Die Bromaufnahme ist von der Bromierungsdauer abhängig¹. Nach MEINCK und HORN² wird eine 2stündige Bromierungszeit im allgemeinen als ausreichend angesehen. Siehe ferner S. 200.

Manchmal finden auch Nebenreaktionen statt (Bildung von Bromadditionsverbindungen oder höher substituierten Produkten), die Abweichungen von den berechneten Werten des Bromverbrauchs zur Folge haben. MEINCK und HORN² geben eine Tabelle über die Bromaufnahme verschiedener Phenole nach 2stündiger Bromierung. Es wurden stets Lösungen von 10 mg des betreffenden Phenols in 100 ccm angewendet.

	Gefunden	Abweichung in %		Gefunden	Abweichung in %
Phenol	10,2	+ 2	Brenzcatechin	10,5	+ 5
m-Kresol	9,9	— 1	Hydrochinon	1,28	— 87,2
o-Kresol	11,5	+ 15	Pyrogallol	8,7	— 13
1,4,5-Xylenol	11,7	+ 17	Phloroglucin	16,6	+ 66
1,2,4-Xylenol	9,4	— 6	α -Naphthol	10,3	+ 3
Resorcin	11,7	+ 17	β -Naphthol	12,1	+ 21

SCOTT³ gibt folgende Modifikation:

Man füllt von der nach der Vorbehandlung erhaltenen Lösung eine Menge, die etwa 0,02 g Phenol enthält, in eine 500-ccm-Stöpselflasche und verdünnt mit destilliertem Wasser auf 200 ccm. Man gibt 25 ccm Bromidlösung (250 g/Liter KBr) und 10 ccm Salzsäure (1 + 1) zu und stellt die Flasche in ein auf 25° C gehaltenes Wasserbad, bis die Lösung die Temperatur angenommen hat. Darauf fügt man 25 ccm Kaliumbromatlösung (3 g/Liter KBrO₃) zu und läßt die Probe dann bei 25° C genau 60 Minuten (eventuell, um mit der vorgeschlagenen 2stündigen Bromierungszeit in Übereinstimmung zu kommen, 120 Minuten). Nach dieser Zeit versetzt man mit 25 ccm Kaliumjodidlösung (200 g/Liter KJ) und läßt unter zeitweiligem Umschütteln 30 Minuten bei 25° C stehen. Das in Freiheit gesetzte Jod wird mit Stärke und $\frac{1}{10}$ N.-Natriumthiosulfatlösung titriert. Das durch die Bromid—Bromatlösung entwickelte Brom wird ebenfalls mit Thiosulfatlösung titriert. Die Differenz beider Titrationen wird, wie oben angegeben, mit den Faktoren multipliziert.

Die Bromierung ist die beste Methode, vor allem bei Mengen über 30 mg/Liter Phenol.

b) Bestimmung nach FOLIN und DENIS⁴. 50 ccm Destillat versetzt man mit 1 ccm Reagens (*R. Nr. 39*) für jedes Milligramm/Liter Phenol und fügt 5 ccm gesättigte Natriumcarbonatlösung hinzu. Man colorimetriert mit gleichbehandelten Kresolstandardlösungen (*R. Nr. 55*). Siehe auch S. 200.

CZENSNY⁵ hat das Verfahren weiter ausgebaut und das Reagens etwas abgeändert. In einer späteren Arbeit⁶ gibt er die große Empfindlichkeit, sowie das Ansprechen auf Chlorphenole und die annähernd gleiche Farbtonung bei den verschiedenen Phenolhomologen

¹ Siehe Fußnote 3, S. 159. ² Siehe Fußnote 2, S. 158.

³ SCOTT: Application of a bromine method in determination of phenol and cresol. (Benutzung einer Bromierungsmethode zur Bestimmung von Phenol und Kresol.) *Ind. engin. Chem.* 1931, 3, 67—70. Ref. Wasser und Abwasser 1932, 29, 84.

⁴ FOLIN u. DENIS: *Journ. biol. Chemistry* 1912, 12, 239.

⁵ CZENSNY: Nachweis von Verunreinigungen der Fischgewässer durch Teer und phenolhaltige Abwässer. *Vom Wasser* 1929, 3, 206.

⁶ CZENSNY: Neues zur Frage der Phenolbestimmung. *Vom Wasser* 1934, 8, 108.

an, stellt aber eine Reihe von Nachteilen gegenüber: z. B. das Ansprechen auf reduzierende Stoffe (Harze, Eiweiß, Zellstoffabwässer usw.), die auch durch die Destillation nicht restlos zurückgehalten werden, die Umständlichkeit des Verfahrens und die nicht ganz konstante Empfindlichkeit des Reagenzes.

c) p-Nitranilinverfahren nach HINDEN¹. Die Vorschrift ist von SPLITTGERBER und NOLTE² abgeändert worden.

Die mit Atznatron versetzte Wasserprobe destilliert man nach Zusatz von Phosphorsäure oder man verfährt wie unter Vorbehandlung angegeben.

In ein Colorimeterrohr von 100 ccm Inhalt füllt man 20 ccm Nitranilinslösung (*R. Nr. 70*), kühlt mit Eis und setzt so viel zerriebenes Natriumnitrit hinzu, bis gerade Entfärbung eintritt. Dann gibt man 20 ccm des Destillates oder der Ausschüttelung (s. Vorbehandlung) und 30 ccm N.-Sodalösung zu. Nach 10 Minuten wird die bei Anwesenheit von Phenol aufgetretene Färbung mit ebenso behandelten Vergleichslösungen bestimmten Gehaltes an m-Kresol colorimetriert. Bei einem höheren Phenolgehalt als 1 mg/Liter muß entsprechend verdünnt werden. Bei niedrigerem Phenolgehalt als 0,05 mg/Liter ist vor Anstellung der Reaktion das vorher alkalisch gemachte Wasser einzudampfen oder eine größere Menge für die Vorbehandlung zu nehmen.

Die nach dieser Methode erhaltenen Werte entsprechen praktisch der Menge der wasserdampflichen Phenole, da die mehrwertigen Phenole erst in 10- bis 20facher Menge, verglichen mit Kresol, eine Nitranilinreaktion geben.

MEINCK und HORN³ fanden bei Phenol die Kupplungsfarbe am stärksten. Sie nimmt ab über o- und m-Kresol bis zu Xylenol, Brenzcatechin und Resorcin.

CZENSNY⁴ fügte in das p-Nitranilinmolekül 1 Atom Brom und rückte dadurch die Farbtöne von Phenol und Kresol näher.

Das m-Nitranilin erwies sich nach CZENSNY hinsichtlich Farbtönung und Empfindlichkeit bei Phenol und p-Kresol nicht mehr so stark unterschiedlich als p-Nitranilin. Auch die Diazotierung kann in weiten Grenzen schwanken.

Bereitung der Diazoniumlösung: Man gibt zu 50 ccm Reagensgebrauchslösung (*R. Nr. 69*) etwa 10 mg festes Natriumnitrit und läßt 5 Minuten stehen.

Ausführung der Prüfung. Man gibt zu 50 ccm des vorher mit einem Tropfen Salzsäure schwach angesäuerten Destillates 5 ccm Diazoniumlösung und neutralisiert unter Umschütteln in etwa 1 $\frac{1}{2}$ —2 Minuten mit 2 ccm N.-Sodalösung. Dann fügt man auf einmal 5 ccm 20%ige Natronlauge zu und colorimetriert mit ebenso behandelten Kresolstandardlösungen (*R. Nr. 55*). Bei störenden Sulfidcelluloseabwässern muß mit Benzol oder Benzol-Chinolin ausgeschüttelt werden (s. Vorbehandlung). Die Empfindlichkeit reicht bis 0,01 mg je Liter, bei über 1 mg/Liter muß entsprechend verdünnt werden. Über die Empfindlichkeit der Farbtöne gibt CZENSNY⁴ folgende Übersicht:

	Färbung	
	mit p-Nitranilin	mit m-Nitranilin
Phenol 0,2 mg/Liter o-Kresol 0,2 mg/Liter	gelborange rotorange, noch etwas röter als Kresolgemisch	grünliches Gelb gelb mit leichtem Orangestich
m-Kresol 0,2 mg-Liter p-Kresol 1,0 mg/Liter	rotorange rot mit violetterem Stich	reines Gelb rötliches Orange wie m-Kresol = p-Nitranilin

¹ HINDEN: Zur Bestimmung der Phenole im Roh- und konzentrierten Gaswasser. Mitt. aus dem Laboratorium der Stadt Zürich. Monats-Bull. Schweiz. Ver. Gas-Wasserfachmänner 1923, 7, 169.

² NOLTE: Phenolbestimmung im Flußwasser. Chem.-Ztg. 1933, 57, 654.

³ Siehe Fußnote 2, S. 158.

⁴ Siehe Fußnote 6, S. 161.

Die p-Nitranilinprüfung wird besonders in den Flußwasseruntersuchungsämtern ausgeführt¹.

d) Bestimmung mit Sulfanilsäure. Die Sulfanilsäure ist zum Phenolnachweis von FOX und GAUGE² und später von DONALDSON und FURMANN³ empfohlen worden. HILPERT und GILLE⁴ fanden als Empfindlichkeitsgrenze bei m-Kresol 0,04 mg/Liter, bei Resorcin 0,07 mg/Liter, bei o-Kresol 0,08 mg/Liter, bei Phenol 0,1 mg-Liter und bei Naphthol 0,2 mg/Liter.

50 ccm des bei der Vorbehandlung gewonnenen Destillates werden mit 2,5 ccm der diazierten Sulfanilsäurelösung (*R. Nr. 88*) versetzt. Eine gelb-orange Färbung zeigt Phenole an.

e) Bestimmung nach GIBBS. BAYLIS⁵ führt das Verfahren nach GIBBS⁶ ohne Destillation aus und bringt die zu untersuchende Flüssigkeit auf einen pH-Wert von 9,6–10 und gibt 2,6-Dibromchinonchlorimid hinzu. Spuren von Phenol (0,05 mg/Liter) ergeben Indolphenolblau.

Nach MEINCK und HORN⁷ gibt das GIBBSsche Phenolreagens mit p-Kresol, 1,2,4-Xylenol, β -Naphthol, Brenzcatechin, Hydrochinon, Pyrogallol und Phloroglucin keine Färbung. Am schwächsten ist die Fällung bei Phenol und α -Naphthol. Die Farbe des o-Kresols ist dagegen 5mal und die des m-Kresols 4mal stärker als die des Phenols.

Bestimmung der Chlorphenole. Wenn man die Chlorphenole nach den für Phenole angegebenen Verfahren bestimmt, so erhält man viel zu niedrige Werte. Hierauf beruhen viele irrtümliche Angaben in der Literatur. Nach SPLITTGERBER und NOLTE⁸ muß Chlorphenol erst mit Wasserstoff mit Hilfe eines Nickelkatalysators behandelt werden, ehe man die Phenolbestimmung ausführt.

Nach KELBER⁹ wird zunächst der Nickelkatalysator durch Erhitzen von basischem Nickelcarbonat im Wasserstoffstrom bei 310–320° C und Erkaltenlassen im Kohlensäurestrom hergestellt. Er kann gut verschlossen aufbewahrt werden.

Es werden dann nach SPLITTGERBER und NOLTE⁸ auf 250 ccm Wasser 1–3 g Nickelkatalysator zugesetzt und nach Zugabe von etwas Alkohol und Natronlauge unter Umschütteln Wasserstoff eingeleitet. Dann wird vom Nickelpulver abfiltriert und nach den angegebenen Verfahren auf Phenole untersucht.

Ist in der Wasserprobe außer Chlorphenol noch Phenol, Kresol usw. enthalten, so werden die Phenole vor der oben angegebenen Behandlung (Hydrogenisation) für sich wie üblich bestimmt.

Angabe der Ergebnisse. MEINCK und HORN⁷ heben die Schwierigkeiten hervor, die bei den verschiedenen Homologen des Phenols durch unterschiedliche Bromaufnahme und unterschiedliche Färbung bei den colorimetrischen Verfahren auftreten. Sie schlagen daher zur Kennzeichnung der Phenole die Begriffe Flüchtigkeitzahl und Gesamtphenolwert vor, unter Verzicht auf die Angabe in Milligramm/Liter. Eine Zahlenangabe wird aber in manchen Fällen meines Erachtens doch wünschenswert sein, besonders wenn einwandfrei angegeben wird, auf welcher Phenolart die Zahlenangabe beruht.

¹ Bericht über die analytischen Methoden der Wasseruntersuchung der mit der Flußwasserüberwachung betrauten Beamten und Chemiker. Berlin 1931.

² FOX u. GAUGE: Journ. chem. Ind. 1920, 39, 260.

³ DONALDSON u. FURMANN: Quantitative Studien über Phenole bei der Wasserversorgung. Journ. Amer. Water Works Assoc. 1937, 18, 608.

⁴ HILPERT u. GILLE: Über die Bestimmung kleiner Phenolmengen in wäßrigen Lösungen. Angew. Chem. 1933, 46, 326.

⁵ BAYLIS: An improved method for phenol determinations. Journ. Amer. Water Works Assoc. 1928, 19, 597.

⁶ GIBBS: The indophenol test. (Der Nachweis mit Indolphenol.) Journ. biol. Chem. 1927, 72, 649. ⁷ Siehe Fußnote 2, S. 158.

⁸ SPLITTGERBER u. NOLTE: Untersuchung des Wassers. In ABDERHALDEN: Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, S. 413. Berlin: Urban & Schwarzenberg 1931.

⁹ KELBER: Die katalytische Hydrogenisation organischer Verbindungen mit unedlen Metallen bei Zimmertemperatur und die Entfernung von Halogen aus organischen Halogenverbindungen. Ber. Dtsch. chem. Ges. 50, 307.

1	deutscher Härtegrad =	7,14 mg Ca oder 10,0 mg CaO
1	„ „ =	4,28 mg Mg oder 7,14 mg MgO
1	„ „ =	14,3 mg SO ₃ oder 17,1 mg SO ₄ .

Berechnet man alle übrigen Werte ebenfalls auf Calciumoxyd¹, so erhält man eine Analyse aus Härtegraden, die, weil sie auf einer Grundzahl beruht, eine Übersicht von untereinander vergleichbaren Mengenverhältnissen der Bestandteile eines Wassers ermöglicht.

Darüber hinaus konnte man aber auch bei der Angabe in Säure- und Baseanhydriden eine Kontrolle der ermittelten Werte ausführen. Bei Wässern, die nur kleine Mengen von Magnesiumsalzen enthalten, addiert man sämtliche Einzelbestandteile mit der gebundenen Kohlensäure (die Hälfte der Bicarbonatkohlensäure). Da das Chlor meist an Alkalien gebunden ist und die dem Chlor äquivalente Menge Sauerstoff bei der Angabe als Oxyd zuviel in Rechnung gesetzt wurde, ist der Chlorgehalt mit 8 zu multiplizieren und durch 35,5 zu dividieren (Faktor 0,225). Der so erhaltene Wert ist von der Summe der Einzelbestandteile abzuziehen. Diese Summe stimmt oft ziemlich genau mit dem Abdampfrückstand, der eine Stunde lang bei 180° C getrocknet wurde, überein.

Nach NEU² geht aber Magnesiumbicarbonat beim Eindampfen in ein basisches Carbonat über, das das Wasser sehr festhält und es auch bei 180° C noch nicht abgibt. Auch Magnesiumchlorid unterliegt beim Eindampfen unter Verlust von Salzsäure der Hydrolyse und geht teilweise in Magnesiumoxychlorid über, das das Wasser ebenfalls sehr festhält. Die Kontrollberechnung ist beim größeren Magnesiumgehalt somit nicht mehr anwendbar.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, an Stelle des Abdampfrückstandes die Richtigkeit der Analyse mit Hilfe der Bestimmung der elektrolytischen Leitfähigkeit oder mit der des Interferometers nachzuprüfen. Beide Bestimmungsarten (vgl. S. 31 und 33) sprechen auf die einzelnen Salze, die im Wasser enthalten sein können, aber verschieden an (vgl. auch S. 35).

Bei Eisen und Mangan hat sich die Angabe als Kation (Eisen- und Manganion) fast vollkommen durchgesetzt. Aber auch sonst findet man die Angabe der Ergebnisse in Ionenform immer mehr, wenn auch in einzelnen Fällen, aus den oben angeführten praktischen Gesichtspunkten heraus, die Werte für Calcium und Magnesium noch als Oxyde angegeben werden. Für die Angabe der Analysen in Ionen hat sich besonders GRÜNHUT³ eingesetzt. Auch PRECHT⁴ schlägt in Übereinstimmung mit dem Reichsgesundheitsrat bei sämtlichen neuen Wasseruntersuchungen die Ionenangabe in Milligramm/Liter vor. GRÜNHUT⁵ empfiehlt bei der Anordnung der Analyseergebnisse die Einhaltung einer stets gleichen Reihenfolge.

Abdampfrückstand.

Kationen: K⁺, Na⁺, NH₄⁺, Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, Zn⁺⁺, Fe⁺⁺, Mn⁺⁺, Cu⁺⁺, Pb⁺⁺.

Anionen: NO₂⁻, NO₃⁻, Cl⁻, SO₄⁻, HPO₄⁻, CO₃⁻.

Nichtelektrolyte: H₂SiO₃.

Gelöste Gase: CO₂, H₂S, O₂.

Kaliumpermanganatverbrauch.

Gesamthärte, vorübergehende Härte, bleibende Härte.

¹ Durch Division der Werte in Milligramm/Liter mit dem Äquivalentgewicht und Multiplikation mit 2,8, z. B. 17,1 mg/Liter SO₄ = $\frac{17,1 \times 2,8}{48} = 1$; s. auch Umrechnungstabelle 15, S. 189.

² NEU: Beiträge zur Wasseruntersuchung. Inaug.-Dissertation Frankfurt a. Main 1930.

³ GRÜNHUT: Untersuchung und Begutachtung von Wasser und Abwasser. Leipzig. Akadem. Verlagsgesellschaft 1914.

⁴ PRECHT: Die Wasseruntersuchungen sind einheitlich nach der Iontentheorie zu berechnen. Kali 1916, 10, 71.

⁵ GRÜNHUT: Trinkwasser und Tafelwasser. S. 545. Leipzig: Akadem. Verlagsgesellschaft 1920.

Hierauf folgen Angaben über die Beschaffenheit des Abdampfrückstandes und sein Verhalten beim Glühen und über die Reaktion des Wassers gegen Methylorange und Phenolphthaleïn.

Zur Nachprüfung der Ergebnisse einer Vollanalyse gibt GRÜNHUT¹ die Sulfatkontrolle an (vgl. S. 30).

Bei Mineralwässern ist durch das deutsche Bäderbuch die Angabe in Kationen und Anionen restlos durchgeführt.

THIEL² sagt mit Recht, daß sich immer häufiger das Bedürfnis zeigt, Analysenangaben in einer Form zu machen, die vorhandene Äquivalentbeziehungen sogleich erkennen läßt und zu verwerten gestattet. Zu diesem Zweck stellt man das Analysenergebnis in Werteinheiten, z. B. in Grammäquivalenten, für 1 Liter Flüssigkeit dar.

Bereits HUNDESHAGEN³ setzte sich für ein mehr wissenschaftlicheres Äquivalent als das Härteäquivalent ein und schlug den Übergang zu den Milligramm-äquivalenten je Liter Wasser mit dem abgekürzten Zeichen val bzw. mval vor.

GRÜNHUT¹ empfahl dann bei der Analyse von Trink- und Tafelwasser die Angabe der Untersuchungsergebnisse in Grammäquivalenten entsprechend Millival/Liter, da man auf diese Weise unter sich vergleichbare Werte erhält. Multipliziert man die Millivalwerte mit den Äquivalentgewichten des betreffenden Stoffes oder der Oxydverbindung, so erhält man die Ionenwerte oder die Oxydwerte in Milligramm je Liter. Multipliziert man die Millivalwerte mit 2,8, so erhält man die Stoffe in deutschen Härtegraden. Umgekehrt entspricht ein Grad 0,36 Millival Härtebildner.

Gerade weil die Berechnung in Härtegraden wissenschaftlich nicht haltbar ist, will LEICK⁴ auch in die technische Praxis namentlich bei Untersuchungen von Kesselspeisewasser die Angabe in val bzw. mval einführen. Er geht unter anderem von folgender Erwägung aus:

Bei der Anwendung von 100 ccm Wasser zur Analyse und $\frac{1}{10}$ N.-Lösungen zur Titration ist die Zahl der Millival für 1 Liter gleich dem Verbrauch an Kubikzentimeter der $\frac{1}{10}$ N.-Lösung.

Meines Erachtens ist dies für die Praxis durchaus zu begrüßen, besonders, wenn man sich für die Multiplikation mit den verschiedenen Stoffen Tabellen oder Nomogramme anfertigt.

SULFRIAN⁵ glaubt, daß der Begriff Millinorm eindeutiger als Millival sei. THIEL⁶ setzt sich dagegen nachdrücklich für Millival und die Abkürzung mval ein.

Es ist zu hoffen, daß die Ausdrucksweise Millival (mval) sich immer mehr einbürgern wird. Sie ermöglicht eine Kontrolle der Analyse durch Addition der Werte für die Anionen einerseits und die Kationen andererseits. Hierauf machen GRÜNHUT¹, TILLMANS⁷ und LEICK⁴ aufmerksam. Die Kationenäquivalentsumme und die Anionenäquivalentsumme müssen nahezu identisch sein. Ist Kalium und Natrium nicht gesondert bestimmt worden, so nimmt man das Natriumäquivalent. Da nach TILLMANS⁷ die Kieselsäure fast immer in kolloidaler Form im Wasser vorhanden ist, wird sie bei dieser Berechnung nicht berücksichtigt.

¹ Siehe Fußnote 6, S. 30.

² THIEL: KÜSTERs logarithmische Rechentafel für Chemiker. Berlin: Walter de Gruyter & Co.

³ HUNDESHAGEN: Zeitschr. öffentl. Chemie 1907, H. 23.

⁴ LEICK: Zeitschr. angew. Chem. 1931, 44, 100. Ref. Wasser u. Abwasser 1931, 28, 202 u. 293.

⁵ SULFRIAN: Millinorm oder Millival für die Wasseranalyse. Zeitschr. angew. Chem. 1931, 44, 206.

⁶ THIEL: Zeitschr. angew. Chem. 1931, 44, 206.

⁷ TILLMANS: Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser, S. 57. Halle a. Saale: Wilhelm Knapp 1932.

Nach MAUCHA¹ stehen die ökologischen Verhältnisse der Gewässer nicht mit den absoluten, sondern mit den relativen Konzentrationen der chemischen Bestandteile im Zusammenhang. Es ist daher eine Darstellungsweise der Analysenergebnisse notwendig, die einen unmittelbaren Vergleich der chemischen Zusammensetzung von verschiedenen Wasserproben gestattet. Er bildet ebenfalls die Millivalwerte der Kationen einerseits und der Anionen andererseits. Die Summe der Versuchsfehler, die einen positiven oder negativen Wert annehmen kann, addiert er als Korrektur zu der Zahl der Natriumäquivalente. Nachdem er auf diese Weise die Äquivalentsumme ausgeglichen hat, drückt er die Äquivalente der einzelnen Ionen als Prozente dieser Summe — also als Äquivalent- oder Millivalprozente — aus.

In manchen Fällen ist die Angabe in Millivalprozenten nach meinem Dafürhalten für eine vergleichende Beurteilung der Zusammensetzung verschiedener Proben als sehr zweckentsprechend anzusehen.

Zur graphischen Darstellung empfiehlt MAUCHA¹ ein Sechzehneck von 200 qmm Inhalt, das durch eine Linie in zwei gleiche Teile geteilt wird. Die linke Hälfte enthält die Äquivalenz der Anionen, die rechte die der Kationen. Die in Millivalprozenten ausgedrückten Mengen erhalten proportionale Flächen. Es läßt sich so auf den ersten Blick die Zusammensetzung eines Wassers ersehen.

Nach MCKINNEY² reichen die üblichen Methoden der Wasseruntersuchung nicht aus zur Erkennung der Zusammengehörigkeit der einzelnen Ionen, besonders von schwach dissoziierten Säuren und deren Salzen. Er berechnet die wahre Ionenaktivität.

DOLE³ wies an Hand von Beispielen nach, daß die einzelnen Forscher die Ergebnisse ihrer Untersuchungen ganz verschieden bewerten und hält es daher für angebracht, die gefundenen Werte nicht auf Salze umzurechnen, sondern so lange in Ionen anzugeben, bis eine einheitliche Grundlage festgelegt ist.

VON WEIMARN⁴ schlug vor, den Mineralgehalt in Form des Trockenrückstandes anzugeben. Dieser besteht aus Salzen, die beim Verdampfen des Wassers je nach ihrer Löslichkeit ausfallen.

Die früher übliche Berechnung der Analysendaten auf Salze richtete sich tatsächlich nach dem Zusammentreten der einzelnen Komponenten zu auskrystallisierenden Salzen während des Abdampfens. Es scheiden sich der Reihenfolge nach aus: Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Calciumsulfat, Magnesiumsulfat, Natriumchlorid, Magnesiumchlorid und eventuell Magnesiumnitrat. Reichen Carbonationen und Sulfationen nicht zur völligen Fällung des Calciumions aus, dann wird der Eindampfrückstand nach ZINK und HOLLANDT⁵ überdies noch Calciumchlorid und Calciumnitrat enthalten.

Beim Abdampfen mehrerer ursprünglich verschiedener Wässer bleibt doch die gleiche Reihenfolge des Auskrystallisierens erhalten. Nach dem Vorschlag von BUNSEN oder FRESSENIUS stützte man sich bei der Salzzusammenstellung auf die Löslichkeitsverhältnisse und vereinigte die stärkste Säure mit der stärksten Base usw.

¹ MAUCHA: Graphische Darstellung von Wasseranalysen. Hidrologiai Közlöny (Zeitschr. Hydrologie) Budapest 1934, 13, 119—124. Ref. Wasser u. Abwasser 1934, 32, 327.

² MCKINNEY: Interpretation of water analysis. (Auswertung von Wasseranalysen.) Ind. engin. Chem. 1931, 3, 192—197. Ref. Wasser u. Abwasser 1932, 29, 173.

³ DOLE: Hypothetische Erwägungen bei Wasseranalysen. Journ. Ind. a. engin. Chem. 1914, 6, 710—714. Bespr. C. 1915, 1, 570. Ref. Wasser u. Abwasser 1916, 10, 125.

⁴ VON WEIMARN: Vorschlag zur Wiedergabe der Resultate der chemischen Analyse von natürlichen Wässern. Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 1914, 46, 752—753. Bespr. C. 1914, 1, 913. Ref. Wasser u. Abwasser 1916, 10, 125.

⁵ ZINK u. HOLLANDT: Beiträge zur Wasseranalyse. Bestimmung des Magnesiumchlorids. Zeitschr. angew. Chem. 1924, 37, 674.

Nach GRÜNHUT¹ ist jegliche irgendwie geartete Berechnung von Salzen zu unterlassen, da sie unwissenschaftlich ist und überdies irreführend wirkt.

ZINK und HOLLANDT² wollen die Ionen zu undissoziierten Salzen vereinigen, wie sie sich aus dem Gleichgewicht ergeben würden. Sie nehmen z. B. in einem bestimmten Wasser an, daß die Millivalwerte (mg Äquivalente) von Mg^{++} , Ca^{++} und Na^+ im Verhältnis von 3,347 zu 4,075 zu 6,879 stehen. Nach diesem Verhältnis teilen sie die Anionen, z. B. HCO_3^- , SO_4^{--} und Cl^- , auf die Kationen auf. Auch diese Berechnung ist naturgemäß willkürlich. Jedes Wasser, das z. B. Na- und Hydrocarbonationen enthält, müßte nach dieser Verhältnisberechnung stets etwas Natriumbicarbonat enthalten, was wohl nicht immer zutreffend ist.

Da jede Salztabelle unbedingt Willkürlichkeiten enthalten muß, so kommen zu ihrer Aufstellung namentlich Zweckmäßigkeitsgründe in Betracht. Nach den Vorschlägen des Deutschen Bäderbuches ist J^- , F^- und HS^- auf Natriumsalz zu berechnen, Ammonium stets als Chlorid. Wenn Fe^{+++} vorkommt, wird es als Sulfat $Fe_2(SO_4)_3$ in Rechnung gestellt. Ist Al^{+++} zugegen, so wird es zunächst als Phosphat gebunden gedacht, und zwar je nach Maßgabe des vorhandenen Phosphations — HPO_4^{--} oder $H_2PO_4^-$ — als $Al_2(HPO_4)_3$ oder als $Al(H_2PO_4)_3$. Reichen die Phosphationen hierzu nicht aus, so wird der Rest des Al^{+++} als Sulfat $Al_2(SO_4)_3$ verrechnet. Bleiben jedoch noch Phosphationen übrig bzw. ist Al^{+++} gar nicht vorhanden, so wird der Rest (bzw. die ganze Menge), ebenso wie die Arsenationen, an Ca^{++} gebunden zu $CaHPO_4$ bzw. $Ca(H_2PO_4)_2$ und $CaHAsO_4$ bzw. $Ca(H_2AsO_4)_2$.

Nachdem man alle diese Berechnungen, soweit sie im gegebenen Falle in Betracht kommen, im voraus erledigt hat, kombiniert man die noch nicht versorgten Ionen bzw. die noch verfügbaren Reste der teilweise vergebenen nach folgender einheitlicher Reihenfolge zu Salzen:

NO_3^-	K^+
Cl^-	Na^+
SO_4^{--}	Ca^{++}
HCO_3^-	Mg^{++}

Bei Gegenwart von Carbonat- und Hydroxylion sind außerhalb dieser Reihenfolge Fe^{++} und Mn^{++} sowie sonstige Schwermetallionen im voraus an HCO_3^- zu binden.

m-Kieselsäure und gelöste Gase werden unverändert aus der Ionentafel in die Salztafel übertragen. Die Salztafel ist so zu ordnen, daß alle Salze des gleichen Kations aufeinanderfolgen.

Nach dieser Berechnungsart wird Magnesiumsulfat nur dann gefunden, wenn besonders viele Mg-Ionen neben vielen SO_4^{--} -Ionen vorhanden sind und $Ca(HCO_3)_2$ in größeren Mengen nur dann, wenn der Gehalt an HCO_3^- -Ionen den Mg-Ionengehalt wesentlich übersteigt.

Zu beachten ist, daß die Löslichkeit z. B. von Calciumcarbonat und von Calciumsulfat durch andere Ionen sehr erhöht wird³. Es kann also tatsächlich unter Umständen mehr Calciumsulfat gelöst im Wasser enthalten sein, als der Löslichkeit im reinen Wasser entspricht.

E. Anhang.

I. Untersuchung des Schlammes (insbesondere des Klärschlammes).

Die Untersuchung des in einer Kläranlage anfallenden Schlammes ist wegen der Eigenart des Materials umständlicher als die des Wassers. Die Untersuchung soll sich beschränken auf das in dem betreffenden Fall Wichtige. Es ist unter anderem die Beschaffenheit und die Zusammensetzung des Klärschlammes in den verschiedenen Behandlungsstadien, z. B. im frischen Zustand, nach den einzelnen Ausfallzeiten, im entwässerten sowie im ausgefaulten Zustand usw., festzustellen. Die Untersuchung ergibt dann, ob das Behandlungsverfahren

¹ Siehe Fußnote 5, S. 165.

² ZINK u. HOLLANDT: Beiträge zur Wasseranalyse. Berechnung der Salze. Zeitschr. angew. Chem. 1925, 38, 445.

³ a) KIONKA: Untersuchung und Wertbestimmung von Mineralwässern in ABDERHALTEN Handb. d. biolog. Arbeitsmethoden Abt. IV, Teil 8, S. 2039. Berlin: Urban & Schwarzenberg 1928. — b) PLA: Kohlensäure und Kalk. Stuttgart: E. Schweizerbart 1933. — c) HEINSEN: Über den Einfluß von Bodenverschmutzungen auf die Carbonathärte des Grundwassers. Inaug.-Dissertation Braunschweig 1934.

den erwünschten Erfolg hat und ob irgendwelche, den örtlichen Verhältnissen entsprechende Verbesserungen angebracht erscheinen. Besonders wichtig ist neben der grobsinnlichen Beschaffenheit (Aussehen, Geruch), der eventuellen mikroskopischen Untersuchung und der Schnelligkeit des Absetzens, die Feststellung des Gehaltes an Wasser, namentlich des schlammeigenen Wassers. Außerdem ist die Kenntnis der Zusammensetzung der Trockensubstanz in mineralische und organische Stoffe sowie zur Beurteilung des Faulungsgrades, das Verhältnis der mineralischen zu den organischen Stoffen notwendig.

Ein gutes Bild für die Beschaffenheit des Schlammes gibt die Gasproduktion je Gramm organischer Trockensubstanz sowie die direkte Bestimmung des Caloriengehaltes. Für die Beurteilung der wasserbindenden Eigenschaften, aber auch für eventuelle technische Verwertung, kommt der Fettgehalt in Betracht. Da die stinkende Zersetzung nur auf Schwefelverbindungen zurückzuführen ist, ist die Kenntnis des Schwefelgehaltes von Interesse, während der pH -Wert allgemein über die Natur des Abwassers und das einzuschlagende Verfahren Aufschluß gibt. Cellulose ist für die landwirtschaftliche Verwertung nutzlos. Hierfür kommt in der Hauptsache die Bestimmung des Stickstoffes, des Kalis und der Phosphorsäure in Frage. Aber auch die Humussubstanz ist neben den dungwertigen Stoffen infolge ihrer bodenverbessernden Eigenschaften von Bedeutung¹.

Der Schlamm aus gewerblichen Abwässern ist auf die hauptsächlich in Betracht kommenden Stoffe zu prüfen. Ganz besonders ist auf die Möglichkeit der Rückgewinnung wertvoller Substanzen, z. B. Fett, Kupfer usw., zu achten.

Werden häusliche oder gewerbliche, noch mit Sink- und Schwebestoffen behaftete Abwässer in Vorfluter geleitet, so kann sich je nach der Absetzgeschwindigkeit Faulschlamm bilden. Auch beim Vermischen von kolloidhaltigem Abwasser mit Flußwasser sowie beim Einleiten alkalischer Wässer, metallhaltiger Wässer (besonders Eisen), teer- oder fetthaltiger Abwässer können Ausscheidungen erfolgen. Normaler Flußschlamm kann auch beim Einleiten von Nebenflüssen zur Ablagerung kommen. Von besonderer Bedeutung sind die Schlammablagerungen auf der Fluß- oder Seensohle².

Neben den auf S. 12 für die Schlammmentnahme angegebenen Apparaten kommen für solche Fälle Schlammbohrer oder Schlammstecher in Betracht, da mit ihnen sowohl ein Profilstich ausgeführt als auch die Höhe der Schlamm-schicht festgestellt werden kann.

Die im Magdeburger Flußwasseruntersuchungsamt benutzten Bohrer bestehen aus je sechs oder mehr einzelnen Rohren von 40 mm Durchmesser, die durch einen Bajonettverschluß miteinander verbunden werden. Das unterste Rohr hat, um stark bohren zu können, eine Stahlkrone und das oberste Rohr einen verstärkten Metallmantel mit einem Loch, durch das zur besseren Handhabung ein Metallstab gesteckt wird³.

NIPKOW benutzt eine starke Glasröhre, die senkrecht durch Beschwerung in den Seeboden eingestochen wird. Durch ein oben an der Röhre aufgeschliffenes Ventil wird der enthaltene Sedimentpfropfen beim Rückzug des Rohres am Herausgleiten verhindert. Man läßt den Sedimentzylinder dann sorgfältig aus der Röhre gleiten, schneidet ihn der Länge nach an und breitet das Material seitlich aus. Es sind dann gegenseitig deutlich abgesetzte Schichten, Jahresschichten mit andersartigen Zwischenlagen zu erkennen. Die oberste Schicht ist meist typischer Faulschlamm.

¹ Vgl. Vom Wasser 1931, 5, 267: Wie untersucht man Abwasserkläranlagen?

² STREETER: Natural stream purification as applied to practical measures of stream pollution control. (Die natürliche Selbstreinigung in ihrer Anwendung von Maßnahmen zur Beseitigung der Flußverunreinigungen.) Sewage Works Journ. 1938, 10, 747—753. Ref. Wasser u. Abwasser 1938, 36, 348.

³ Hersteller Fa. Otto, Werkstatt für Feinmechanik, Hildesheim.

⁴ NIPKOW: Mitteilungen über Untersuchungen des Schlammabsatzes im Zürichsee. Zeitschr. Hydrologie, Aarau 1920 u. 1928.

Ein einzelner, bei großer Seetiefe entnommener Schlammzylinder mit Geschick durchmikroskopiert entwickelt nach MINDER¹ einen regelrechten historischen Abriß über die Eutrophierungsgeschichte eines Sees.

Außer der primären Verschlämzung, die durch Absinken von Schwebestoffen zustande kommt, besteht eine sekundäre, durch Absterben der durch die Verunreinigungen hervorgerufenen Flora und Fauna. Die im ganzen Jahr zugeleiteten städtischen und gewerblichen Abwässer tragen im Winter zur Pilz- und im Sommer zur Schlammzubildung bei. Bei mangelhafter Klärung vermögen sie auch im Sommer Pilz- und Schlammzubildung hervorzurufen. Über die Beziehungen nährstoffhaltiger Abwässer zur Verkräutung und mit ihr zur Verlandung von Vorflutern gibt unter anderem HERBERT BEGER² Auskunft. Den Einfluß der Verkräutung auf den Selbstreinigungsvorgang eines Flusses schildert LIEBMANN³.

HÖLL⁴ bezeichnet als Schlick Ablagerungen anorganischer Natur und als Schlamm mehr oder weniger feinen amorphen Detritus. Der natürliche Belebtschlamm ist eine Abart des Ufer- oder Litoralschlammes. HÖLL⁴ unterscheidet hier von ferner den Uferschlamm, Grundschlamm, Tiefenschlamm und Faulschlamm. Der Belebtschlamm ist in chemischer und physikalischer Hinsicht mit dem aktivierten Schlamm (künstlicher Belebtschlamm), der in den Abwasserkläranlagen erzeugt wird, vergleichbar. Eine andere Schlammteilerung gibt SCHIEMENZ⁵.

Die Zersetzungs Vorgänge im Litoralschlamm sind nach VON GONZENBACH⁶ aërob-anaërob gemischt. Das Verhalten des Stickstoffes und des Schwefels deutet auf einen weitgehenden aëroben Abbau der Plasmastoffe der Organismenleichen. Für einen Rest an Sauerstoff sprechen auch die Schlammwürmer. Cellulose und Huminstoffe sind widerstandsfähiger und verursachen den Überschuß an Glühverlust gegenüber dem Tiefenschlamm. Der Tiefenschlamm hat ein starkes Reduktionsvermögen (hoher biochemischer Sauerstoffbedarf). Der Gehalt an Gesamtschwefel und Sulfidschwefel ist hierin 8—9mal größer als im Litoralschlamm, wo durch Oxydation des Schwefels meist Sulfat in Lösung geht. Der Gesamtstickstoffgehalt ist im Tiefenschlamm häufig doppelt so groß wie im Litoralschlamm. Nur der geringste Teil des Eiweißstickstoffes ist bis zu Ammoniak und Aminosäure abgebaut. Nitrat ist kaum vorhanden im Gegensatz zum Litoralschlamm, in dem es sich als Oxydationsendprodukt neben Ammoniak und Aminosäuren befindet. Entsprechend den anaëroben Verhältnissen der Tiefe ist die Konzentration an organischem Kohlenstoff größer als im Litoralschlamm.

BREEST⁷, BANDT⁸, SCHULZE-FORSTER⁹ und OHLE¹⁰ berichten über die

¹ MINDER: Der Zürichsee als Eutrophierungsphänomen. Geologie der Meere und Binnengewässer, Bd. 2, S. 284. Berlin: Gebr. Borntraeger 1938.

² BEGER: Die Beziehungen nährstoffhaltiger Abwässer zur Verkräutung von Vorflutern. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1933, 9, 297.

³ LIEBMANN: Über den Einfluß der Verkräutung auf den Selbstreinigungsvorgang in der Saale unterhalb von Hof. Vom Wasser 1939, 14.

⁴ HÖLL: Über Schlammablagierungen, insbesondere über das Vorkommen von Belebtschlamm und seine Eigenschaften. Zentralbl. Bakter., II. Abt. 1930, 81, 198.

⁵ SCHIEMENZ: Fischerei-Ztg. 1936, 39, 721. — Vgl. auch STERP: Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. VIII/1, S. 24. Berlin: Julius Springer 1939.

⁶ VON GONZENBACH: Wissenschaftliche Erforschung des Zürichsees, Zürich 1929—1933. Selbstverlag der Wasserversorgung der Stadt Zürich 1936.

⁷ BREEST: Über die Beziehungen zwischen Teichwasser, Teichschlamm und Untergrund. Arch. Hydrobiol. 1924, 15.

⁸ BANDT: Untersuchungen über die chemischen Wechselwirkungen zwischen Bodenschlamm und Wasser. Gesundh.-Ing. 1933, 56, 150.

⁹ SCHULZE-FORSTER: Ablagerung zersetzlichen Schlammes in gestauten Gewässern. Gesundh.-Ing. 1937, 60, 207.

¹⁰ OHLE: Die Bedeutung der Austauschvorgänge zwischen Schlamm und Wasser für den Stoffkreislauf der Gewässer. Vom Wasser 1938, 13, 87.

Wechselwirkung zwischen Wasser und Schlamm, die in erster Linie durch das Gleichgewicht zwischen Oxydation und Reduktion reguliert werden.

Die Grenzschicht zwischen Boden und Wasser oder, anders ausgedrückt, das bodennahe Wasser, ist nach OHLE¹ von ausschlaggebender Bedeutung für den Phosphorhaushalt, ja den gesamten Stoffhaushalt eines Gewässers.

In der bodennahen Wasserschicht herrschen der für die Adsorptionen wesentliche Feinstdetritus sowie Kolloidsole und -gele vor und vermitteln den Stoffaustausch zwischen Wasser und Schlamm. Hierbei üben die Bakterien eine bedeutsame Mitwirkung aus².

VON GONZENBACH³ vertritt die Ansicht, daß meist eine negativ-hygienische Bedeutung dem Tiefschlamm nicht zukommt, da er unter normalen Verhältnissen nicht aufgewirbelt wird, außer bei Schlammrutschungen an steilen Böschungen.

Von Schlammproben, die unter Wasser entnommen wurden, gießt man vorsichtig das Wasser ab, ohne feine Teilchen, die eventuell mitberücksichtigt werden müssen, fortzuschlämmen. Dann gibt man den Schlamm durch ein 5 mm weites Sieb, um grobe Stoffe, wie Steine, ganze Blätter, Holz usw. zu beseitigen. Über die beseitigten Stücke sind Notizen zu machen, ebenso ob tierische Organismen (Würmer, Zuckmückenlarven usw.) im Schlamm enthalten sind. Ferner ist sofort auf das Aussehen und den Geruch sowie Schwefelwasserstoff (s. dort) zu prüfen.

Zum Versand der Schlammproben verwendet man weithalsige Glasstopfenflaschen oder Steintöpfe, die mit durch Pergamentpapier geschützte Stopfen geschlossen und tunlichst in Eis verpackt werden. Es ist zu beachten, daß die Flaschen möglichst luftfrei mit dem Schlamm gefüllt werden, um eine Oxydation zu vermeiden. Wegen der leichten Zersetzlichkeit ist die Untersuchung bald zu beginnen. Als Konservierungsmittel kommt fast nur das beim Abwasser gebräuchliche Formalin in Betracht (vgl. S. 17).

Natriumbenzoat, Schwefelsäure und Atznatron, die auch von MEINCK¹ angegeben werden, kommen dagegen nur bei einigen Bestimmungen in Frage, da sie sonst die Untersuchung erschweren.

Außerdem führt man zwei Sonderprobeentnahmen aus. Für die Untersuchung auf Phenole, z. B. bei Faulschlamm aus Gewässern, gibt man in eine Pulverflasche zu 100 g Schlamm bei der Entnahme 5 Tabletten Natriumhydroxyd (Merck) und mischt gut durch. Für die Untersuchung auf Schwefelgehalt gilt das gleiche, jedoch nimmt man 200 g Schlamm und 10 Natriumhydroxyd-tabletten unter Bezeichnung der so vorbereiteten Proben.

MEINCK⁴ gibt folgende Beispiele für Untersuchungen von Klärschlamm an:

a) Einfache Untersuchungen: Äußere Beschaffenheit, Reaktion (pH-Wert), Entwässerungsfähigkeit und Fäulnisfähigkeit. — Erforderliche Menge 2 kg.

b) Umfangreiche Untersuchungen: Wie unter a), außerdem Trockenrückstand, Glühverlust und Gesamtstickstoff. — Erforderliche Menge 3 kg.

c) Untersuchung für landwirtschaftliche Zwecke: Ammoniak, Kali, Gesamtphosphorsäure, Trockenrückstand, Glühverlust und Gesamtstickstoff. — Erforderliche Menge 2 kg.

WASER und BLÖCHLIGER⁵ untersuchten die Grundschlammproben aus dem Zürichsee auf: 1. Struktur (homogen oder nichthomogen), Farbe, Geruch, Konsistenz, 2. Bestimmung

¹ OHLE: Eine Selbstauflösevorrichtung zur Entnahme von bodennahen Wasserproben in Seen. Arch. Hydrobiol. 1932, 23, 690.

² WUNDER, UTERMÖHL u. OHLE: Untersuchungen über die Wirkung von Superphosphat bei der Düngung großer Karpenteiche. Zeitschr. Fischerei 1935, 38, 601.

³ Siehe Fußnote 6, S. 170.

⁴ MEINCK: Die Schlammuntersuchung. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Luft-hygiene 1934, 10, 128.

⁵ WASER u. BLÖCHLIGER: Untersuchung des Zürichsees 1936—1938. Zürich: Buchdruckerei Stäfa A.G. 1939.

Überblick über die Zusammen-

Art bzw. Zustand des Klärschlammes	Zeitraum der Probe- entnahme	Anzahl der Proben	Temper- atur	pH-Wert	Wasser- gehalt
			Grad		
Frisch angefallen	1932/33	20	15,0	6,8	94,0
Unbeheizte Behälter	April/Nov. 1932	25	14,2	7,4	89,7
Beheizte Behälter	Juni/Nov. 1932	20	24,0	7,6	88,5
Entwässert stichfest	1932/33	3	—	7,6	68,8
Schwimmschlamm aus Faul- behältern	April/Sept. 1932	24	—	7,5	86,6

der Organismen, 3. Wassergehalt (Haftwasser), 4. Trockenrückstand, 5. Glühverlust, 6. Reaktion, pH-Wert, 7. Sulfid, 8. Fäulnisfähigkeit, 9. Gasproduktion, 10. Eisen.

Die Angabe der Befunde wird mit Ausnahme des Wassergehaltes meist in Prozenten der Trockensubstanz (bei 100° C) angegeben.

Bei Gutachten, die nicht nur für den Gebrauch von Fachleuten bestimmt sind, ist es oft notwendig, die Stoffe nicht nur auf die Trockensubstanz, sondern auch auf den wasserhaltigen Schlamm zu beziehen, um falsche Vorstellungen für eine eventuelle Schlammverwertung zu verhüten¹.

Bei sehr kleinen Mengen und in besonderen Fällen, z. B. wenn man sich über die Giftwirkung von Phenolen und anderen giftigen Substanzen im Schlamm ein Bild machen will, ist die Angabe in Milligramm je Kilogramm zweckmäßiger.

Die Grenzwerte für die Schädigungen des Belebtschlammes liegen nach HEIDUSCHKA und GÖBEL² für SO₂ bei 840 mg/Liter, für Na₂S bei 1250 mg/Liter, für CuSO₄ bei 37,6 mg je Liter und für Cl bei 19 mg/Liter. Näheres hierüber bringt SIERP³.

Der belebte Schlamm läßt sich an manche bactericide Stoffe gewöhnen.

Grobsinnliche Prüfung.

Die grobsinnliche Prüfung ist möglichst bereits bei der Entnahme durchzuführen und im Protokoll zu vermerken.

a) Farbe. Enthält der Schlamm Eisensulfid, so hat er eine schwärzliche Farbe, wenn sie nicht durch Kohleteilchen usw. hervorgerufen wurde.

Sulfidbildung deutet auf eine faulige Zersetzung und ist für einen Klärschlamm normal, während eine helle Farbe ein Anzeichen für eine anormale saure Gärung sein würde.

Der Schlamm kann außerdem durch tonige Stoffe braun gefärbt oder teerig sein.

b) Geruch. Ein Durchschütteln und eventuell gelindes Erwärmen ist für die Geruchsprüfung oft angebracht (vgl. S. 20).

Teer würde sich durch einen ausgeprägten Teergeruch bemerkbar machen, während ein schwach teerartiger Geruch charakteristisch für einen normalen Faulschlamm ist. Ein typisch übler Geruch deutet auf irgendeine unerwünschte Zersetzung. Unter Umständen kann der Geruch auch auf irgendeine gewerbliche Verunreinigung hindeuten.

c) Konsistenz. Der Schlamm kann dünnflüssig oder zäh sein und alle möglichen Reste, z. B. Pilzfragmente, erkennbar werden lassen. Beim Durchsieben kann man die Bestandteile oft genauer erkennen. Ein Sieb von 1 mm Maschenweite wird oberflächlich im Wasser hin- und herbewegt, wodurch die feinen

¹ Siehe Fußnote 1, S. 169.

² HEIDUSCHKA u. GÖBEL: Untersuchungen über die Beeinflussung von Belebtschlamm durch die in industriellen Abwässern vorkommenden Bestandteile. Chem.-Ztg. 1932, 56, 589.

³ SIERP: Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. VIII/1, S. 448. Berlin: Julius Springer 1939.

setzung von Klärschlammarten¹.

Drainierfähiges Wasser	Nicht-drainierfähiges Wasser	Trockenmasse	Im drainierten Schlamm		In der Trockenmasse				Organische Substanzen, bezogen auf sandfreie Trockenmasse
			Haft-H ₂ O	Trockenmasse	Mineralische Stoffe insgesamt	Sand und Ton	Organische Stoffe	Rohfett (Ätherextrakt)	
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
58,5	35,5	6,0	85,5	14,5	37,7	18,3	62,3	—	76,2
49,8	39,9	10,3	79,4	20,6	52,6	32,1	47,4	5,0	69,8
46,8	41,7	11,5	78,4	21,6	60,3	38,4	39,7	2,5	64,4
—	68,8	31,2	—	31,2	56,5	35,2	43,5	4,6	67,2
26,0	60,6	13,4	82,0	18,0	36,9	17,9	63,1	13,1	72,6

Teilchen durch das Wasser abgeschwemmt werden und die größeren im Sieb zurückbleiben.

In faulem Schlamm finden sich Larven verschiedener Insektenarten, Zuckmückenlarven und Würmer, im weniger faulen Schlamm Asseln sowie Flohkrebse und im Schlamm aus häuslichen Abwässern Fruchtkerne, Kaffeesatz, Kartoffelschalen, Streichhölzer usw.

Mikroskopische Untersuchung.

Die mikroskopische Untersuchung gibt namentlich bei einer gewissen Übung ein Bild über den Zustand und die Zusammensetzung des Schlammes. Pflanzliche und tierische Fragmente deuten auf seine Herkunft. In einem in voller Fäulnis befindlichen Schlamm sind andere Organismen als in einem bereits ausfallenden. Nach AGERSBERG und HATFIELD² ist die Flora und Fauna der Faulräume einfach zusammengesetzt. Der Schlamm in der Vorbelüftung besteht vorwiegend aus Zoogloea und Sphaerotilus. Zunehmende Belüftung begünstigt die Bildung von kleinen Flagellaten und Ciliaten.

Betreffs der Beschaffenheit des belebten Schlammes ist ARDERN³ der Ansicht, daß in einem schlechten, belebten Schlamm besonders Flagellaten und Amöben vorkommen, dagegen verhältnismäßig wenig Ciliaten. Der befriedigende Schlamm enthält wenig Flagellaten und Amöben, dagegen schon vorwiegend Ciliaten. Schlamm in guter Verfassung weist sehr wenig Flagellaten und Amöben auf, während Ciliaten vorherrschen. Eingehend hierüber referiert SIERP⁴.

Durch die Gegenwart von 8 mg/Liter Dextrose wird z. B. das Wachstum von Sphaerotilus stark begünstigt. Siehe ferner S. 247.

Die Flora und Fauna der Tropfkörper besteht vorwiegend aus Protozoen der mesosaprogenen Zone.

Nach BÖTTCHER⁵ entstehen bei Unterbelüftung Organismen von β -meso- bis polysaprogenen Charakters, wozu ein Aufblähen des Schlammes durch Fadenpilze kommt. Bei Überbelüftung sind Organismen oligosaprogenen Charakters und ein Aufblähen des Schlammes durch Protozoenentwicklung zu beobachten.

Spezifisches Gewicht.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes ist nur unter Umständen von Interesse. Man wägt eine Weithalsflasche von 50—100 ccm Inhalt zunächst leer, dann mit destilliertem

¹ Nach MERKEL: Untersuchungsergebnisse im Betrieb der städtischen Abwasserkläranlagen Nürnberg-Nord. Vom Wasser 1933, 7, 221.

² AGERSBERG u. HATFIELD: The biology of a sewage treatment plant. (Die Biologie einer Abwasserkläranlage.) Sewage Works Journ. 1929, No 1, 411. Ref. Wasser u. Abwasser 1930, 27, 283.

³ ARDERN u. LOCKETT: Laboratory tests for ascertaining the conditions of actividad sludge. (Laboratoriumsuntersuchungen zur Feststellung der Beschaffenheit des Belebtschlammes.) The Surveyor 1936, Nr. 2305, 475—476. Ref. Wasser u. Abwasser 1936, 34, 180.

⁴ SIERP: Häusliche und städtische Abwässer. Untersuchung des Schlammes. Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. VIII/1, 442. Berlin: Julius Springer 1939.

⁵ BÖTTCHER: Erfahrungen mit der Wiederbelüftung des Belebtschlammes auf dem Groß-Klärwerk Berlin-Stahnsdorf. Gesundh.-Ing. 1936, 59, 67.

Wasser und schließlich mit Schlamm gefüllt. Das Gewicht des Schlammes dividiert durch das Gewicht des destillierten Wassers ergibt das Spez. Gewicht.

Absetzgeschwindigkeit.

VIEHL¹ läßt Wasser-Schlammgemische aus dem Belüftungsbecken einer Belebtschlamm-anlage in 1,2 cm weiten und 44 cm langen Glasröhren absitzen. Der Schlamm sedimentierte in den engen Röhren um so schneller, je mehr das Rohr geneigt war, bis er bei einem Winkel von 45° begann, auf der Schräglfläche hängen zu bleiben. Bei diesem Neigungswinkel war die Sedimentation nach 20 Minuten beendet, während bei schwerem Schlamm (von der mechanischen Vorreinigung) der Absetzvorgang bereits nach 7 Minuten annähernd beendet war.

Nach JAKUSCHOFF² kann durch die photoelektrische Methode zur Bestimmung der Schwebestoffführung und zur Untersuchung der Schlammproben bei genügender Genauigkeit eine wesentliche Vereinfachung erreicht werden. Siehe ferner S. 26.

Die schlechten Eigenschaften des Schlammes lassen sich nach ARDERN und LOCKETT³ bei der Überwachung von Anlagen durch die Untersuchung der Absetzfähigkeit feststellen. Es ist aber zu beobachten, daß sich auch ein ausgesprochen schlechter und fauliger Schlamm oft rasch absetzt. Dieser macht sich aber schon durch seinen stinkenden Geruch bemerkbar.

Wassergehalt und Trockensubstanz.

Nach MOHLMANN⁴ beträgt der Wassergehalt des Belebtschlammes 98,5—99%, des frischen Schlammes der Vorklärung 95% und des ausgefaulten Schlammes der Vorklärung 88—90%.

a) Gesamtwassergehalt. Während TILLMANS⁵ für die Bestimmung des Gesamtwassergehaltes die Trocknungstemperatur von 105° C und 5—10 g des gut durchmischten Schlammes verwendet, nehmen SPLITTGERBER und NOLTE⁶ die gleiche Temperatur, aber 25—100 g des feuchten Schlammes, und JORDAN⁷ 100 g bei einer Trocknungstemperatur von 100° C. Die Trocknungszeit bis zur Gewichtskonstanz dauert bei allen dreien 4—6 Stunden.

Hierzu ist zu bemerken, daß beim Eindampfen die im Schlammwasser gelöste Kohlensäure, ferner die aus Bicarbonaten und aus Ammoniumcarbonat abspaltbare Kohlensäure entweicht. Außerdem entweichen auch Ammoniumverbindungen und Schwefelwasserstoffe. Bei einer Trocknung über 100° C ist ferner mit einer Verschmelzung von einigen organischen Stoffen zu rechnen, so daß dadurch der Fehler durch Gewichtsverlust noch größer wird.

In eine gewogene Quarz- oder Porzellanschale gibt man 50 g Feuchtschlamm, verdünnt mit etwas Wasser, trocknet zunächst auf dem Wasserbad und dann im Wasserdampftrockenschrank bis zur möglichsten Gewichtskonstanz und erhält so die Trockensubstanz des Schlammes. Nach dem Erkalten wägt man und stellt nochmals in den Trockenschrank. Wenn keine Gewichtskonstanz erreicht wird, so wiederholt man das Trocknen in Abständen von je 1/2 Stunde so lange, bis in den gleichen Trockenzeiten der Schlamm gleichviel an Gewicht verliert. Die Differenz aus der angewandten Schlammmenge und dem Trockenrückstand = Wassergehalt.

Da im Innern des Schlammes noch häufig etwas Feuchtigkeit zurückbleibt, kann man auch ein mit Schlamm und Xylol (das mit Wasser gesättigt ist) gefülltes Kölbchen mit einem Kühleraufsatz verbinden und das Xylol mit den Wasserdämpfen überdestillieren. Der Wassergehalt des Schlammes kann dann in einem Meßröhrchen abgelesen werden⁸.

¹ VIEHL: Die Absetzgeschwindigkeit des Klärschlammes. *Gesundh.-Ing.* 1932, 55, 294.

² JAKUSCHOFF: Photoelektrische Methode zur Untersuchung der Schwebestoffführung in Wasserläufen. *Wasserkr. u. Wasserwirtsch.* 1932, 27, 152.

³ Siehe Fußnote 3, S. 173.

⁴ MOHLMANN: Vgl. IMHOFF: Übersicht über die Abwasserreinigung in den Vereinigten Staaten. *Gesundh.-Ing.* 1935, 58, 267.

⁵ TILLMANS: Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser. S. 202. Halle a. Saale: Wilhelm Knapp 1932.

⁶ SPLITTGERBER u. NOLTE: Untersuchung des Wassers. In *ABDERHALDENs Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden*, Abt. IV, Teil 15. Berlin: Urban & Schwarzenberg 1931.

⁷ JORDAN: *Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene* 1934, 10, 141.

⁸ Die Bestimmung des Wassergehaltes im Klärschlamm. *Gesundh.-Ing.* 1933, 56, 417.

b) Drainierfähiges Wasser. Ein Abwasserschlamme enthält kolloide Stoffe, die Wasser adsorbieren. Das Kolloid-Wassergleichgewicht kann durch Zugabe von Elektrolyten, Änderung des p_H -Wertes oder durch Altwerdenlassen gestört werden. Man kann die wasserzurückhaltenden Eigenschaften von dem in kurzer oder langer Zeit ausgefaulten Schlamm dadurch zum Ausdruck bringen, daß man die Schlammproben durch verschiedene lange Zeiten einem gleichen Druck aussetzt¹. Bei gleichem Druck hält der jüngere Schlamm das Wasser zäher fest (Haftwasser s. unten).

Wird Schlamm auf ein vorher angefeuchtetes Papierfilter gebracht, so läuft das nicht schlammige Wasser ab. JORDAN² nimmt ein Faltenfilter von 24 cm Durchmesser und 200 ccm gut durchgerührten Schlamm. Die nach 1 Stunde abgelaufene Wassermenge auf 1 Liter umgerechnet ergibt das drainierfähige Wasser in Kubikzentimeter je Stunde.

Für viele Fälle der Praxis ist es angebracht, den Wassergehalt nach 7stündiger Drainierung zu bestimmen.

Die Drainierfähigkeit eines ausgefaulten Schlammes steht nach PEARSON und BUSWELL³ im umgekehrten Verhältnis zu seiner Reife und kann zu deren Beurteilung herangezogen werden. Nach ARDEN und LOCKETT⁴ birgt diese Untersuchung aber etwas Unsicheres, da Fett Wasser zurückhält. Ein Schlamm, der wenig Fett enthält und schwer zu entwässern ist, ist schlecht. Schlecht drainierbarer Belebtschlamm zeigt nach WELDERT⁵ Blähschlammigenschaften.

c) Schlammige Wasser (Haftwasser). Nach Entfernung des drainierfähigen Wassers führt man die Bestimmung wie beim Gesamtwassergehalt angegeben aus.

Entwässertes, ausgefaultes Schlamm eignet sich nach RUMSEY⁶ als Brennstoff, da bei einem Wassergehalt von 30% ein gutes Feuer aufrechterhalten werden konnte.

Der Gehalt an schlammigenem Wasser läßt Rückschlüsse auf den Gehalt eines Schlammes an hochmolekularen, kolloiden Stoffen zu.

WASER, HUSMANN und BLÖCHLIGER⁷ ziehen daher die Bestimmung des prozentualen Gehaltes an schlammigenem Wasser für ihre Untersuchungen mit hinzu. Ebenso berücksichtigen WASER und BLÖCHLIGER⁸ das schlammige Wasser für ihre umfangreichen Untersuchungen im Zürichsee.

Bestimmung des Glührückstandes.

Man verwendet zur Veraschung PILZ-Brenner⁹. Sobald die Substanz beim Erhitzen verkohlt ist, zieht man die Kohle mit Wasser aus, filtriert durch ein Filter mit bekanntem Aschengehalt, gibt das Filter und die ungelöste Kohle in die Schale zurück, trocknet auf dem Wasserbade ein und glüht, bis die Kohle verascht ist. Die aus der Kohle ausgelaugte Flüssigkeit gibt man wieder zu, durchfeuchtet mit Ammoniumcarbonat, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne ein, glüht schwach und wägt. Gewichtsverlust = Glühverlust, der als organische Substanz anzusprechen ist (vgl. S. 28 und 30).

¹ ALTHAUSEN u. BUSWELL: Bound-water changes during sludge digestion. (Gebundenes Wasser und Veränderung während der Schlammfäulung.) Sewage Works Journ. 1932, 4, 28. Ref. Wasser u. Abwasser 1932, 30, 28.

² JORDAN: Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1934, 10, 139.

³ PEARSON u. BUSWELL: "Sludge ripeness studies" (Untersuchungen über die Reife von Schlamm). Analytical Edition of Industr. and Engin. Chem. 1931, 3, 359. Ref. Wasser- u. Abwasser 1932, 29, 188. ⁴ Siehe Fußnote 3, S. 173.

⁵ WELDERT: Einiges über das biologische Schlammverfahren. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1926, 2, 101.

⁶ RUMSEY: The utilization of byproducts of sewage disposal. (Die Nutzbarmachung von Nebenerzeugnissen bei Kläranlagen.) Water Works and Sewerage 1933, 24. Ref. Wasser u. Abwasser 1933, 31, 280.

⁷ WASER, HUSMANN u. BLÖCHLIGER: Untersuchungen an der Limmat. Vom Wasser 1937, 12, 181. ⁸ Siehe Fußnote 5, S. 171.

⁹ Vgl. BÖMER u. WINDHAUSEN: Mineralstoffe. Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/2, S. 1029. Berlin: Julius Springer 1935.

Für Reihenuntersuchungen empfiehlt sich die Verwendung von Veraschungsöfen¹ (vgl. S. 30).

Mineralisationsgrad.

Rechnet man das Verhältnis mineralische Stoffe (Glührückstand) zu organischen Stoffen (Glühverlust) wie 1 : x aus, so sind in einem ausgefaulten Klärschlamm die organischen Stoffe meist nicht höher als die mineralischen, im Gegenteil überwiegen oft die mineralischen. Den Ausfauleffekt rechnet man aus der Gegenüberstellung der Zahlen für den eingebrachten Frischschlamm und den ausgefaulten Schlamm aus, z. B. Frischschlamm (mineralische Stoffe: organische Stoffe) 1 : 2,21 und ausgefaulter Schlamm 1 : 0,68, so beträgt die durch den Faulvorgang bewirkte Mineralisation $2,21/0,68 = 3,25$ (= Mineralisationsfaktor). Je größer der Mineralisationsfaktor als 1 ist, desto besser ist der Schlamm ausgefault².

p_H-Wert.

Die Bestimmung zeigt an, ob ein für einen normalen Faulungsprozeß günstiger p_H-Bereich und ob eine Beeinflussung durch gewerbliche Abscheidungen vorliegt.

a) Bestimmung im Schlammwasser. Man nimmt das aus dem Schlamm austretende Wasser und prüft mit dem Universalindicator Merck (vgl. S. 37) oder mit einem anderen Universalindicator.

b) Bestimmung im Schlamm direkt. α) Colorimetrisch. Die Bestimmung erfolgt mit Indicatorpapieren (vgl. S. 38) oder mit dem Foliencolorimeter³ nach WULFF⁴. Die Folie wird in den Schlamm gelegt und nach dem Abwischen mit Vergleichsfolien der p_H-Wert festgestellt.

β) Elektrometrisch. Man kann den p_H-Wert auch potentiometrisch bestimmen (vgl. S. 38).

Nach RUDOLFS⁵ ist der vorteilhafteste Bereich für Zersetzungs Vorgänge 7,3—7,6, da diese Spanne für die Methangärung am besten zuträglich ist. Nach KEEFER und KRATZ⁶ enthält ein Schlamm mit dem p_H-Wert 6,8 mehr organische Substanzen als mit einem p_H-Wert von 7,2—7,6, obgleich die gleiche Gasmenge gewonnen wurde⁷.

Weitere Angaben über p_H-Wert und Schlammbauung gibt SIERP⁸.

Organischer Kohlenstoff.

Während die nasse, saure Verbrennung mit Chromsäure und Schwefelsäure beim Abwasser meist nicht zu empfehlen ist, kann sie für die trockene Schlammsubstanz benutzt werden⁹ (vgl. S. 56).

Zunächst stellt man sich die in der Abb. 7 angegebene Apparatur zusammen:

A = Zersetzungskölbchen, *G* = doppelt durchbohrter Gummistopfen, *T* = Scheidetrichter, *K* = mit Ätzkali beschicktes Rohr, *R* = Rückflußkühler, *P*₁ = PELIGOTSche Röhre mit konzentrierter ausgekochter Schwefelsäure, *P*₂ = PELIGOTSche Röhre mit einer Lösung von 20 g Silbersulfat in 50 cm heißer konzentrierter Schwefelsäure, *P*₃ = PELIGOTSche Röhre mit konzentrierter ausgekochter Schwefelsäure, *C* = Kaliapparat mit 50%iger

¹ Hersteller: Fa. Bergmann u. Altmann, Berlin NW 7; Fa. W. C. Heraeus, Hanau.

² Laboratoriumsversuche über den anaeroben Abbau des Klärschlammes. *Gesundh.-Ing.* 1928, 48, 461.

³ Hersteller: Fa. F. u. M. Lautenschläger, München.

⁴ WULFF: Sieben Jahre technische p_H-Messung mit der Indicatorfolie. *Chem. Fabrik* 1933, 6, 441.

⁵ RUDOLFS: Improving sewage sludge digestion. *Public Works* 1927. Recent results from separate sludge digestion, experiments. *Publ. Works* 1927. Effect of temperature on Sewage sludge digestion. *Ind. a. engin. Chem.* 1927, 19, 241. Vgl. *Vom Wasser* 1928, 2, 244.

⁶ KEEFER u. KRATZ: Digesting sewage sludge at its optimum p_H and temperature. *Engin. News-Rec.* 1929, 102, 103. Ref.: *Wasser u. Abwasser* 1929, 26, 283.

⁷ Vgl. HEILMANN: Der Bau eines Nachfaulraumes für Klärschlamm und die Möglichkeit der Beförderung der Schlammbauung. *Vom Wasser* 1929, 3, 203.

⁸ SIERP: *Handbuch der Lebensmittelchemie*, Bd. VIII/1, S. 331. Berlin: Julius Springer 1939.

⁹ Die Kohlenstoffbestimmung in Abwässern und im Klärschlamm. *Zeitschr. analyt. Chem.* 1933, 91, 259.

Kalilauge, *U* = U-Rohr, dessen eine dem Kaliapparat zugekehrte Hälfte Chlorcalcium und dessen andere Hälfte Natronkalk enthält, Aspirator = eine gefüllte Wasserflasche, deren Abfluß durch Schraubenquetschhahn regulierbar ist.

Zu 1 g Schlammrockensubstanz gibt man in das Kölbchen *A* 10 ccm Chromsäureanhydridlösung (400 g/Liter CrO_3) und bei geschlossenem Ausflußhahn in den Scheidetrichter *T* 50 ccm konzentrierte Schwefelsäure. Dann stellt man den Aspirator ein, so daß langsam Blasen in den Kaliapparat treten, und läßt vorsichtig Schwefelsäure in den Kolben *A* ein, wobei die Luftblasen im Kaliapparat zählbar sein müssen. Ist die ganze Schwefelsäure zugegeben, so erwärmt man mit kleiner Flamme und erhält 15 Minuten im Sieden. Unter langsamem Abkühlen des Kölbchens läßt man noch Luft durch den Apparat streichen,

und zwar so lange, bis insgesamt 2 Liter Luft durchgesaugt sind. Gewichtszunahme des Kaliapparates = Kohlensäure, die in Kohlenstoff umgerechnet wird.

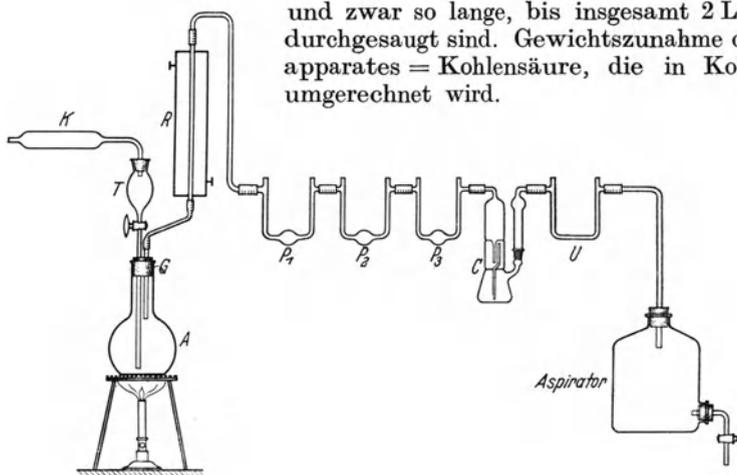


Abb. 7. Bestimmung des organischen Kohlenstoffes im Schlamm (saure Oxydation).

Meist ist in einem Klärschlamm aus häuslichen Abwässern der Gehalt an Carbonatkohlenstoff gegenüber dem organischen Kohlenstoff sehr gering, so daß der ermittelte Kohlenstoffgehalt dem Gehalt an organischem Kohlenstoff sehr nahe kommt. Enthält der Schlamm ausnahmsweise viel Carbonate, so kann die in ihnen enthaltene Kohlensäure nach dem Verfahren von WINKLER mit Säure und Zink (vgl. S. 49) in der Kälte ausgetrieben und in Abzug gebracht werden. Zieht man diese Kohlensäure von der durch Chromsäuredestillation erhaltenen ab, so erhält man auf *C* umgerechnet den organischen Kohlenstoff.

Gesamtstickstoff.

Wie bei Phosphor dient die Stickstoffbestimmung zur Ermittlung des Düngwertes und zur Feststellung des Stickstoffgehaltes im Gewässerschlamm.

Man wiegt etwas Schlamm in Wägeggläschen und spült mit destilliertem Wasser in einen KJELDAHL-Kolben. Dann schließt man auf und bestimmt den Stickstoffgehalt (vgl. S. 58).

Ammoniak sowie Nitrit- und Nitratstickstoff werden nach Aufschwemmen des Schlammes in destilliertem Wasser bestimmt (vgl. S. 63 u. S. 66 oben).

Biochemischer Sauerstoffbedarf.

Diese Feststellung erscheint nach SIERP¹ richtiger als die Metylenblauprobe. In der von SIERP und FRÄNSEMAYER² angegebenen Apparatur³ wird Belebtschlamm mit Sauerstoff in innige Berührung gebracht und die Sauerstoffaufnahme volumetrisch gemessen (vgl. S. 77 unten).

¹ Siehe Fußnote 8, S. 176, jedoch dort S. 442.

² SIERP u. FRÄNSEMAYER: Fortschritt in der Kenntnis des biochemischen Sauerstoffbedarfes. Techn. Gemeindebl. 1931, 34, 233. ³ Hersteller: Fa. W. Feddeler, Essen.

Nach STERP¹ hat ein in gutem Zustand befindlicher Schlamm stets eine gleichmäßige Sauerstoffaufnahme, die er zu seiner Atmung nötig hat.

ANDERSEN² bestimmt täglich den Gehalt an gelöstem Sauerstoff in den Lüftungsbecken sowie den biochemischen Sauerstoffbedarf und ungelöste Stoffe in der ganzen Anlage.

Die Untersuchung des biochemischen Sauerstoffbedarfes kann man nach ARDERN und LOCKETT³ nicht immer anwenden, um die Güte eines Schlammes festzustellen, da sowohl guter als auch schlechter Schlamm einen niedrigen Sauerstoffbedarf haben können, je nachdem die organischen Stoffe aerob oder anaerob abgebaut wurden.

Schwefel.

Die qualitative Prüfung auf Schwefelwasserstoff ist möglichst an Ort und Stelle oder nach Abbindung mit Natriumhydroxyd auszuführen, und zwar bei Klärschlamm als auch bei Vorfluterschlamm, da sie eventuell durch schwefelhaltige industrielle Abläufe verunreinigt sind. Der Schwefelwasserstoff kommt im Klärschlamm sehr oft in unlöslicher Form als Eisensulfid vor. Überhaupt kommen im Klärschlamm dieselben Verbindungen wie im Abwasser vor, daneben aber auch noch molekularer Schwefel. Da bei der Destillation eventuell auch andere jodreduzierende Stoffe überdestilliert werden, ist Schwefel möglichst in der Sulfatform zu bestimmen.

a) **Gesamtschwefel.** Nach JORDAN⁴ gibt man zu etwa 100 g des mit Natriumhydroxyd konservierten Schlammes in eine Platinschale etwas konzentrierte Kaliumnitratlösung und Kalilauge. Man dampft zur Trockne ein und erhitzt bis zum Glühen. Nach dem Erkalten kocht man den Rückstand mit verdünnter Salzsäure auf, gibt etwas Salpetersäure zu und dampft zur Abscheidung der Kieselsäure zur Trockne ein. Dann nimmt man nochmals mit verdünnter Salzsäure auf, filtriert und fällt den in Sulfatform vorliegenden Schwefel als Bariumsulfat aus. 1 mg Bariumsulfat = 0,1373 mg/Liter Schwefel (vgl. S. 101 unten).

b) **Schwefelwasserstoff und Hydrosulfid.** Qualitativ prüft man auf Schwefelwasserstoff mit Bleiacetatpapier (vgl. unter Fäulnisfähigkeit). Schwefelwasserstoff und Sulfid bestimmt man entweder in mehr qualitativer Form nach VIEHL⁵ oder quantitativ nach FARNSTEINER, BUTTENBERG und KORN⁶.

20 g des frischen Schlammes versetzt man in einem Weithalskolben mit 25 ccm destilliertem Wasser, 2 Stückchen Marmor (etwa 5 g) und langsam durch einen Scheidetrichter mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure. Das sich entwickelnde Gas leitet man in eine PELIGOTSche Röhre mit drei Absorptionskugeln, die mit einer Waschflasche verbunden ist. Das PELIGOTSche Rohr wurde vorher mit einer Lösung von 2 g Brom in 100 ccm gesättigter Sodalösung gefüllt. In der Waschflasche befindet sich nur Sodalösung. Unter Erhitzen destilliert man langsam etwa die Hälfte der Flüssigkeit unter Kühlung der PELIGOTSchen Röhre ab. Nach der Destillation säuert man den Inhalt der PELIGOTSchen Röhre in einem Becherglas mit Salzsäure an, kocht auf und fällt das gebildete Sulfat mit Bariumchlorid aus. Man kann aber auch ein anderes, auf S. 95 u. 96 angegebenes Verfahren anwenden.

Fäulnisfähigkeit.

Die Probe für Fäulnisfähigkeit kommt vor allem für Schlamm aus Vorflutern in Betracht. Man füllt eine Weithalspulverflasche von 250 ccm Inhalt

¹ Siehe Fußnote 8, S. 176, jedoch dort S. 441.

² ANDERSEN: Activated sludge control at Rockville centre and the prevention of bulking. (Belebtschlammkontrolle in Rockville und die Verhinderung des Blähens.) Sewage Works Journ. 1936, 8, 784–792. Ref. Wasser u. Abwasser 1937, 35, 88. ³ Siehe Fußnote 3, S. 173.

⁴ JORDAN: Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Luftthygiene 1934, 10, 145.

⁵ VIEHL: Ein Verfahren zur Bestimmung von Sulfidschwefel. Chem.-Ztg. 1934, 58, 1041.

⁶ FARNSTEINER, BUTTENBERG u. KORN: Leitfaden für die chemische Untersuchung von Abwasser, S. 48. München: R. Oldenbourg 1903. — Vgl. auch SPLITTGERBER u. NOLTE: Untersuchung des Wassers. Aus ABDERHALDEN: Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Bd. IV, Teil 15, S. 530. Berlin: Urban & Schwarzenberg 1931.

zu $\frac{2}{3}$ mit Schlamm, verschließt mit einem durchbohrten Korkstopfen und bewahrt die Flasche vor Licht geschützt auf. Durch den Korken wird ein Glasröhrchen bis dicht unter das untere Ende des Stopfens eingeführt¹. In das Glasröhrchen wird ein 3,5 mm breiter Streifen Bleiacetatpapier eingehängt (vgl. S. 97). Man stellt die Flasche 10 Tage bei 22° C unter Luftabschluß und beobachtet die Schwärzung. Bei wasserarmem oder in Zersetzung befindlichem Schlamm verdünnt MEINCK² die Schlammprobe im Verhältnis 1:10 mit sauerstofffreiem destilliertem Wasser. Saurer oder alkalischer Schlamm ist vorher zu neutralisieren.

Nach KOLKOWITZ u. SIERP³ hat die Methylenblauprobe (vgl. S. 177) bei der Prüfung des Zustandes des Belebtschlammes nicht zu einwandfreien Ergebnissen geführt.

WASER und BLÖCHLIGER⁴ bestimmen dagegen die Fäulnisfähigkeit mit Methylenblau bei ihren Schlammuntersuchungen am Zürichsee.

Die Gasproduktion.

Die Gasproduktion beruht auf einem Abbau organischer Verbindungen unter Wärmeabgabe. Es wird aber nur ein Teil der organischen Substanz zerstört. Nach Laboratoriumsversuchen von RUDOLFS⁵ ist ungefähr 75% des anfallenden Gases auf die Zersetzung von Fettstoffen (Ätherextrakt) zurückzuführen. WASER, HUSMANN und BLÖCHLIGER⁶ geben für die untersuchten, abgelagerten Schlammstoffe der Limmat die Gasproduktion je Gramm organischer Schlamm Trockensubstanz an.

Über die Zusammensetzung der Faulgase besteht eine große Literatur. Nach SOHLER⁷ enthält das Stuttgarter Faulgas 73,5% Methan, 14,0% Kohlensäure, 4,8% Wasserstoff, 4,7% Stickstoff und einen Heizwert von 800 WE. — Mittelwerte bringt SIERP⁸.

Die Untersuchung auf die Gasproduktion führt man nach SIERP⁹ folgendermaßen aus:

Der zu untersuchende Frischschlamm wird zur Entfernung der groben Bestandteile durch ein grobmaschiges Sieb gegeben und im Verhältnis 1+1 mit einem in guter Zersetzung befindlichen Faulschlamm gemischt. Der Wassergehalt und der Gehalt an organischen Stoffen wird vom Frisch- und Faulschlamm festgestellt. 600 g der Mischung werden in einen 1-Liter-Kolben eingewogen. Der mit einem Gassammelrohr und Niveaufeß versehene Kolben wird bei Zimmertemperatur beobachtet. Gut faulender Schlamm soll aus 1 g eingebrachter organischer Substanz des Frischschlammes mindestens 200 ccm Gas entwickeln. In einem zweiten Apparat bestimmt man die Gasentwicklung der zur Impfung benutzten 300 g Faulschlamm, die mit 300 g Wasser verdünnt wurden. Diese Menge ist in Abzug zu bringen.

Nach PEARSON und BUSWELL¹⁰ ist als Unterlage für die Bestimmung des Reifezustandes des Schlammes die Gasproduktion in 24 Stunden zu verwenden.

Da der Wert des Gases in seinem Caloriengehalt ruht, ist eine direkte calorimetrische Bestimmung notwendig, da die Berechnung aus der Zusammensetzung des Gases fehlerhaft ist. Mit ausreichender Genauigkeit läßt sich die Bestimmung bequem im Gascalorimeter¹¹ nach GRAEFE¹² ausführen.

¹ Vgl. MEINCK: Bildliche Wiedergabe des Fäulnisvorganges bei zersetzungsfähigem Abwasser. Gesundh.-Ing. 1936, 59, 406. ² Siehe Fußnote 4, S. 171.

³ SIERP: Das Belebtschlammverfahren. Aus BRIX, IMHOFF u. WELDE: Die Stadtentwässerung in Deutschland. Bd. 2, S. 314. Jena: Gustav Fischer 1934.

⁴ Siehe Fußnote 5, S. 171.

⁵ RUDOLFS: Gas yield from sewage sludge. (Gasanfall von Abwasserschlam.) Sewage Works Journ. 1932, 4, 444. Ref. Wasser u. Abwasser 1932, 30, 220.

⁶ Siehe Fußnote 7, S. 175.

⁷ SOHLER: Die wirtschaftliche Bedeutung der Klärgasgewinnung auf der Stuttgarter Hauptkläranlage. Gesundh.-Ing. 1928, 51 134.

⁸ SIERP: Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. VIII/1, S. 343. Berlin: Julius Springer 1939. ⁹ Siehe Fußnote 8 jedoch S. 329. ¹⁰ Siehe Fußnote 3, S. 175.

¹¹ Hersteller: Fa. Hugo Keyl, Dresden, Modell Nr. 13.

¹² GRAEFE: Ein Gascalorimeter. Braunkohle 1924, Nr. 16.

Beispiel:

Raumtemperatur	19,0°
Anfangstemperatur des Calorimeterwassers	17,2°
Endtemperatur „ „	21,1°
Differenz	3,9°

Verbrannt: 1 Liter Gas

Verbrennungswert des Gases:

$$3,9 \cdot 1000 = 3900 \text{ WE. bei } 19^{\circ} \text{ und } 740 \text{ mm Druck.}$$

Der Wert kann dann auf 0° und 760 mm Druck umgerechnet werden.

Gesamtposphor und Phosphat.

Die Untersuchung kommt in Betracht für die Ermittlung des Düngwertes von Klärschlamm sowie für die Feststellung des Phosphorgehaltes¹ von Gewässerschlamm, der auch durch gewerbliche Einläufe beeinflusst werden kann.

a) **Gesamtposphor.** Man pulverisiert den getrockneten Schlamm, füllt davon je nach dem zu erwartenden Phosphorgehalt in ein Schiffchen aus Jenaer Glas, gibt dies in einen KJELDÄHL-Kolben und schließt mit konzentrierter Schwefelsäure unter tropfenweiser Zugabe von Perhydrol nach OHLE² auf (vgl. S. 107). Dann bestimmt man den Phosphorgehalt entweder colorimetrisch oder gewichtsanalytisch (vgl. S. 110).

b) **Gelöstes anorganisches Phosphat.** Das gelöste anorganische Phosphat kann man im Schlamm (durch Auswaschen mit destilliertem Wasser und darauffolgender Filtration), wie auf S. 108 angegeben, bestimmen.

Bei der Untersuchung der Sedimente sind die verschiedenen Arten der Phosphorverbindungen zu beachten. BREEST³ unterscheidet molekular gelösten, kolloidal gelösten und organisch gebundenen Phosphor. Nach OHLE⁴ kommt außerdem noch suspendiert gebundener Phosphor hinzu.

Arsen.

25 g der feuchten Schlammprobe werden getrocknet und zunächst in der Kälte und dann auf dem Wasserbad mit 30—35 ccm Schwefelsäure-Salpetersäuregemisch (10 ccm konzentrierte Schwefelsäure werden mit 90 ccm rauchender Salpetersäure unter Umrühren vermischt) behandelt und eingedampft. Es wird entweder eine Salpeterschmelze ausgeführt oder im KJELDÄHL-Kolben mit Hydrazinsulfat aufgeschlossen. Die Arsenbestimmung erfolgt dann wie beim Wasser (vgl. S. 112) angegeben.

Eisen- und Mangengehalt.

Zur Bestimmung des Eisen- und Mangengehaltes im Schlamm erhitzt man den Glührückstand mit der 5fachen Menge Kaliumbisulfat, und zwar so lange, bis keine Schwefeldämpfe mehr entweichen. Man löst die Schmelze in angesäuertem destilliertem Wasser auf und bestimmt, wie auf den S. 133 und 137 angegeben, den Eisen- und Mangengehalt.

Bei Gewässerschlamm ist nach OHLE⁴ auf Eisen und Mangan besonders zu prüfen, da sie am Stoffkreislauf teilnehmen. In carbonatreichen Gewässern, also unter alkalischen Bedingungen, wird das Mangan weniger als Sulfid gefällt und löst sich leichter aus dem Schlamm als das Eisen, während in kalkarmen, sauren Gewässern das Eisen weniger als Sulfid zur Ausfällung kommt.

In Salzsäure Unlösliches (Sand, Ton usw.).

Da im Glührückstand Eisen usw. sich schwer in Salzsäure löst, geht man zweckmäßig vom Trockenrückstand aus.

2 g Trockenrückstand digeriert man in einem Meßkolben 3 Stunden lang auf dem Wasserbad mit 100 ccm 10%iger Salzsäure, füllt auf 200 ccm auf und filtriert durch ein aschefreies Filter. Den ausgewaschenen Rückstand

¹ Siehe Fußnote 2, S. 171.

² OHLE: Zur Vervollkommnung der hydrochemischen Analyse. III. Die Phosphorbestimmung. Zeitschr. angew. Chem. 1938, 51, 906.

³ BREEST: Studien über die Phosphorsäure im Boden und im Wasser. Int. Mitt. Bodenkunde 1921, 11, 111.

⁴ Siehe Fußnote 10, S. 170.

trocknet man und wägt nach dem Glühen. Bei gewerblichen Abläufen können auch noch andere Stoffe zur Wägung gelangen.

Bestimmung des Ätherextraktes (Fett).

Die Bestimmung des Fettgehaltes ist wichtig bei städtischen Kläranlagen und bei den Schlammrückständen gewerblicher Betriebe. Durch die Extraktion mit Äther werden aber auch Teer, Harze, schwere Kohlenwasserstoffe usw. gelöst. (Siehe S. 154.)

Bestimmung des Ätherextraktes mit Seifen.

Man zerreibt den getrockneten Schlamm, übergießt ihn mit destilliertem Wasser, säuert mit Salzsäure schwach an, dampft zur Trockne ein, zerreibt, trocknet im Wasserdampftrockenschrank und bringt den Rückstand in eine Extraktionshülse¹. Dann extrahiert man mit Äther im SOXHLET-Apparat. Durch die Ansäuerung werden die Seifen in Fettsäuren gespalten. (Vgl. S. 155.)

Bestimmung des Ätherextraktes ohne Seife.

Man extrahiert den wasserfreien Schlamm direkt mit Äther und trocknet den Ätherextrakt etwa 1 Stunde lang bei 103—105°. Will man den verseifbaren Teil ungefähr feststellen, so genügt die Bestimmung der Verseifungszahl. Für das in Abwässern in Frage kommende Fett kann eine mittlere Verseifungszahl² von 195 angenommen werden.

Beispiel: Gefundene Verseifungszahl = 145. Dann ist $\frac{195}{100} = \frac{145}{x}$; $x = \frac{145 \cdot 100}{195}$
= 74,3% verseifbares Fett.

Cellulose³ und Schlammhumus.

Unter Schlammhumus versteht man die humusbildende organische Substanz, d. h. diejenigen Stoffe organischer Herkunft, die nach Abzug teils wertloser, teils schädlicher Stoffe verbleiben.

5 g des feingepulverten Extraktionsrückstandes (siehe Ätherextrakt) kocht man in einer mindestens 500 ccm fassenden halbkugeligen Porzellanschale mit 250 ccm Schwefelsäure (12,5 g H₂SO₄ im Liter) genau $\frac{1}{2}$ Stunde, läßt klar absetzen, gießt vorsichtig vom Bodensatz in ein Absetzglas, kocht noch zweimal mit je 100 ccm destilliertem Wasser aus und gießt jedesmal vom Bodensatz in das Absetzglas ab.

Zu dem Rückstand der Porzellanschale fügt man 250 ccm Kalilauge (12,5 g KOH im Liter) und kocht wiederum $\frac{1}{2}$ Stunde. Die geklärte Flüssigkeit gießt man in ein zweites Absetzglas, kocht zweimal mit je 100 ccm destilliertem Wasser aus und gibt das abgesetzte Wasser ebenfalls in das zweite Absetzglas.

Man läßt die Flüssigkeit in den Absetzgläsern über Nacht stehen, bringt das Abgesetzte zusammen in einen Jenaer Glasfilter-Tiegel, fügt den Rückstand aus der Porzellanschale hinzu, wäscht mit heißem Wasser aus, trocknet und wägt.

Das Gewogene ergibt den Gehalt an Rohfaser (Cellulose) und kann als für den Boden unbrauchbar angesehen werden. Die humöse organische Substanz ist durch Behandlung mit Schwefelsäure und Kalilauge aufgeschlossen und in Lösung gebracht worden. Es ist zweckmäßig, das Bestimmungsergebnis auf die Trockensubstanz zu beziehen.

¹ Z. B. Fa. Schleicher u. Schüll, Düren.

² TILLMANS: Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser, S. 208. Halle: Wilhelm Knapp 1932. ³ Siehe S. 155.

Phenole.

Zu 20 g der mit Natriumhydroxydtabletten versetzten Probe fügt man nach CZENSNY¹ so lange Extraktionslösung² zu, bis ein dünner Brei vorliegt, zu dem man nacheinander unter Umrühren 10 Tropfen Perhydrol zugibt. Dann gibt man die Mischung in einen Meßzylinder und füllt mit Extraktionslösung auf 200 ccm auf. Nach längerem Stehen mit zeitweiligem Umschütteln filtriert man nach dem Absetzen 50 ccm (= 5 g Schlamm) ab und bestimmt hierin die Phenole (vgl. S. 162).

Sonstige Untersuchungen.

TILLMANS³ hat über die Bestimmung des Kalis und SANDER⁴ über die Bestimmung des Calciums, Magnesiums, Natriums und Kaliums sowie der Alkalität und Acidität Vorschriften herausgegeben, zu denen es keiner weiteren Darlegungen bedarf.

II. Hilfstabellen.

Tabelle I. Berechnung der Carbonathärte und der freien zugehörigen Kohlensäure (vgl. S. 47, 53 und 127).

Alkalität mval	Carbonat- härte d°	Kohlensäure		Alkalität mval	Carbonat- härte d°	Kohlensäure	
		gebunden mg/Liter	zugehörig mg/Liter			gebunden mg/Liter	zugehörig mg/Liter
0,05	0,14	1,1	—	3,0	8,40	66,0	6,3
0,1	0,28	2,2	—	3,1	8,68	68,2	6,9
0,2	0,56	4,4	—	3,2	8,96	70,4	7,6
0,3	0,84	6,6	—	3,3	9,24	72,6	8,4
0,4	1,12	8,8	—	3,4	9,52	74,8	9,2
0,5	1,40	11,0	0,1	3,5	9,80	77,0	10,1
0,6	1,68	13,2	0,2	3,6	10,08	79,2	11,1
0,7	1,96	15,4	0,3	3,7	10,36	81,4	12,2
0,8	2,24	17,6	0,4	3,8	10,64	83,6	13,4
0,9	2,52	19,8	0,5	3,9	10,92	85,8	14,7
1,0	2,80	22,0	0,6	4,0	11,20	88,0	16,0
1,1	3,08	24,2	0,7	4,1	11,48	90,2	17,4
1,2	3,36	26,4	0,8	4,2	11,76	92,4	18,9
1,3	3,64	28,6	0,9	4,3	12,04	94,6	20,5
1,4	3,92	30,8	1,0	4,4	12,32	96,8	22,2
1,5	4,20	33,0	1,2	4,5	12,60	99,0	24,0
1,6	4,48	35,2	1,4	4,6	12,88	101,2	26,0
1,7	4,76	37,4	1,6	4,7	13,16	103,4	28,0
1,8	5,04	39,6	1,8	4,8	13,44	105,6	30,0
1,9	5,32	41,8	2,0	4,9	13,72	107,8	32,2
2,0	5,60	44,0	2,2	5,0	14,00	110,0	34,5
2,1	5,88	46,2	2,5	5,1	14,28	112,2	37,0
2,2	6,16	48,4	2,8	5,2	14,56	114,4	39,6
2,3	6,44	50,6	3,1	5,3	14,84	116,6	42,3
2,4	6,72	52,8	3,5	5,4	15,12	118,8	45,0
2,5	7,00	55,0	3,9	5,5	15,40	121,0	48,0
2,6	7,28	57,2	4,3	5,6	15,68	123,2	51,0
2,7	7,56	59,4	4,7	5,7	15,96	125,4	54,0
2,8	7,84	61,6	5,2	5,8	16,24	127,6	57,3
2,9	8,12	63,8	5,7	5,9	16,52	129,8	60,5

¹ CZENSNY: Nachweis von Verunreinigungen der Fischgewässer durch teer- und phenolhaltige Abwässer. Vom Wasser 1929, 3, 216.

² Extraktionslösung: Man beschickt einen Meßkolben mit etwa 300 ccm destilliertem Wasser, fügt 40 ccm verdünnte Natronlauge, 0,5 ccm Phosphorsäure, 10 ccm Sodalösung und 10 Tropfen Perhydrol (konzentriert) hinzu und füllt mit destilliertem Wasser auf 1 Liter auf.

³ Siehe Fußnote 3, S. 68.

⁴ SANDER: Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1934, 10, 145 u. 151.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Alkalität mval	Carbonat- härte d°	Kohlensäure		Alkalität mval	Carbonat- härte d°	Kohlensäure	
		gebunden mg/Liter	zugehörig m/gLiter			gebunden mg/Liter	zugehörig mg/Liter
6,0	16,80	132,0	63,8	7,5	21,00	165,0	122,2
6,1	17,08	134,2	67,2	7,6	21,28	167,2	126,7
6,2	17,36	136,4	70,7	7,7	21,56	169,4	131,2
6,3	17,64	138,6	74,3	7,8	21,84	171,6	135,8
6,4	17,92	140,8	78,0	7,9	22,12	173,8	140,5
6,5	18,20	143,0	81,7	8,0	22,40	176,0	145,0
6,6	18,48	145,2	85,5	8,1	22,68	178,2	150,0
6,7	18,76	147,4	89,4	8,2	22,96	180,4	155,0
6,8	19,04	149,6	93,3	8,3	23,24	182,6	160,0
6,9	19,32	151,8	97,2	8,4	23,52	184,8	165,0
7,0	19,60	154,0	101,0	8,5	23,80	187,0	170,0
7,1	19,88	156,2	105,0	8,6	24,08	189,2	175,0
7,2	20,16	158,4	109,3	8,7	24,36	191,4	180,0
7,3	20,44	160,6	113,5	8,8	24,64	193,6	185,0
7,4	20,72	162,8	117,8	8,9	24,92	195,8	190,0

Tabelle 2. Berechnung der aggressiven Kohlensäure nach LEHMANN und REUSS (vgl. S. 54).

s	G	s	G	s	G	s	G	s	G	s	G	s	G
1	1	33	32,2	65	59,6	97	82,7	129	102,1	161	118,6	193	133,2
2	2	34	33,1	66	60,4	98	83,3	130	102,6	162	119,1	194	133,7
3	3	35	34,0	67	61,2	99	84,0	131	103,2	163	119,6	195	134,0
4	4	36	34,9	68	62,0	100	84,6	132	103,7	164	120,1	196	134,4
5	5	37	35,9	69	62,8	101	85,3	133	104,3	165	120,6	197	134,8
6	6	38	36,8	70	63,5	102	85,9	134	104,8	166	121,0	198	135,2
7	7	39	37,7	71	64,3	103	86,5	135	105,4	167	121,5	199	135,7
8	8	40	38,6	72	65,0	104	87,2	136	105,9	168	122,0	200	136,0
9	9	41	39,5	73	65,8	105	87,6	137	106,5	169	122,5	210	141,6
10	10	42	40,3	74	66,5	106	88,4	138	106,9	170	123,0	220	145,6
11	11	43	41,2	75	67,3	107	89,1	139	107,5	171	123,4	230	149,8
12	12	44	42,1	76	68,0	108	89,7	140	108,1	172	123,9	240	153,8
13	13	45	43,0	77	68,8	109	90,4	141	108,6	173	124,3	250	157,5
14	13,9	46	43,9	78	69,5	110	90,9	142	109,1	174	124,7	260	161,2
15	14,9	47	44,7	79	70,3	111	91,6	143	109,6	175	125,2	270	164,9
16	15,9	48	45,6	80	71,0	112	92,8	144	110,2	176	125,7	280	168,5
17	16,9	49	46,5	81	71,7	113	99,2	145	110,7	177	126,2	290	171,9
18	17,8	50	47,3	82	72,4	114	93,4	146	111,2	178	126,6	300	175,3
19	18,8	51	48,2	83	73,1	115	94,0	147	111,7	179	127,0	310	178,8
20	19,8	52	49,0	84	73,8	116	94,6	148	112,2	180	127,5	320	182,1
21	20,8	53	49,9	85	74,5	117	95,1	149	112,5	181	127,9	330	185,0
22	21,7	54	50,7	86	75,2	118	95,8	150	113,2	182	128,4	340	188,3
23	22,7	55	51,6	87	75,9	119	96,3	151	113,7	183	128,8	350	191,3
24	23,7	56	52,4	88	76,6	120	97,0	152	114,2	184	129,2	360	194,2
25	24,6	57	53,2	89	77,3	121	97,6	153	114,7	185	129,7	370	197,3
26	25,6	58	54,0	90	78,0	122	98,1	154	115,3	186	130,2	380	199,9
27	26,5	59	54,8	91	78,7	123	98,6	155	115,8	187	130,6	390	202,8
28	27,5	60	55,7	92	79,3	124	99,2	156	116,3	188	131,0	400	205,7
29	28,4	61	56,5	93	80,0	125	99,8	157	116,6	189	131,4		
30	29,4	62	57,2	94	80,8	126	100,4	158	117,3	190	131,9		
31	30,3	63	58,1	95	81,4	127	100,9	159	117,6	191	132,3		
32	31,2	64	58,8	96	82,1	128	101,5	160	118,1	192	132,7		

Tabelle 3. p_H -Indicatoren nach CLARK und LUBS (vgl. S. 37).

Handelsname	Konzentration %	Farbumschlag	p_H -Intervall
a) Thymolblau (saurer Intervall) . .	0,04	rot-gelb	1,2— 2,8
b) Bromphenolblau	0,04	gelb-blau	3,0— 4,6
c) Methylrot	0,02	rot-gelb	4,4— 6,0
d) Bromkresolpurpur	0,04	gelb-purpur	5,2— 6,8
e) Bromthymolblau	0,04	gelb-blau	6,0— 7,6
f) Phenolrot	0,02	gelb-rot	6,8— 8,4
g) Kresolrot	0,02	gelb-rot	7,2— 8,8
h) Thymolblau	0,04	gelb-blau	8,0— 9,6
i) Thymolphthalein	0,04	farblos-blau	9,3—10,5

Es werden alkoholische Lösungen bei i) mit 50%igem Alkohol bereitet und so viel $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge zugesetzt, bis ein Umschlag in die Zwischenfarbe erfolgt, z. B. bei e) grün und bei i) ganz schwach bläulich.

Tabelle 4. Kontrollösungen von SÖRENSEN mit bestimmtem p_H -Wert (vgl. S. 38).

Zusammensetzung der Mischungen			p_H -Wert
1	ccm Citratlösung (R. Nr. 27)	+ 9,0 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure	1,173
2	ccm „ „	+ 8,0 ccm „ „	1,418
3	ccm „ „	+ 7,0 ccm „ „	1,925
3,3	ccm „ „	+ 6,67 ccm „ „	2,274
4,0	ccm „ „	+ 6,0 ccm „ „	2,972
4,5	ccm „ „	+ 5,5 ccm „ „	3,364
4,75	ccm „ „	+ 5,25 ccm „ „	3,529
5,0	ccm „ „	+ 5,0 ccm „ „	3,692
5,5	ccm „ „	+ 4,5 ccm „ „	3,948
6,0	ccm „ „	+ 4,0 ccm „ „	4,158
7,0	ccm „ „	+ 3,0 ccm „ „	4,447
8,0	ccm „ „	+ 2,0 ccm „ „	4,652
9,0	ccm „ „	+ 1,0 ccm „ „	4,830
9,5	ccm „ „	+ 0,5 ccm „ „	4,887
9,9	ccm prim. Phosphatl. (R. Nr. 75)	+ 0,1 ccm sek. Phosphatl. (R. Nr. 76)	4,976
9,75	ccm „ „	+ 0,25 ccm „ „	5,305
9,5	ccm „ „	+ 0,5 ccm „ „	5,600
9,0	ccm „ „	+ 1,0 ccm „ „	5,910
8,0	ccm „ „	+ 2,0 ccm „ „	6,239
7,0	ccm „ „	+ 3,0 ccm „ „	6,468
6,0	ccm „ „	+ 4,0 ccm „ „	6,643
5,0	ccm „ „	+ 5,0 ccm „ „	6,813
4,0	ccm „ „	+ 6,0 ccm „ „	6,976
3,0	ccm „ „	+ 7,0 ccm „ „	7,146
2,0	ccm „ „	+ 8,0 ccm „ „	7,347
1,0	ccm „ „	+ 9,0 ccm „ „	7,648
0,5	ccm „ „	+ 4,5 ccm „ „	7,863
5,5	ccm Borat (R. Nr. 21)	+ 4,5 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure	7,939
5,75	ccm „ „	+ 4,25 ccm „ „	8,137
6,0	ccm „ „	+ 4,0 ccm „ „	8,289
6,5	ccm „ „	+ 3,5 ccm „ „	8,506
7,0	ccm „ „	+ 3,0 ccm „ „	8,678
7,5	ccm „ „	+ 2,5 ccm „ „	8,799
8,0	ccm „ „	+ 2,0 ccm „ „	8,908
8,5	ccm „ „	+ 1,5 ccm „ „	9,007
9,0	ccm „ „	+ 1,0 ccm „ „	9,087
9,5	ccm „ „	+ 0,5 ccm „ „	9,168
9,0	ccm Borat (R. Nr. 21)	+ 1,0 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge	9,360
8,0	ccm „ „	+ 2,0 ccm „ „	9,503
7,0	ccm „ „	+ 3,0 ccm „ „	9,676
6,0	ccm „ „	+ 4,0 ccm „ „	9,974

Tabelle 5. Nomogramm zur Berechnung des p_H -Wertes nach NACHTIGALL (vgl. S. 40 und 53).

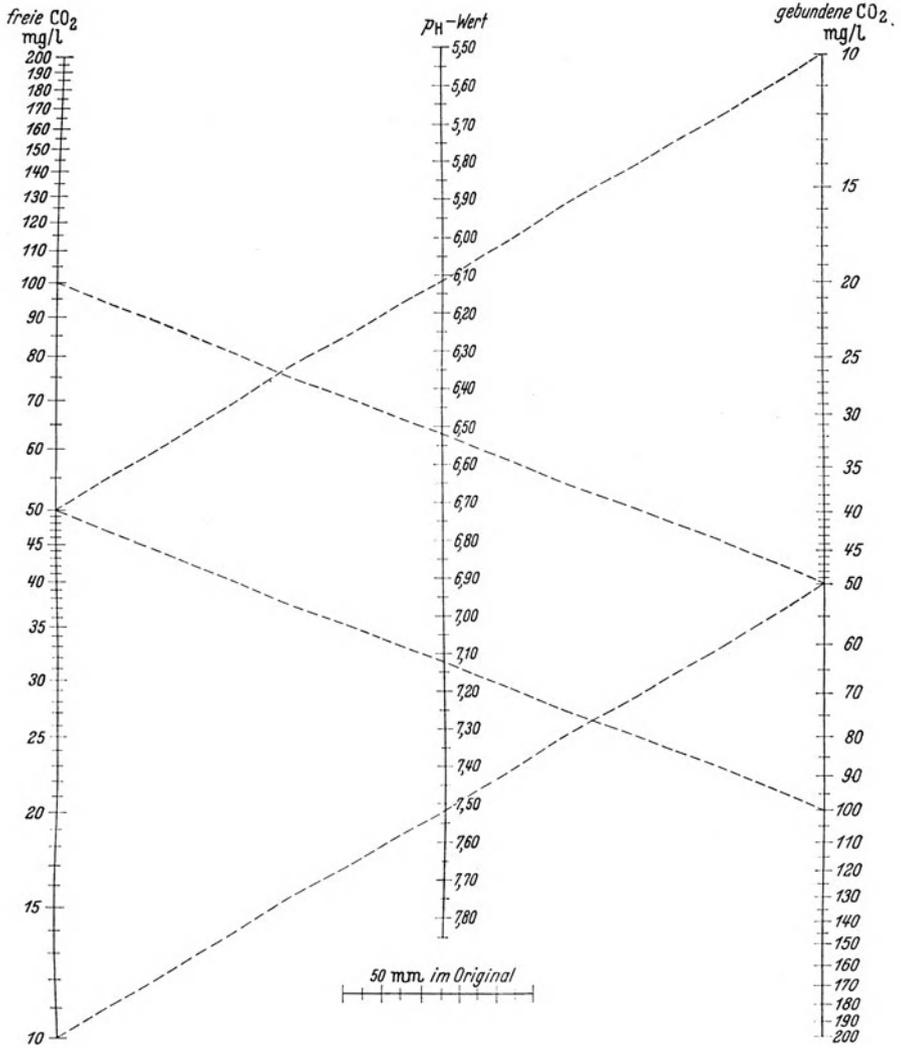


Tabelle 6. Berechnung des p_H -Wertes nach OLSZEWSKI¹ und O. MAYER² (vgl. S. 40).

x	pH	x	pH								
1	8,20	12	7,44	32	7,02	52	6,81	72	6,66	92	6,56
2	8,05	14	7,38	34	6,99	54	6,79	74	6,65	94	6,55
3	7,90	16	7,32	36	6,97	56	6,77	76	6,64	96	6,54
4	7,80	18	7,27	38	6,94	58	6,76	78	6,63	98	6,53
5	7,75	20	7,22	40	6,92	60	6,74	80	6,62	100	6,52
6	7,70	22	7,18	42	6,90	62	6,73	82	6,61	110	6,48
7	7,65	24	7,14	44	6,88	64	6,72	84	6,60	120	6,44
8	7,60	26	7,11	46	6,86	66	6,70	86	6,59	130	6,41
9	7,56	28	7,08	48	6,84	68	6,69	88	6,58	140	6,38
10	7,52	30	7,05	50	6,82	70	6,68	90	6,57	150	6,35

¹ Siehe Fußnote 4, S. 141.

² Gas- und Wasserfach 1933, 76, 251.

Tabelle 6 (Fortsetzung).

x	pH	x	pH								
160	6,32	260	6,11	360	5,97	460	5,86	620	5,73	820	5,61
170	6,29	270	6,09	370	5,95	470	5,85	640	5,72	840	5,60
180	6,27	280	6,08	380	5,94	480	5,84	660	5,70	860	5,59
190	6,24	290	6,06	390	5,93	490	5,83	680	5,69	880	5,58
200	6,22	300	6,05	400	5,92	500	5,82	700	5,68	900	5,57
210	6,20	310	6,03	410	5,91	520	5,81	720	5,66	920	5,56
220	6,18	320	6,02	420	5,90	540	5,79	740	5,65	940	5,55
230	6,16	330	6,00	430	5,89	560	5,77	760	5,64	960	5,54
240	6,14	340	5,99	440	5,88	580	5,76	780	5,63	980	5,53
250	6,12	350	5,98	450	5,87	600	5,74	800	5,62	1000	5,52

Tabelle 7a. Berechnung des Sättigungsindex nach LANGELIER (Tabelle 7a—7c.)

 $P_{K'_2} - P_{K_s}$ (vgl. S. 41).

Ionenstärke	Gesamt-salzgehalt in mg/l	25° C			$(P_{K'_2} - P_{K_s})$								
		$P_{K'_2}$	P_{K_s}	$P_{K'_2} - P_{K_s}$	0°	10°	20°	50°	60°	70°	80°	90°	
0,0000	0	10,26	8,32	1,94	2,20	2,09	1,99	1,73	1,65	1,58	1,51	1,44	
0,0005	20	10,26	8,23	2,03	2,29	2,18	2,08	1,82	1,74	1,67	1,60	1,53	
0,001	40	10,26	8,19	2,07	2,33	2,22	2,12	1,86	1,78	1,71	1,64	1,57	
0,002	80	10,25	8,14	2,11	2,37	2,26	2,16	1,90	1,82	1,75	1,68	1,61	
0,003	120	10,25	8,10	2,15	2,41	2,30	2,20	1,94	1,86	1,79	1,72	1,65	
0,004	160	10,24	8,07	2,17	2,43	2,32	2,22	1,96	1,88	1,81	1,74	1,67	
0,005	200	10,24	8,04	2,20	2,46	2,35	2,25	1,99	1,91	1,84	1,77	1,70	
0,006	240	10,24	8,01	2,23	2,49	2,38	2,28	2,03	1,94	1,87	1,80	1,73	
0,007	280	10,23	7,98	2,25	2,51	2,40	2,30	2,05	1,96	1,89	1,82	1,75	
0,008	320	10,23	7,96	2,27	2,53	2,42	2,32	2,07	1,98	1,91	1,84	1,77	
0,009	360	10,22	7,94	2,28	2,54	2,43	2,33	2,08	1,99	1,92	1,85	1,78	
0,010	400	10,22	7,92	2,30	2,56	2,45	2,35	2,10	2,01	1,94	1,87	1,80	
0,011	440	10,22	7,90	2,32	2,58	2,47	2,37	2,12	2,03	1,96	1,89	1,82	
0,012	480	10,21	7,88	2,33	2,59	2,49	2,39	2,13	2,04	1,97	1,90	1,83	
0,013	520	10,21	7,86	2,35	2,61	2,50	2,40	2,15	2,06	1,99	1,92	1,85	
0,014	560	10,20	7,85	2,36	2,62	2,51	2,41	2,16	2,07	2,00	1,93	1,86	
0,015	600	10,20	7,83	2,37	2,63	2,52	2,42	2,17	2,08	2,01	1,94	1,87	
0,016	640	10,20	7,81	2,39	2,65	2,54	2,44	2,19	2,10	2,03	1,96	1,89	
0,017	680	10,19	7,80	2,40	2,66	2,55	2,45	2,20	2,11	2,04	1,97	1,90	
0,018	720	10,19	7,78	2,41	2,67	2,56	2,46	2,21	2,12	2,05	1,98	1,91	
0,019	760	10,18	7,77	2,41	2,67	2,57	2,47	2,21	2,12	2,05	1,98	1,91	
0,020	800	10,18	7,76	2,42	2,68	2,58	2,48	2,22	2,13	2,06	1,99	1,92	

Tabelle 7b. P_{Ca} (vgl. S. 42).

1 = 4,60	20 = 3,30	40 = 3,00	60 = 2,82	120 = 2,52	240 = 2,22
4 = 4,00	24 = 3,22	44 = 2,96	70 = 2,76	140 = 2,46	280 = 2,16
8 = 3,70	28 = 3,15	48 = 2,92	80 = 2,70	160 = 2,40	320 = 2,10
12 = 3,52	32 = 3,10	52 = 2,89	90 = 2,65	180 = 2,34	360 = 2,06
16 = 3,40	36 = 3,05	56 = 2,85	100 = 2,60	200 = 2,30	400 = 2,00

Tabelle 7c. P_{Alk} (vgl. S. 42).

1 = 4,70	25 = 3,30	60 = 2,92	130 = 2,59	300 = 2,22
5 = 4,00	30 = 3,22	70 = 2,85	160 = 2,49	340 = 2,17
10 = 3,70	35 = 3,15	80 = 2,80	190 = 2,42	380 = 2,12
15 = 3,52	40 = 3,10	90 = 2,75	220 = 2,36	400 = 2,10
20 = 3,40	50 = 3,00	100 = 2,70	260 = 2,28	500 = 2,00

Tabelle 8. Vergleichslösungen nach CZENSNY zur Bestimmung des p_H -Wertes für Universalindicator Merck mit Phenolphthaleinzusatz (vgl. S. 37).

p_H	Lösung 1 ccm	Lösung 2 ccm	Lösung 3 ccm	Lösung 4 ccm	Wasser ccm	Lösung 5 ccm
4,5	15,0	0,1	—	—	9,9	—
5,0	9,5	2,5	—	—	13,0	—
5,5	5,5	8,5	—	—	11,0	—
6,0	2,2	7,0	1,6	—	14,2	—
6,5	1,65	8,0	3,35	—	12,0	—
7,0	1,5	7,5	5,5	0,4	10,1	—
7,5	2,0	3,5	10,3	0,6	8,6	—
8,0	2,2	2,0	9,5	1,5	9,8	—
8,5	2,0	1,0	7,5	2,4	12,1	—
9,0	2,1	—	0,35	—	12,55	10,0

Lösung 1: $\frac{1}{2}$ N.-Kobaltchlorürlösung. Man löst 59,497 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 1%iger Salzsäure zu 1 Liter.

Lösung 2: $\frac{1}{2}$ N.-Eisenchloridlösung. Enthält 45,054 g/Liter $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 1%iger Salzsäure.

Lösung 3: $\frac{1}{2}$ N.-Kuprichloridlösung. Enthält 42,630 g/Liter $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in 1%iger Salzsäure.

Lösung 4: $\frac{1}{20}$ N.-Kalichromalaunlösung. Enthält 24,97 g/Liter $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ in destilliertem Wasser.

Lösung 5: Pyridinwasser. Man verdünnt 40 ccm Pyridin mit destilliertem Wasser zu 1 Liter.

Tabelle 9. Vergleichslösungen nach CZENSNY zur Bestimmung von Nitrit mit Indol (vgl. S. 65).

mg/Liter NO_2	Lösung 1	Lösung 4	Lösung 3	H_2O ccm
0,1	2,60	1,4	1,2	ad 100
0,2	5,50	1,3	3,7	ad 100
0,3	8,25	1,2	6,3	ad 100
0,4	11,00	1,0	8,0	ad 100

Lösungen 1, 3 und 4 siehe Tabelle 8.

Tabelle 10. Vergleichslösungen zur Amidol-Sauerstoffbestimmung (vgl. S. 71).

Sauerstoff mg/Liter	Lösung 1 ccm	Lösung 2 ccm
0,0	0,3	0,5
1,0	0,6	1,1
2,0	1,5	2,0
4,0	3,8	3,1
6,0	6,8	4,6
8,0	10,4	6,0
10,0	14,4	6,6
12,0	19,5	5,1
14,0	30,0	3,4

Lösung 1: Kobaltchloridlösung, die im Liter 476 g $\text{CoCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ und 100 ccm konzentrierte Salzsäure enthält.

Lösung 2: Kaliumbichromatlösung, die im Liter 2,5 g Kaliumbichromat und 20 ccm konzentrierte Salzsäure enthält.

Tabelle 11. Vergleichslösungen zur Bestimmung des freien Chlors mit o-Tolidin (vgl. S. 84).

Aktives Chlor mg/Liter	Kuprisulfatlösung (R. Nr. 58) ccm	Kaliumdichromat- lösung (R. Nr. 44) ccm
0,01	0,0	0,8
0,02	0,0	2,1
0,03	0,0	3,2
0,04	0,0	4,3
0,05	0,4	5,5
0,06	0,8	6,6
0,07	1,2	7,5
0,08	1,5	8,7
0,09	1,7	9,0
0,10	1,8	10,0
0,20	1,9	20,0
0,30	1,9	30,0
0,40	2,0	38,0
0,50	2,0	45,0

Die angegebenen Kubikzentimeter Kuprisulfatlösung und Kaliumdichromatlösung sind zu mischen und mit destilliertem Wasser auf 100 ccm aufzufüllen.

Die Vergleichslösungen schmilzt man zweckmäßig in Ampullen zu.

Tabelle 12. Vergleichslösungen zur Kupferbestimmung mit Pyridin und Rhodan (vgl. S. 149).

mg/Liter Cu	4%ige CuSO ₄ - Lösung ccm	0,04%ige K ₂ Cr ₂ O ₇ -Lösung ccm	20%ige H ₂ SO ₄ ccm
0,025	5,5	22,0	10
0,05	6,0	26,6	10
0,10	6,8	38,8	10
0,20	20,0	60,0	10
0,30	24,4	66,4	10
0,40	33,6	80,4	10
0,50	38,0	122,8	10
0,75	74,0	140,0	10
1,09	93,6	119,6	10

Die Reagensmengen sind für die Herstellung von je 1 Liter Vergleichsflüssigkeit angegeben. Zum Beispiel stellt man eine Vergleichslösung für die Kupferkonzentration von 0,3 mg/Liter her, indem man zu 800 ccm destilliertem Wasser unter jedesmaligem Umschütteln 24,4 ccm Kupfersulfatlösung, 66,4 ccm Kaliumbichromat und 10 ccm Schwefelsäure gibt und auf 1 Liter auffüllt.

Die Lösungen werden zweckmäßig in Ampullen zugeschmolzen.

Tabelle 13. Sättigung des Wassers mit Sauerstoff und Luft (vgl. S. 74).

Wasser- temperatur °C	Sättigungswert für Sauerstoff (O ₂)		Sättigungswert für Stickstoff, Argon usw. (N ₂)		Summe		Sauerstoffgehalt der gelösten Luft (Vol.-%)
	ccm/Liter	mg/Liter ¹	ccm/Liter	mg/Liter ²	ccm/Liter	mg/Liter ³	
0	10,19	14,56	18,99	23,87	29,18	37,72	34,91
1	9,91	14,16	18,51	23,27	28,42	36,74	34,87
2	9,64	13,78	18,05	22,69	27,69	35,80	34,82
3	9,39	13,42	17,60	22,13	26,99	34,89	34,78
4	9,14	13,06	17,18	21,60	26,32	34,03	34,74
5	8,91	12,73	16,77	21,08	25,68	33,19	34,69
6	8,68	12,41	16,38	20,59	25,06	32,40	34,65
7	8,47	12,11	16,00	20,11	24,47	31,63	34,60

¹ 1 Liter O₂ = 1,4292 g. ² 1 Liter N₂ usw. = 1,2572 g. ³ 1 Liter Luft = 1,2928 g.

Tabelle 13 (Fortsetzung).

Wasser- temperatur °C	Sättigungswert für Sauerstoff (O ₂)		Sättigungswert für Stickstoff, Argon usw. (N ₂)		Summe		Sauerstoffgehalt der gelösten Luft (Vol.-%)
	ccm/Liter	mg/Liter	ccm/Liter	mg/Liter	ccm/Liter	mg/Liter	
8	8,26	11,81	15,64	19,66	23,90	30,77	34,56
9	8,06	11,52	15,30	19,23	23,36	30,20	34,52
10	7,87	11,25	14,97	18,82	22,84	29,53	34,47
11	7,69	10,99	14,65	18,42	22,34	28,88	34,43
12	7,52	10,75	14,35	18,04	21,87	28,27	34,38
13	7,35	10,50	14,06	17,68	21,41	27,68	34,34
14	7,19	10,28	13,78	17,32	20,97	27,11	34,30
15	7,04	10,06	13,51	16,98	20,55	26,57	34,25
16	6,89	9,85	13,25	16,66	20,14	26,04	34,21
17	6,75	9,65	13,00	16,34	19,75	25,53	34,17
18	6,61	9,45	12,77	16,05	19,38	25,05	34,12
19	6,48	9,26	12,54	15,76	19,02	24,59	34,08
20	6,36	9,09	12,32	15,49	18,68	24,15	34,03
21	6,23	8,90	12,11	15,22	18,34	23,71	33,99
22	6,11	8,73	11,90	14,96	18,01	23,28	33,95
23	6,00	8,58	11,69	14,70	17,69	22,87	33,90
24	5,89	8,42	11,49	14,44	17,38	22,47	33,86
25	5,78	8,26	11,30	14,21	17,08	22,08	33,82
26	5,67	8,10	11,12	13,98	16,79	21,71	33,77
27	5,56	7,95	10,94	13,75	16,50	21,33	33,73
28	5,46	7,80	10,75	13,51	16,21	20,96	33,68
29	5,36	7,66	10,56	13,28	15,92	20,58	33,64
30	5,26	7,52	10,38	13,05	15,64	20,22	33,60

Tabelle 14. Berechnung des Kaliumpermanganatverbrauches (vgl. S. 80).

Titer der Kaliumperman- ganatlösung, eingestellt gegen 15 ccm $\frac{1}{100}$ N.- Oxalsäure	1 ccm Kalium- permanganat- lösung ent- spricht Milli- gramm KMnO ₄	Titer der Kaliumperman- ganatlösung, eingestellt gegen 15 ccm $\frac{1}{100}$ N.- Oxalsäure	1 ccm Kalium- permanganat- lösung ent- spricht Milli- gramm KMnO ₄
14,0	0,3386	15,1	0,3140
14,1	0,3362	15,2	0,3119
14,2	0,3339	15,3	0,3100
14,3	0,3315	15,4	0,3079
14,4	0,3292	15,5	0,3059
14,5	0,3270	15,6	0,3039
14,6	0,3247	15,7	0,3020
14,7	0,3225	15,8	0,3001
14,8	0,3203	15,9	0,2982
14,9	0,3182	16,0	0,2963
15,0	0,3161		

Tabelle 15. Umrechnung der Wasserbestandteile (mg/Liter) in Härtegrade.
(vgl. Fußnote 1, S. 165.)

1° deutscher Härte wird bedingt durch:

Ca ⁺⁺	7,14 mg	MgCO ₃	15,00 mg	SiO ₂ '	13,60 mg
CaO	10,00 mg	MgSO ₄	21,47 mg	SO ₃ '	14,28 mg
CaCl ₂	19,79 mg	Cl'	12,65 mg	SO ₄ '	17,13 mg
CaCO ₃	17,85 mg	N ₂ O ₅	19,26 mg	BaCl ₂	37,14 mg
CaSO ₄	24,28 mg	NO ₂	22,11 mg	BaCO ₃	35,20 mg
Mg ⁺⁺	4,34 mg	CO ₂	7,85 mg	Ba(OH) ₂	30,56 mg
MgO	7,19 mg	CO ₂ '	10,70 mg	Na ₂ C O ₃	18,90 mg
MgCl ₂	16,98 mg	SiO ₂	10,75 mg	NaOH	14,28 mg

III. Verzeichnis einiger Reagenzien und Standardlösungen.

R. Nr.

- 1 *Aktivkohle*, präpariert. 100 g Aktivkohle werden mit 2 Liter destilliertem Wasser unter Zusatz von 20 ccm 30%iger Natronlauge aufgeköcht. Nach dem Erkalten wird die Kohle abgesaugt, mit destilliertem Wasser, dann mit verdünnter 3%iger Salzsäure und wieder mit destilliertem Wasser ausgewaschen und im Trockenschrank bei 100° getrocknet. Die Kohle ist frei von Stickstoffverbindungen.
- 2 *Alizarinreagens*. 0,1 g Alizarinrot = alizarinmonosulfosaures Natrium werden in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst.
- 3 *Alkalitaratlösung* zur Sauerstoffbestimmung nach MILLER. 350 g Seignettesalz und 100 g reines Natriumhydroxyd werden in destilliertem Wasser zu 1 Liter gelöst.
- 4 *Aluminiumhydroxyd*, gefälltes. Man löst 125 g Kalium-Aluminiumsulfat (p. a.) zu 1 Liter destilliertem Wasser und fällt das Aluminium durch Zufügen der notwendigen Menge Ammoniak. Dann gießt man die Flüssigkeit von dem Niederschlag ab und wäscht den Niederschlag mit destilliertem Wasser unter Absetzenlassen des Niederschlages und Abgießen, bis das Wasser frei von Sulfat und Ammoniak ist.
- 5 *Aluminiumstandardlösung*, 1 ccm = 0,05 mg Al. 0,0500 g reiner Aluminiumdraht wird in 2 ccm 25%iger Salzsäure gelöst und mit destilliertem Wasser auf 1 Liter aufgefüllt.
- 6 *p-Aminodimethylanilin*. 0,2 g Dimethylparaphenylendiaminhydrochlorid p. a. werden in 500 ccm reiner Salzsäure 1+1 gelöst.
- 7 *Aminonaphtholsulfosäurelösung*. a) 30 g Natriumbisulfid (NaHSO_3) werden in 200 ccm Wasser gelöst und nötigenfalls filtriert. b) 2 g Natriumsulfid (Na_2S_3) werden in 10 ccm Wasser gelöst. 0,5 g der 1,2,4-Aminonaphtholsulfosäure löst man in 195 ccm Natriumbisulfidlösung a und 5 ccm Natriumsulfidlösung b und erhitzt auf 50—60° C. Bei Aufbewahrung im Dunkeln ist die Lösung 2 Wochen haltbar.
- 8 *Aminosäurestandardlösung*. 110 mg Tryptophan, 140 mg Tyrosin und 50 mg Cystin (alle drei von F. Hoffmann-La Roche A.G.) werden in 300 ccm N.-Schwefelsäure gelöst. Diese Lösung wird vor jedem Versuch 5fach verdünnt und als Vergleichslösung (1 ccm = 0,20 mg Aminosäure = 0,016 mg NH_2 = 0,014 mg Stickstoff) in den Versuch mit einbezogen.
- 9 *Ammoniumcarbonatlösung*. 200 g Ammoniumcarbonat werden in 800 ccm destilliertem Wasser gelöst und mit 10%iger Ammoniaklösung auf 1 Liter aufgefüllt.
- 10 *Ammoniumchlorid*, alkalische Lösung. 100 g Ammoniumchlorid werden in 5%igem Ammoniak auf 500 ccm gelöst.
- 11 *Ammoniummolybdat*, schwefelsaure Lösung nach SCHROEDER. 25 g Ammoniummolybdat [$(\text{NH}_4)_6 + \text{Mo}_7\text{O}_{24} + 4 \text{H}_2\text{O}$] werden in 200 ccm destilliertem Wasser gelöst, mit 500 ccm 10 N.-Schwefelsäure versetzt und auf 1000 ccm aufgefüllt.
- 12 *Ammoniummolybdat*, schwefelsaure Lösung nach SPLITTGERBER und MOHR. Die Lösung wird durch Mischung von 100 ccm wäßriger 10%iger Ammoniummolybdatlösung mit 300 ccm 50 vol.-%iger Schwefelsäure erhalten.
- 13 *Ammoniummolybdat-Ammoniumnitratlösung*. 40 g Ammoniumnitrat und 15 g Ammoniummolybdat werden in der Wärme in 65 ccm Wasser gelöst und diese Lösung mit 135 ccm Salpetersäure (D = 1,4) gemischt. Die Lösung ist nach 24 Stunden zu filtrieren.
- 14 *Ammoniumnitrat*, salpetersaure Lösung. 150 g Ammoniumnitrat werden mit 10 ccm konzentrierter Salpetersäure und destilliertem Wasser zu 1 Liter gelöst.
- 15 *Ammoniumstammlösung*, 1 ccm = 1 mg NH_4 . 2,966 g Ammoniumchlorid werden in destilliertem Wasser zu 1 Liter gelöst.
- 15a *Ammoniumstandardlösung*, 1 ccm = 0,01 mg NH_4 . 10 ccm Ammoniumstammlösung werden zu 1 Liter verdünnt.
- 16 *Arsenstammlösung*, 1 ccm = 0,1 mg As. 0,132 arsenige Säure (As_2O_3) werden mit 10 ccm N.-Schwefelsäure und destilliertem Wasser zu 1000 ccm gelöst.
- 16a *Arsenstandardlösung*, 1 ccm = 1 γ Arsen. 5 ccm der Arsenstammlösung werden mit destilliertem Wasser bei Bedarf zu 500 ccm verdünnt.
- 17 *Bariumchromat*, salzsaure Lösung. 5 g Bariumchromat werden in 50 ccm 25%iger Salzsäure gelöst und auf 1 Liter mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Nach längerem Stehen ist die Lösung vor Ingebrauchnahme zu filtrieren.
- 18 *Barytlauge*. 170 g Bariumhydroxyd (Merck) werden mit 2 Liter abgekochtem heißen Wasser behandelt. Die Lösung läßt man in der Flasche ruhig stehen.
- 19 *Bleilösung*, alkalisch. 10 g Seignettesalz und 10 g Ammoniumchlorid werden mit 0,1 g Bleiacetat in 5%igem Ammoniak gelöst und mit destilliertem Wasser auf 100 ccm aufgefüllt.

R. Nr.

- 20 *Bleistandardlösung*, 1 ccm = 0,1 mg Pb. 0,160 g zu Pulver zerriebenes und bei 100° C getrocknetes Bleinitrat werden nach Zugabe von 1 ccm verdünnter Salpetersäure in destilliertem Wasser zu 1 Liter gelöst.
- 21 *Boratlösung* nach SÖRENSEN zur Tabelle 4. 12,404 g Borsäure werden in 100 ccm N.-Natronlauge gelöst und mit kohlenstoffsaurem destilliertem Wasser zu 1 Liter verdünnt (vgl. S. 184).
- 22 *Brucinlösung* a) 5 g Brucin werden in 100 ccm Eisessig gelöst. Die Aufbewahrung erfolgt in einer braunen Flasche, b) 2,5 g Brucin werden in 50 ccm Chloroform gelöst.
- 23 *Cadmiumacetat, essigsäure Lösung*. 5 g Cadmiumacetat werden in destilliertem Wasser unter Zugabe von 30 g Eisessig zu 100 ccm gelöst.
- 24 *CAROSCHES Reagens* auf Schwefelwasserstoff. 1 g Dimethylparaphenyldiamin (p-Amidodimethylanilin) werden in 300 ccm konzentrierter Salzsäure (D = 1,19) gelöst und 100 ccm 1% ige Eisenchloridlösung (Schering A.G.) zugefügt.
- 25 *Chlorlauge* für Chlorzahlbestimmung. Die Chlorlauge wird aus dem Merckschen Liquor natrii hypochlorosi oder der JAVELLSchen Lauge (Fa. Schering A.G., Berlin N 65) durch Alkalizusatz und Verdünnung hergestellt, so daß 20 ccm der Verdünnung 20 ccm $\frac{1}{50}$ N.-Thiosulfatlösung und 20 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure entsprechen. Man nimmt z. B. 62 ccm N.-Natronlauge, 25—40 ccm JAVELLSche Lauge und füllt auf 1 Liter auf.
- 26 *Chlorstammösung*, 1 ccm = 10 mg Cl. Durch Einleiten von Chlor in destilliertes Wasser wird eine konzentrierte Chlorlösung hergestellt und unter Titration mit $\frac{1}{100}$ N.-Natriumthiosulfatlösung so weit verdünnt, daß 1 ccm 10 mg Chlor enthält.
- 26a *Chlorstandardlösung*, 1 ccm = 0,2 mg Cl. Die Chlorstammösung wird ungefähr 50fach verdünnt, so daß ein Tropfen von 0,05 ccm 0,01 mg Chlor enthält.
- 27 *Citratlösung* nach SÖRENSEN, zur Tabelle 4. 21,008 g kristallisierte Citronensäure werden in 200 ccm N.-Natronlauge gelöst und mit destilliertem kohlenstoffsaurem Wasser auf 1 Liter aufgefüllt (vgl. S. 184).
- 28 *Destilliertes Wasser für analytische Zwecke*. Gewöhnliches destilliertes Wasser wird nach Zusatz von Bariumhydroxyd (Baryhydrat) aufgeköcht und dann nach Zusatz von festem Kaliumpermanganat durch ganz reinen Kühler nochmals destilliert.
- 29 *p-Dimethylamidobenzylidenrhodaninlösung*. 0,03 g p-Dimethylamidobenzylidenrhodanin werden in 100 ccm Aceton gelöst.
- 30 *Dimethylparaphenyldiaminchlorhydrat* nach HAASE und GAD. 1 g Substanz wird in 100 ccm destilliertem Wasser gelöst und mit 250 ccm 84,5% iger Phosphorsäure unter Kühlung sowie einer filtrierten Lösung von 10 g eisenfreiem sekundärem Natriumphosphat in 150 ccm Wasser vermischt.
- 31 *Diphenylaminschwefelsäure* (Nitratreagens). 0,085 g Diphenylamin werden in einem 500-ccm-Kolben mit 190 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 + 3) übergossen. Konzentrierte Schwefelsäure wird dann zugegeben und umgeschüttelt. Nachdem sich durch die Wärme das Diphenylamin gelöst hat, wird nach dem Abkühlen mit konzentrierter Schwefelsäure auf 500 ccm aufgefüllt. Nur völlig salpetersäurefreie Schwefelsäure ist zu verwenden, da sonst Blaufärbung eintritt. Das Reagens ist unbeschränkt haltbar.
- 32 *Dithizonlösung*, 0,05% ige alkoholische. 50 mg Dithizon werden mit 100 ccm absolutem Alkohol übergossen. Unter öfterem Umschütteln läßt man mehrere Stunden stehen und gießt dann von einem ungelösten Rückstand ab. Das Reagens ist nur beschränkt haltbar.
- 33 *Eisenlösung* nach FARLAN und MEARS. 10 g Eisenpulver werden in 200 ccm Salzsäure gelöst. Die Lösung wird mit Salpetersäure in der Hitze oxydiert und nach Abkühlung auf 1 Liter aufgefüllt.
- 34 *Eisenstandardlösung* (Ferri-), 1 ccm = 0,1 mg Fe⁺⁺⁺. 100 mg Ferrum metallicum pro analysi (Klavierdraht) werden in 20 ccm 25% iger Salzsäure aufgelöst. Die Lösung wird unter Zusatz von 10 ccm 3% iger Wasserstoffsuperoxydlösung aufgeköcht und mit destilliertem Wasser auf 1 Liter aufgefüllt.
- 35 *Eisenstandardlösung* (Ferro-), 1 ccm = 0,1 mg Fe⁺⁺. 100 mg Ferrum metallicum pro analysi (Klavierdraht) werden in 25 ccm Schwefelsäure (1 + 3) aufgelöst und auf 1 Liter aufgefüllt. Das Reagens ist nur beschränkt haltbar.
- 36 *Ferroammoniumsulfatlösung zur Sauerstoffbestimmung* nach MILLER. 2,15 g reinstes Ferroammoniumsulfat werden in abgekochtem, sauerstofffreien destillierten Wasser unter Zusatz von 10 ccm konzentrierter reiner Schwefelsäure gelöst und mit sauerstofffreiem destillierten Wasser auf 1 Liter aufgefüllt.
- 37 *Fluorstandardlösung*, 1 ccm = 0,1 mg Fluor. 0,222 g Natriumfluorid p. a. werden zu 1 Liter gelöst.

R. Nr.

- 38 **FOLIN-CIOCALTEU-Reagens** zur Bestimmung der Aminosäuren. 100 g Natriumwolframat p. a. MERCK und 25 g Natriummolybdat kristallisiert (p. a. Merck) werden in 700 ccm Wasser (R. Nr. 28) gelöst und 50 ccm Phosphorsäure (D. 1,7 p. a.) nebst 100 ccm Salzsäure D. 1,19 p. a.) zugegeben. Das Ganze befindet sich in einem 1500 bis 2000 ccm fassenden Jenaer Rundkolben, der einen mit Stanniol umwickelten Korkstopfen mit Rückflußkühler trägt. Man kocht 10 Stunden ununterbrochen auf einem Asbestdrahtnetz oder Babo-Blech. Am Ende der Kochzeit gibt man 150 g Lithiumsulfat (kristallisiert), 50 ccm Wasser und 5 Tropfen Brom zu und kocht weitere 15 Minuten. Nach dem Bromzusatz verschwindet die vorhandene grüne Farbe der Lösung allmählich und macht einer rein gelben Platz. Nach dem Abkühlen wird auf 1 Liter aufgefüllt und wenn nötig durch Jenaer Glasfiltertiegel filtriert. In dunkler Jenaer Flasche vor Staub geschützt aufzubewahren.
- 39 **FOLIN-DENIS-Reagens** zur Phenolbestimmung. 100 g Natriumwolframat werden in 750 ccm Wasser gelöst. Zu dieser Lösung werden 18 g Molybdäntrioxyd und 50 ccm 85%ige Phosphorsäure zugegeben. Das Ganze wird 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht und nach Abkühlung auf 1 Liter aufgefüllt.
- 40 **Huminstandardlösung**, 1 ccm = 0,34 mg Huminsäure. 0,8 g Acidum huminum (Merck) werden in 10 ccm $\frac{1}{5}$ N.-Natronlauge gelöst und die Flüssigkeit nach 24 Stunden auf 200 ccm verdünnt. In bezug auf zugesetzten Natriumgehalt ist somit diese Lösung $\frac{1}{100}$ normal, aber sie enthält noch einen Überschuß von Huminsäure sowie nicht alkalilösliche Verunreinigungen suspendiert. Um diese zu entfernen, wird die Lösung 10 Stunden lang zentrifugiert, wobei sich ein wenig eines unlöslichen Niederschlages auf dem Boden sammelt. Nur die oberste Schicht in den Zentrifugenröhren wird vorsichtig abgehebert. Sie ist, ultramikroskopisch untersucht, fast frei von kolloiden Teilchen. Diese Lösung wird noch auf $\frac{1}{10}$ verdünnt und wird als Normallösung bezeichnet. Dieselbe ist annähernd 0,001 äquivalent normal und enthält 0,03384% Acidum huminum.
- 41 **Indigolösung**, 0,32 g Indigo (synthet. = Indigotin) p. a. werden in einer Porzellanschale mit 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure $\frac{1}{2}$ Stunde unter bisweiligem Umrühren auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung in einen etwa $\frac{3}{4}$ Liter Wasser enthaltenden Rundkolben gegossen und mit Wasser nachgespült. Man läßt über Nacht stehen, filtriert dann durch ein ausgewaschenes Faltenfilter in einen Standzylinder mit Glasstopfen, füllt zu 1 Liter auf und stellt die Lösung tunlichst auf den Titer 1 ccm = 0,115 mg NO_3 = 0,1 mg N_2O_5 ein. Hierbei entspricht jeder auf 5 ccm Wasser treffende Kubikzentimeter Indigolösung 23 mg NO_3 = 20 mg N_2O_5 im Liter.
- 42 **JodstammLösung**, 0,01 ccm = 1 γ Jod. 13,07 mg Jodkalium werden in destilliertem Wasser zu 100 ccm gelöst.
- 42a **Jodstandardlösung**, 0,01 ccm = 0,1 γ Jod. 10 ccm JodstammLösung werden mit destilliertem Wasser zu 100 ccm verdünnt.
- 43 **Kaliumcarbonatlösung, gesättigt**, zur Jodbestimmung. 1 kg reinstes Kaliumcarbonat wird in etwa 810 ccm Wasser gelöst, wobei eine gesättigte Lösung entsteht. Die Lösung wird 6mal mit 0,5 Liter ganz reinem 95%igem Alkohol ausgeschüttelt. Etwa vorhandenes Jod ist im Alkohol leicht löslich.
- 44 **Kaliumdichromatlösung**, zur Tabelle 11. 0,025 g Kaliumchromat werden mit 0,1 ccm konzentrierter Schwefelsäure in destilliertem Wasser gelöst und auf 100 ccm aufgefüllt (vgl. S. 188).
- 45 **Kaliumjodidlösung**, 1 ccm = 10 γ Ag. 0,7695 g Kaliumjodid werden in destilliertem Wasser zu 1 Liter gelöst. Von dieser Lösung nimmt man 20 ccm und verdünnt sie auf 1000 ccm.
- 46 **Kaliumjodidstärkelösung**. 10 g wasserlösliche Stärke (Merck) werden mit 50 ccm destilliertem Wasser gut verrieben. Der Brei wird in etwa $\frac{3}{4}$ Liter ausgekochtes destilliertes Wasser gebracht. Man läßt kurz aufkochen. Nach dem Abkühlen werden 40 g Kaliumjodid, die in etwa 50 ccm destilliertem Wasser gelöst sind, zugegeben. Die Flüssigkeit wird mit etwa 3 ccm N.-Natronlauge versetzt, bis Lackmuspapier eben schwach gebläut wird, und dann auf 1 Liter aufgefüllt.
- 47 **Kaliumpalmitatlösung**, $\frac{1}{10}$ N. 30,3 g chemisch reines Kaliumpalmitat (Merck oder Schering A.G.) werden mit ungefähr 600 ccm 98%igem Alkohol in einem Literkolben gut geschüttelt, sodann 300 ccm Glycerin (D.A.B. 6) hinzugefügt. Man schüttelt die Flüssigkeit nochmals gut durch. Das Kaliumpalmitat geht vollständig in Lösung. Man läßt 24 Stunden bei 30—40° ruhig stehen und füllt nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur mit 98%igem Äthylalkohol auf 1000 ccm auf, mischt und filtriert. Die Reaktion gegen Lackmus und Phenolphthalein soll schwach alkalisch

R. Nr.

- sein, sonst ist Kalilauge bis zur schwachen Rosafärbung gegen Phenolphthalein zuzufügen. WINKLER¹ gibt eine Vorschrift mit Propylalkohol an.
- 48 *Kaliumpermanganatlösung, alkalisch*, für Albuminoid-Ammoniakbestimmung. 600 ccm destilliertes Wasser werden in eine fast 1½ Liter fassende, bei 1 Liter mit Marke versehene Porzellanschale gegossen und auf dem Drahtnetz zum Kochen erhitzt. Dann werden 18 g reines Kaliumpermanganat unter Umrühren gelöst und 400 ccm klare 50%ige Kaliumhydroxydlösung und so viel Wasser zugefügt, daß annähernd die Schale gefüllt ist. Man dampft dann die Mischung auf 1 Liter ein, wobei etwa vorhandenes Ammoniak sich verflüchtigt. Die Lösung ist in Flaschen mit eingefetteten Glasstopfen aufzubewahren.
- 49 *Kaliumpersulfat, ammoniakfrei*. 15 g Kaliumpersulfat (meist stark mit Ammoniumpersulfat verunreinigt) werden zu Pulver zerrieben und unter Hinzufügung von 1,5 g Kaliumhydroxyd in 100 ccm 50–60° warmen Wassers gelöst. Die Lösung wird durch Watte geseiht und einige Stunden kühl stehen gelassen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden in einem Glastrichter gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen und im Exsiccator bei Zimmerwärme getrocknet. Sollte das Salz noch nicht ammoniakfrei sein, so ist das Reinigen zu wiederholen. Das zu feinem Pulver zerriebene Kaliumpersulfat hält sich im trockenen Zustand sehr lange Zeit.
- 50 *Kieselgur*. Reinste Kieselgur (Merck) wird im Achatmörser aufs feinste zerrieben, dann wie bei der Gesteinsanalyse durch feinste Müllergaze gebeutelt, der Feinstaub mit Salzsäure aufgeschlossen, abfiltriert und der getrocknete Filtrückstand nochmals feinst verrieben und verbeutelt. Auf diese Weise erhält man eine Kieselgur, aus der sich dann nochmals feinere Anteile (durch Aufschlemmen im Wasser, ½stündiges Absetzenlassen, Trennung der überstehenden Flüssigkeit vom Bodensatz, längeres Absetzenlassen bzw. Eindampfen der nunmehr die allerfeinsten Anteile enthaltenden Aufschwemmung) gewinnen lassen.
- 51 *Kieselgurstandardlösung*, 1 ccm = 1 mg Kieselgur. 1 g behandelte Kieselgur wird in 1 Liter Wasser fein aufgeschwemmt. Sie weist dann den Trübungsgrad 1000 auf.
- 51 a *Kieselgurstandardlösung*, 1 ccm = 0,1 mg Kieselgur. 1 Raumteil der Kieselgurstandardlösung wird mit 9 Raumteilen Wasser verdünnt, so daß sich eine Flüssigkeit vom Trübungsgrad 100 ergibt.
- 52 *Kieselsäurestandardlösung*, 1 ccm = 1 mg SiO₂. Mercks reine Kieselsäure wird bei Rotglut im Muffelofen bis zum konstanten Gewicht erhitzt. Nach Erkalten im Exsiccator wird möglichst schnell 0,2 g abgewogen, in einem Platintiegel mit überschüssiger wasserfreier Soda p. a. gemischt und vorsichtig geschmolzen. Die Schmelze wird nach dem Erkalten in destilliertem Wasser gelöst und auf 200 ccm aufgefüllt. 5 ccm dieser Lösung geben beim Colorimetrieren nach dem Verdünnen auf 100 ccm eine Konzentration 50 mg/Liter SiO₂.
- 53 *Kieselsäurevergleichslösungen*. a) Kaliumchromatlösung. 5,30 g Kaliumchromat werden in destilliertem Wasser zu 1 Liter gelöst. b) Pikrinsäurelösung. 0,738 g chemisch reine Pikrinsäure (die im Vakuum-Exsiccator über Calciumchlorid bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde) werden in destilliertem Wasser zu 1 Liter gelöst. Diese Lösung wird unter Verdünnung mit destilliertem Wasser gegen eine Kieselsäurelösung von bestimmtem Gehalt (R. Nr. 52) eingestellt.
- 54 *Kobaltnitratnitritlösung*. 50 g Kobaltnitrat werden in 100 ccm destilliertem Wasser gelöst und mit 25 ccm Eisessig versetzt (Lösung a). 240 g Natriumnitrit (K₂O-frei) werden in 360 ccm Wasser gelöst (Lösung b). Die Lösungen a und b sind, getrennt aufbewahrt, unbegrenzt haltbar. Vor dem Gebrauch werden 1 Teil der Lösung a mit 3 Teilen der Lösung b gemischt. Durch die Mischung wird so lange Luft gegeben, bis keine nitrosen Gase mehr entweichen. Am nächsten Tag wird durch ein Blaubandfilter filtriert. Diese Lösung ist, im Eisschrank aufbewahrt, mehrere Tage haltbar.
- 55 *Kresolstandardlösung*, 1 ccm = 1 mg m-Kresol. 1 g chemisch reines m-Kresol wird mit destilliertem Wasser zu 1 Liter gelöst.
- 56 *Kupferstandardlösung*, 1 ccm = 0,1 mg Cu. 0,3928 g Kupfersulfat (CuSO₄ + 5 H₂O) werden unter Zugabe von 10 ccm N.-Schwefelsäure mit destilliertem Wasser zu 1 Liter gelöst.
- 57 *Kupferstandardlösung zur Bestimmung der Färbung*, 1 ccm = 1 mg Cu. 1,964 g Kupfersulfat (CuSO₄ + 5 H₂O) werden in destilliertem Wasser zu 500 ccm gelöst.
- 58 *Kuprisulfatlösung*, zur Tabelle 11, S. 188. 1,5 g Kupfersulfat (CuSO₄ + 5 H₂O) werden mit 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure in destilliertem Wasser gelöst und auf 100 ccm aufgefüllt.

¹ WINKLER: Beiträge zur Wasseranalyse, VII. Zeitschr. angew. Chem. 1921, 34, 143.
Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. VIII/2.

R. Nr.

- 59 *Lithiumhydratartratlösung.* 0,5 g Lithiumcarbonat werden mit 2 g Weinsäure und destilliertem Wasser zu 100 ccm gelöst. Nach Zugabe von 50 ccm 96%igem Alkohol mischt man und gibt 1 g reines Weinsteinpulver (Kaliumhydratartrat) hinzu. Die Lösung hält man im Vorrat. Bei Bedarf gießt man klar ab oder filtriert.
- 60 *Magnesiumstandardlösung.* 1 ccm = 0,06 mg Mg = 0,1 mg MgO. 60,3 mg Magnesium (-band) werden unter Zusatz von etwas Salzsäure in destilliertem Wasser gelöst, zur Trockne eingedampft und mit Wasser auf 1 Liter aufgefüllt.
- 61 *Mangansulfidlösung für maßanalytische Eisenbestimmung.* 67 g kristallisiertes $MnSO_4$ werden in 500 ccm Wasser unter Zusatz von 333 ccm Phosphorsäure ($D = 1,3$) und 133 ccm konzentrierter Schwefelsäure zu 1 Liter gelöst.
- 62 *Manganstandardlösung.* 1 ccm = 0,1 mg Mn. 0,406 g kristallisiertes Mangan ($MnSO_4 + 4 H_2O$), unverwitterte Krystalle, werden mit destilliertem Wasser zu 1 Liter gelöst.
- 63 *Mercurilösung zur Indigobestimmung.* 5 g Quecksilberchlorid und 5 g Natriumchlorid werden in destilliertem Wasser zu 100 ccm gelöst.
- 64 *Methylrotstammllösung.* 1 ccm = 1 mg Cl. 0,115 g Methylrot werden in 5 ccm N.-Natronlauge gelöst, mit Wasser verdünnt, 5 ccm $\frac{1}{100}$ N.-Natriumthiosulfat zugegeben und auf 100 ccm aufgefüllt.
- 64a *Methylrotstandardlösung als Chlorvergleichslösung.* 1 ccm = 0,01 mg Cl. 5 ccm der Methylrotstammllösung werden mit destilliertem Wasser zu 500 ccm verdünnt. Bei Anwendung von 100 ccm Untersuchungswasser entspricht 1 ccm 0,1 mg/Liter Cl. Für den Vergleich muß vorher mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert werden.
- 65 *β -Naphtholreagens nach RIEGLER.* 2 g reinstes 1—4 naphthionsaures Natrium und 1 g β -Naphthol werden mit 200 ccm Wasser kräftig geschüttelt, dann wird filtriert und das Filtrat, das farblos sein muß, in dunklen Flaschen aufbewahrt. In diesen ist das Naphtholreagens längere Zeit ohne Veränderung haltbar.
- 66 *Naphthylaminlösung.* 3 g α -Naphthylamin werden mit 700 ccm Wasser aufgeköcht und die farblose Lösung nach dem Filtrieren mit 300 ccm Eisessig versetzt.
- 67 *Natriumsulfidllösung* (vgl. D.A.B. 6, 772). 5 g kristallisiertes Natriumsulfid ($Na_2S + 9 H_2O$) werden in einer Mischung von 10 ccm Wasser und 30 ccm Glycerin gelöst. Die Lösung wird in gut verschlossener Flasche einige Tage beseite gestellt und dann wiederholt durch einen kleinen mit Wasser angefeuchteten Wattebausch filtriert, wodurch die für gewöhnlich zur Ausscheidung gelangten Ferrosulfidspuren zurückgehalten werden. Die Lösung ist in kleinen, etwa 5 ccm fassenden Tropffläschchen aufzubewahren. Bei der Prüfung auf Schwermetallsalze mit Hilfe von Natriumsulfidllösung ist, wenn nichts anderes vorgeschrieben ist, die Dauer der Beobachtung auf $\frac{1}{2}$ Minute zu beschränken.
- 68 *NESSLERSches Reagens* (vgl. D.A.B. 6, 773). 50 g Kaliumjodid werden in 50 ccm siedendem Wasser gelöst und mit einer konzentrierten Lösung von Quecksilberchlorid in siedendem Wasser versetzt, bis der dabei entstehende Niederschlag sich nicht mehr löst. Hierzu sind 20—25 g Quecksilberchlorid erforderlich. Nach dem Abkühlen wird filtriert, das Filtrat mit einer Lösung von 150 g Kaliumhydroxyd in 300 ccm Wasser versetzt und die Mischung mit Wasser auf 1 Liter verdünnt. Hierauf gibt man etwa 5 ccm der konzentrierten Quecksilberchloridlösung hinzu, läßt den gebildeten Niederschlag absetzen und gießt die überstehende Flüssigkeit klar ab. NESSLERSches Reagens ist in Flaschen mit gut schließendem Gummistopfen aufzubewahren.
- 69 *m-Nitranilingebrauchslösung.* 100 ccm m-Nitranilinstammllösung werden mit destilliertem Wasser zu 1 Liter verdünnt.
- 69a *m-Nitranilinstammllösung.* 0,138 g m-Nitranilin (= 1 Millimol) werden unter Zusatz von 101,4 ccm konzentrierter 37%iger Salzsäure in destilliertem Wasser gelöst und auf 1 Liter aufgefüllt. Auf Salzsäure bezogen ist die Lösung etwa normal.
- 70 *p-Nitranilinlösung.* 1,38 g p-Nitranilin werden in 310 ccm N.-Salzsäure gelöst und mit destilliertem Wasser auf 2 Liter aufgefüllt.
- 71 *Nitratstandardlösung.* 1 ccm = 0,1 mg NO_3 . 0,1635 g reines trockenes Natriumnitrat werden mit destilliertem Wasser zu 1 Liter gelöst.
- 72 *Nitritschwefelsäure zur Jodbestimmung.* 1 Körnchen, etwa 0,05 g Kalium- oder Natriumnitrit, wird in 10 ccm 3 N.-Schwefelsäure gelöst. Das Reagens ist täglich neu herzustellen.
- 73 *Nitritstandardlösung.* 1 ccm = 0,1 mg NO_2 . 0,15 g reinstes Natriumnitrit werden in destilliertem Wasser zu 1 Liter gelöst. Die Lösung muß frisch bereitet werden.
- 74 *Phenolphthaleinlösung zur Kohlensäurebestimmung.* 0,375 g Phenolphthalein werden in 95 vol.-%igem Alkohol zu 1 Liter gelöst. Die Lösung ist mit $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge bis zur schwachen Rosafärbung zu neutralisieren.

R. Nr.

- 75 *Phosphatlösung, primäre*, nach SÖRENSEN, zur Tabelle 4. 9,078 g primäres Kaliumphosphat werden in kohlenstoffsaurem destilliertem Wasser zu 1 Liter gelöst.
- 76 *Phosphatlösung, sekundäre*, nach SÖRENSEN, zur Tabelle 4. 11,876 g sekundäres Natriumphosphat ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$) werden in kohlenstoffsaurem destilliertem Wasser zu 1 Liter gelöst (vgl. S. 184).
- 77 *Phosphorstandardlösung*, 1 ccm = 0,1 mg P = 0,306 mg PO_4 . 1,155 g kristallisiertes Natriumphosphat ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12 \text{H}_2\text{O}$) werden mit destilliertem Wasser zu 1 Liter gelöst.
- 78 *Phosphorwolframsäure*. Eine Mischung von 25 g wolframsaurem Natrium, 20 g Phosphorsäure ($D = 1,71$) und 200 ccm destilliertem Wasser werden 3 Stunden auf dem Drahtnetz unter Nachfüllen des verdampften Wassers gekocht. Nach dem Erkalten füllt man im Meßkolben mit destilliertem Wasser auf 250 ccm auf. Getrennt löst man 75 g Weinsäure in 250 ccm destilliertem Wasser und gibt diese Lösung zu der ersten in den Meßkolben. Durch Mischung erhält man ein grünlich gefärbtes haltbares Reagens.
- 79 *Platinstandardlösung zur Bestimmung der Färbung*. 1 ccm = 1 mg Pt. 1,245 g Kaliumplatinchlorid und 1,008 g Kobaltchlorid ($\text{CoCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$) werden unter Zusatz von 100 ccm konzentrierter Salzsäure in destilliertem Wasser gelöst und auf 500 ccm aufgefüllt.
- 80 *Schwefelsäure mit Kaliumpermanganatzusatz*. Reine Schwefelsäure wird mit einer Spur Kaliumpermanganat versetzt. Sobald die grüne Säure durch Belichtung leicht violett geworden ist, kann sie verwendet werden.
- 81 *Schwefelwasserstoffstandardlösungen*. a) 100 mg kristallisiertes trockenes Natriumsulfid ($\text{Na}_2\text{S} + 9 \text{H}_2\text{O}$) werden mit 50 g Natriumnitrat und einigen Tropfen konzentriertem Ammoniak zu 100 ccm in destilliertem Wasser gelöst. Die Lösung ist nur wenige Stunden haltbar. 1 ccm = 0,142 mg H_2S . b) 2,4 g trockenes reines Arsentrisulfid (As_2S_3) werden im Porzellanmörser mit 97,6 g wasserfreiem Carbonat innigst verrieben und hieraus Tabletten zu 1 g gepreßt. Eine Tablette wird zu 100 ccm destilliertem Wasser gelöst. 1 ccm = 0,1 mg H_2S = 0,065 ccm H_2S bei 0° und 760 mm Druck. Vgl. Gas- u. Wasserfach 1929, 72, 154.
- 82 *Seifenlösung*. a) Bereitung der Kaliseife. 150 g Bleipflaster (vgl. D.A.B. 6, 209) werden auf dem Wasserbade erweicht und mit 40 Teilen reinem Kaliumcarbonat verrieben, bis eine völlig gleichförmige Masse entstanden ist. Man zieht mit starkem Alkohol aus, filtriert, destilliert den Alkohol ab und trocknet in einer Porzellanschale. b) Bereitung der Seifenlösung. 10 g der Kaliseife werden in 260 ccm heißem, 56%igem Alkohol gelöst, heiß filtriert und abgekühlt. Die konzentrierte Seifenlösung setzt im Winter Flocken ab, die durch Einstellen der Flasche in warmes Wasser zu lösen sind. c) Prüfung der Konzentration. 10 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Bariumchloridlösung werden mit destilliertem Wasser zu 200 ccm verdünnt. Hiervon füllt man 40 ccm in eine Schüttelflasche und titriert bis zur Schaumbildung. Der Stand der Seifenlösung in der Meßröhre muß 14° dH. zeigen oder man muß 2,7 ccm minus 0,1 ccm für die Schaumbildung = 2,6 ccm Seifenlösung verbraucht haben.
- 83 *Seignettesalzlösung zur Ammoniakbestimmung*. 50 g Seignettesalz werden in 100 ccm Wasser gelöst und mit 5 ccm NESSLERSchem Reagens versetzt. Von etwa gebildetem Niederschlag ist abzugießen und die Lösung im Dunkeln aufzubewahren.
- 84 *Seignettesalzlösung, 33% ig, zur Kohlensäurebestimmung*. 33 g Seignettesalz (Kaliumnatriumtartrat) werden in Wasser zu 100 ccm aufgelöst. Die Lösung muß gegen Phenolphthalein neutral reagieren (eventuell neutralisieren).
- 85 *Silberstammlösung*, 1 ccm = 0,1 mg Ag. 0,1575 g Silbernitrat werden mit 2 ccm 25%iger Salpetersäure in destilliertem Wasser zu 1 Liter gelöst.
- 85a *Silberstandardlösung*, 1 ccm = 0,01 mg = 10 γ Ag. 100 ccm der Silberstammlösung werden mit destilliertem Wasser zu 1 Liter verdünnt¹.
- 86 *Sodanatronlauge*. 100 g kristallisiertes Natriumcarbonat und 50 g Natriumhydroxyd werden in 300 ccm destilliertem Wasser in der Hitze unter Ersatz des verdampften Wassers gelöst.
- 87 *Stannochloridlösung*. 1 g Stannochlorid ($\text{SnCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$) wird in 10 ccm 25%iger Salzsäure und 40 ccm destilliertem Wasser gelöst, 1 Stückchen Zink der Lösung zugegeben und mit flüssigem Paraffin, das die Oxydation verhindert, überschichtet. Mit Hilfe einer Pipette wird das Reagens entnommen.
- 88 *Sulfanilsäurelösung, diazotiert*. 1,91 g Sulfanilsäure werden in destilliertem Wasser zu 200 ccm und 0,85 g Natriumnitrit in destilliertem Wasser zu 250 ccm gelöst. Außer-

¹ Die jeweils benötigte Menge ist mit Ammoniak zu neutralisieren.

R. Nr.

- dem wird Schwefelsäure mit Wasser im Verhältnis 1+3 verdünnt. 5 Tle. Sulfanilsäurelösung werden mit 1 Tl. verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit 5 Tln. Natriumnitritlösung unter Eiskühlung diazotiert.
- 89 *Titanlösung.* 1 g Titandioxyd (TiO_2) wird mit 20 g Kaliumpyrosulfat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$) geschmolzen. Nach dem Erkalten wird die Schmelze in 20 ccm kalter Schwefelsäure (1+3) gelöst und mit destilliertem Wasser auf 100 ccm aufgefüllt.
- 90 *o-Tolidinlösung.* 900 ccm destilliertes Wasser werden zum Sieden gebracht, 100 ccm konzentrierte Salzsäure ($D = 1,19$) und dann 1 g o-Tolidin (Schmelzpunkt 129°C) hinzugegeben. Nach kurzem Aufkochen und Abkühlen wird die Lösung auf 1 Liter aufgefüllt.
- 91 *Uranylmagnesiumacetatlösung zur Natriumbestimmung.* Das Fällungsreagens wird hergestellt durch Mischen gleicher Teile folgender Lösungen: a) 100 g Uranylacetat werden in 900 ccm destilliertem Wasser unter Zusatz von 60 g Eisessig gelöst. Die Lösung wird zu 1 Liter aufgefüllt. b) 333 g wasserfreies Magnesiumacetat werden unter Zusatz von 60 g Eisessig in gleicher Weise wie Lösung a zu 1 Liter gelöst.
- 92 *Wasserstoffsperoxydstammllösung mit 3% H_2O_2 .* Vor Gebrauch ist der Gehalt durch Titration mit $\frac{1}{10}$ N.-Kaliumpermanganatlösung zu bestimmen und dann zur Bereitung der Standardlösung im Verhältnis 1:100 zu verdünnen.
- 93 *Weinsteinlösung.* Eine Mischung von 100 ccm destilliertem Wasser und 50 ccm 96 % igem Alkohol wird mit 1 g Weinsteinpulver versetzt. Bei Bedarf gießt man vom Bodensatz klar ab und filtriert.
- 94 *Zinkstammllösung,* 1 ccm = 0,1 mg Zn. 0,100 g reinstes Zink wird in etwas überschüssiger verdünnter Salzsäure gelöst und mit destilliertem Wasser zu 1 Liter aufgefüllt.
- 94a *Zinkstandardlösung,* 1 ccm = 0,005 mg Zn. Bei Bedarf werden 5 ccm der Zinkstammllösung mit destilliertem Wasser zu 100 ccm verdünnt.

IV. Einheitsverfahren.

Auf keinem Gebiet der Lebensmittelchemie ist wohl eine größere Verschiedenheit der Untersuchungsverfahren zutage getreten als bei der Untersuchung des Wassers. Dies beruht vor allem darauf, daß das Wasser ganz verschiedenen Zwecken dient und infolgedessen von den verschiedenartigsten Untersuchungsstellen analysiert wird. Von vielen derartigen Stellen sind Untersuchungsvorschriften herausgegeben worden, die, da sie nur für den Einzelfall zugeschnitten sind, oft anderweitige Nachteile besitzen und keine Genauigkeit im Rahmen einer Vollanalyse gewährleisten. Trotzdem haben sie zur Sammlung von Erfahrungsmaterial geführt. Es wird daher in vielen Fällen schwer möglich sein, ohne weiteres eine Abänderung der betreffenden Untersuchungsmethodik durchzuführen.

Aber auch bei der gleichen Verwendung des Wassers sind nicht immer die erzielten Untersuchungsergebnisse miteinander zu vergleichen, in Beziehung zu bringen oder zu einer Gesamtbeurteilung zu verwerten. So kommt es nach HAUPT¹ oft vor, daß dasselbe Wasser an verschiedenen Stellen, nach verschiedenen Methoden und oft von ganz verschiedenen Gesichtspunkten aus, untersucht wird, so daß der Beurteiler nicht selten erst nach umständlicher Umrechnung ein richtiges Bild oder überhaupt keines aus den analytischen Werten gewinnen kann.

Um diese Mißstände zu beheben, sind z. B. von der American Public Health Association Standardmethoden herausgegeben worden, die auf knappem Raum, die in der amerikanischen Praxis erprobten Verfahren für die Untersuchung von Wasser und Abwasser bringen. Diese Vorschriften sind bereits in der 7. Auflage erschienen. Bald nach dem Herauskommen einer Neuauflage erfolgen in der Fachliteratur Abänderungsvorschläge und Neuanregungen, die dann schließlich wieder zu einer Umänderung des Buches führen. Auf diese Weise können sich die

¹ HAUPT: Vom Wasser 1928, 2, 11.

Vorschriften aber auf einen großen Kreis von Analytikern stützen, deren Erfahrungen sich in ihnen widerspiegeln. Bei jedem Kapitel wird auf die vorwiegend amerikanische Literatur verwiesen.

In Deutschland ist bereits in den „Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- und Genußmittel“ auch ein Abschnitt Trinkwasser in Bearbeitung von KÖNIG, HINTZ, JANKE und OHLMÜLLER (1899) aufgenommen worden.

Die Arbeitsgruppe für Wasserchemie des Vereins Deutscher Chemiker regte dann an, einen Weg zur Schaffung einheitlicher Untersuchungsmethoden für Trink-, Brauch- und Abwässer aller Art, sowie für Fluß- und sonstige Oberflächenwässer zu suchen, und berief hierzu am 7. 2. 28 nach Kassel, die auf diesem Gebiet tätigen Chemiker und Hygieniker. Nach HAUPT¹ ist — im Gegensatz zu den amerikanischen Methoden — erforderlich eine Sammlung wasseranalytischer Verfahren zu schaffen, die den Analytikern zunächst sagt, worauf und warum in einem praktischen Falle zu prüfen und dann, wie zu prüfen ist, und die geeignet ist, dem Chemiker mehr als ein bloßes „Kochbuch“ zu sein und unbeschadet genauer Angaben über die Ausführungsweise der einzelnen Verfahren doch eigenem Denken des Chemikers und dessen Findigkeit Raum läßt.

Es wurde ein Arbeitsausschuß unter dem Vorsitz von THIESING (später TILLMANS) mit Obmännern für die einzelnen Gebiete (Trinkwasser: OLSZEWSKI, Brauchwasser: SPLITTGERBER, Abwasser: NOLTE und Mineralwasser: FRESENIUS) gewählt. Auf dem Trinkwassergebiet wurden dann 1929 und 1930 die Vorschläge von 58 in- und ausländischen Chemikern in zwei vervielfältigten Grünbüchern niedergelegt. Aus ihnen stellte der Schriftführer der Arbeitsgruppe 1931/32 zunächst zwei mit Abbildungen überlastete gedruckte Blattfolgen (vgl. Fußnote 1, S. 25) zusammen. Auf dem Abwassergebiet erschien ein vervielfältigter Entwurf (vgl. Fußnote 2, S. 9 und Fußnote 7, S. 27 usw.) unter Mitarbeit von 37 Fachmännern im Mai 1934.

Inzwischen hatten die Flußwasseruntersuchungsämter die bei ihnen Verwendung findenden Untersuchungsmethoden² (vgl. z. B. Fußnote 1, S. 121) zusammengestellt. Die bei der Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene in Berlin-Dahlem zur Untersuchung der Abwässer und der Vorfluter sowie des Schlammes benutzten physikalischen und chemischen Untersuchungsverfahren sind von HORN, JORDAN, MEINCK und SANDER in einen Bericht vereinigt worden³.

In den Jahren 1931/1932 erschienen außerdem zum Teil in neuer Auflage verschiedene Bücher, die sich mit der Wasseruntersuchung befassen. Es sind nach der Reihenfolge des Erscheinens zu nennen: KLUT⁴, OHLMÜLLER-SPITTA-OLSZEWSKI⁵, SPLITTGERBER-NOLTE⁶ und TILLMANS⁷.

Aus ihnen war ersichtlich, daß allgemeine Ausführungen, Berechnungen usw. doch den Lehr- und Handbüchern vorbehalten bleiben müssen und daß es als zweckmäßig anzusehen ist, die „Einheitsverfahren“ nur als analytische Vor-

¹ HAUPT: Vom Wasser 1928, 2, 14. ² Wasser u. Abwasser 1931, 29, 182.

³ HORN, JORDAN, MEINCK u. SANDER: Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1932, 8, 1; 1934, 10, 127.

⁴ KLUT: Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle. Berlin: Julius Springer 1931 und 1938.

⁵ OHLMÜLLER-SPITTA-OLSZEWSKI: Untersuchung und Beurteilung des Wassers und Abwassers. Berlin: Julius Springer 1931.

⁶ SPLITTGERBER-NOLTE: Untersuchung des Wassers. Sonderdruck aus ABDERHALDENS Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. IV, Teil 15. Berlin: Urban & Schwarzenberg 1931.

⁷ TILLMANS: Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser. Halle: Wilhelm Knapp 1932.

schläge meist ohne Literaturangaben und weitere Hinweise zu bringen. STOFF und HAASE haben es 1934 übernommen, derartige Vorschläge der Wasseruntersuchung im Auftrage der Arbeitsgruppe für Wasserchemie als loses Blattbuch herauszubringen. Über Zwecke und Ziele dieser Blattsammlung, für die der Titel „Einheitsverfahren“ aus Zweckmäßigkeitsgründen beibehalten wurde, macht STOFF¹ nähere Ausführungen. Er gibt unter anderem an, daß diese Blattsammlung auf Vollständigkeit und innere Abgeschlossenheit keinen Anspruch erhebt, daß aber infolge des losen Blattsystems leicht Ergänzungen und Austauschungen vorgenommen werden können. Zum Nachschlagen werden einige Bücher — besonders die oben angeführten — empfohlen.

Erstmalig wurde in vorliegendem Handbuch, soweit es zweckmäßig erschien, bewußt die sowohl von STOFF und HAASE als auch die übrigen oben angegebenen einer Vereinheitlichung der Untersuchungsmethodik dienenden Vorschläge in kritischer Form mit verwertet. Die in dem gemeinsamen Bericht von HORN, JORDAN, MEINCK und SANDER zusammengestellten Arbeiten haben unter der Namensnennung des jeweiligen Verfassers Erwähnung gefunden. Der erste Teil² der Vorschläge von STOFF und HAASE wurde bei den verschiedenen Kapiteln unter der Bezeichnung „Einheitsverfahren“ berücksichtigt. Der abschließende zweite Teil³ soll nachstehend ergänzend behandelt werden.

Die Besprechung erfolgt nach der Reihenfolge des vorliegenden Handbuches, auf das auch die Seitenangaben hinweisen. E.V. bedeutet „Einheitsverfahren“.

Spez. Gewicht (vgl. S. 22). Die E.V. lassen das Spez. Gewicht als Dichte bei 15°, bezogen auf Wasser von 4°, angeben. Im Deutschen Arzneibuch, Ausgabe VI 1926, ist aber bereits die jetzt allgemein übliche Angabe der Dichte bei 20°, auf Wasser von 4° bezogen, vorgeschrieben worden.

Elektrolytisches Leitvermögen (vgl. S. 31). Die E.V. lassen nicht, wie üblich, die spezifische Leitfähigkeit angeben, sondern die spezifische Leitfähigkeit $\times 10^6$, unter Streichung der Dezimalstellen. Es empfiehlt sich jedoch, zu den so gewonnenen Zahlen als Erklärung beizusetzen: spezifische Leitfähigkeit $\times 10^6$. Während im Handbuch für die Festlegung des ungefähren Gehaltes an Elektrolyten die Angabe von THIEL⁴, spezifische Leitfähigkeit $\times 10^6 \times 0,55$ übernommen worden ist, schlagen die E.V. die Berechnung: spezifische Leitfähigkeit $\times 10^6 \times 0,75$ (ohne Quellenangabe) vor.

Lichtbrechung und Interferometerwert (vgl. S. 32). Die beiden Kapitel der E.V. sind zweckmäßig zusammenzuziehen. Die refraktometrische Messung stützt sich nach LÖWE⁵ auf den dem Verfertiger des Refraktometers bekannten Brechungsindex eines Glasprismas, während man sich bei dem Interferometer mit der Ermittlung des Unterschiedes der Lichtbrechung der Probe und der einer Vergleichslösung oder eines Vergleichsglases begnügt. Mit dem Refraktometer wird man konzentriertere Lösungen⁶ (Solquellen) bestimmen; schon bei Mineralwässer zieht bereits GRÜNHUT⁷ das Interferometer vor. Für die Wasseruntersuchung kommt daher zur Bestimmung der Lichtbrechung vor allem das Interferometer in Frage. Die E.V. empfehlen die Angabe in Trommelteilen, bezogen auf eine Schichtdicke von 1 cm, während nach S. 34 die Angabe in Trommelteilen für eine 8 cm dicke Schicht (unter Voraussetzung, daß die Anzahl der Trommelteile $\times 1,1$ ungefähr = mg/Liter NaCl ist) erfolgt. Diese Angabe ist meines Erachtens auch zweckmäßiger.

Kolloide (vgl. S. 34). Die Ausführungen der E.V. decken sich im großen und ganzen mit denen des Handbuches. Die E.V. lassen jedoch nach der Fällung mit einem Elektro-

¹ STOFF: Über Einheitsverfahren der physikalischen und chemischen Wasseruntersuchung. Vom Wasser 1934, 8, Teil 1, 3.

² Einheitsverfahren der Wasseruntersuchung. Berlin: Verlag Chemie 1936.

³ Erschienen Ende Februar 1940.

⁴ THIEL: Verwertung der Meßergebnisse der elektrolytischen Leitfähigkeit. Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/1, S. 259. Berlin: Julius Springer 1933.

⁵ LÖWE: Optische Messungen, in BERL-LUNGES Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., S. 823. Berlin: Julius Springer 1931.

⁶ Vgl. B. WAGNER: Tabellen zur Ermittlung des Prozentgehaltes wäßriger Lösungen. Sonderhausen: Selbstverlag 1907, jetzt Carl Zeiß, Jena.

⁷ GRÜNHUT: Untersuchung von Mineralwasser, in KÖNIG: Chemie der menschlichen Nahrung- und Genußmittel, Bd. 3, Teil 3. Berlin: Julius Springer 1918.

lyten (vgl. S. 35) den Niederschlag von der überstehenden Flüssigkeit dekantieren und nach Auflösung des Flockungsmittels durch Säuren die Kolloide wie Schwebestoffe filtrieren und gewichtsmäßig bestimmen (vgl. S. 26). Die Angabe erfolgt in auf ganze Milligramm/Liter abgerundeten Zahlen.

Organische Säuren (vgl. S. 45). Die Ausführungen im E.V. decken sich mit denen im Handbuch; statt 50 ccm werden nach den E.V. zweckmäßig 100 ccm angewendet. Bei der Bestimmung der gesamten freien Säure wird nicht nur Phenolphthalein, sondern 1 ccm Phenolphthaleinlösung (*R. Nr. 74*) und 0,1 ccm 0,1%iger Methylorangefärbung zugegeben. Falls Methylorange durch Rotfärbung Mineralsäure anzeigt, wird zunächst bis zum Umschlag nach Gelb und dann bis zur bleibenden Rötung mit $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge titriert. Bezüglich der Angabe in Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ N.-Lauge je Liter wird auf das auf S. 45 Gesagte verwiesen und die Angabe in Millival/Liter empfohlen.

Die Differenz zwischen d und c (S. 46) gibt den Gehalt an nicht flüchtiger organischer Säure (mit 90 multipliziert in Milligramm/Liter Milchsäure). Auch der Wert c (flüchtige organische Säure) kann unter Multiplikation mit 88 in Milligramm/Liter Buttersäure ausgedrückt werden. Es werden auf Milligramm/Liter abgerundete Zahlen angegeben. Beispiel: Organische Säuren (nicht flüchtig, berechnet als Milchsäure): 42 mg/Liter. Organische Säuren (mit Wasserdampf flüchtig, berechnet als Buttersäure): 14 mg/Liter.

Proteïdammoniak und Albuminoidammoniak (vgl. S. 63 und 64). Bei den E.V. ist ein Druckfehler richtig zu stellen; es muß am Schluß der Vorschrift nicht Ammoniumpersulfatlösung, sondern Ammoniumvergleichslösung heißen. Die Angabe der Ergebnisse soll unter 2 mg/Liter in auf Zehntel Milligramm/Liter, über 2 mg/Liter in auf Milligramm/Liter abgerundeten Zahlen angegeben werden. Bei dem Albuminoidammoniak erfolgt die Angabe durchweg in auf Milligramm/Liter abgerundeten Zahlen.

Sauerstoffzehrung und biochemischer Sauerstoffbedarf (vgl. S. 74). Die Bestimmung der Sauerstoffzehrung erfolgt nach den E.V. grundsätzlich nach 48 Stunden. Es empfiehlt sich jedoch, das auf S. 75 Gesagte zu beachten.

Die Berechnungsformel für den biochemischen Sauerstoffbedarf ist nur unter den auf S. 77 angegebenen Verhältnissen genügend genau.

Freies Chlor und unterchlorige Säure (vgl. S. 83). Der in den E.V. angegebene Nachweis von freiem Chlor, unterchloriger Säure und Salzen der unterchlorigen Säure mit Quecksilber läßt sich bei den meist im behandelten Trinkwasser noch vorhandenen sehr geringen Chlormengen kaum durchführen. Der auf S. 84 angegebene Chlornachweis von HAASE und GAD aus dem Jahre 1936 ist jetzt umgeändert worden.

Man versetzt 100 ccm des zu untersuchenden Wassers nicht mehr mit 0,4 ccm phosphorsaurem Reagens, sondern zunächst mit 1 ccm 5%iger Natriumpyrophosphatlösung (4 Wochen haltbar) und nach Umschütteln und 1 Minute langem Stehen mit 0,4 ccm salzsaurem Chlorreagens (1 g farbloses Dimethyl-p-phenyldiaminchlorhydrat werden in 50 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst und auf 250 ccm aufgefüllt). Nach nochmaligem Umschütteln und 1 Minute langem Stehen wird mit einer gleich behandelten, mit Methylrotlösung¹ bis zur Farbgleichheit versetzten gleich großen Menge Wassers verglichen. Bei Angabe der Ergebnisse auf S. 85 ist nach den E.V. nachzutragen, daß bei Mengen unter 0,3 mg/Liter freies Chlor auf Hundertstel Milligramm/Liter abgerundete Zahlen anzugeben sind.

Jodid (vgl. S. 91), das etwas sehr umständliche Verfahren nach VON FELLENBACH, ist durch das Verfahren von WINKLER (vgl. S. 92) ersetzt worden. Zweckmäßig geht man stets vom Alkoholauszug aus.

Fluorid (vgl. S. 92). Die Vorschrift der E.V. deckt sich mit der im Handbuch angegebenen, doch ist anschließend auf S. 93 auf eine Störung durch Aluminiumverbindungen Rücksicht genommen worden.

Sulfid (vgl. S. 94). Die erste Vorschrift, die in Abwesenheit von in Salzsäure unlöslichen Sulfiden ausgeführt werden soll, deckt sich grundsätzlich mit der auf S. 96 angegebenen Bestimmung des Gesamtschwefelwasserstoffgehaltes. Eine Erhitzung findet aber nicht statt. Es ist aber empfehlenswert, wie die E.V. angeben, das ausgeschiedene Cadmiumsulfid nach mehr als 10stündigem Stehen, über Asbest abzufiltrieren, kurz auszuwaschen und den Asbest in 50 ccm oder mehr $\frac{1}{100}$ N.-Jodlösung einzutragen, mit 20 ccm Phosphorsäure anzusäuern, und dann, wie auf S. 96 angegeben, zu titrieren. In Abwesenheit von in Salzsäure unlöslichen Sulfiden versetzt man nach den E.V. den bei der ersten Bestimmung verbleibenden Kolbeninhalt mit 10 ccm Salpetersäure (D 1,4) und nach 10 Minuten mit 50 ccm Bromwasser. Nach Wegkochen des überschüssigen Broms fällt man im Filtrat das gebildete Sulfat als Bariumsulfat (vgl. S. 101). Es werden auf ganze Milligramm/Liter

¹ 0,115 g Methylrot werden in 5 ccm N.-Natronlauge und 95 ccm destilliertem Wasser gelöst. Die erhaltene haltbare Stammlösung wird im Verhältnis 1:100 verdünnt. Bei Anwendung von 100 ccm Untersuchungswasser entspricht 1 ccm der verdünnten Methylrotlösung 0,1 mg/Liter freiem Chlor.

abgerundete Zahlen nach Umrechnung auf Schwefelwasserstoff (vgl. S. 102) angegeben. Beispiel: Sulfid (H_2S) 8 mg/Liter.

Zersetzlichkeit und Haltbarkeit (vgl. S. 97). Unter Zersetzlichkeit verstehen die E.V. die Fäulnisfähigkeitsprobe durch Feststellung des gebildeten Schwefelwasserstoffes und unter Haltbarkeit die Methylenblauprobe.

Arsenverbindungen (vgl. S. 111). Die E.V. geben für größere Arsenat- und Arsenitmengen eine maßanalytische Bestimmung an, in der sie den nach BEEK und MERRIS S. 112 entwickelten Arsenwasserstoff in 20 ccm 5%iger Quecksilberlösung auffangen. Nach Aufkochen bestimmt man im abgekühlten Filtrat die arsenige Säure nach Zugabe von 5 g Natriumbicarbonat, 1 g Kaliumjodid und Stärke. 1 ccm $1/100$ N.-Jodlösung entspricht 0,49 mg/Liter As_2O_3 oder 0,91 mg/Liter AsO_4 .

Kalium (vgl. S. 115 und 117). Die E.V. bestimmen das Kalium nach der alten Kaliumperchloratmethode.

Natrium (vgl. S. 115 und 118). Die E.V. berechnen den Natriumgehalt aus der Summe der nach Beseitigung der Schwermetalle, Erdalkalien und des Sulfates isolierten Chloride der Alkalien minus Kaliumchlorid.

Aluminium (vgl. S. 130). Die E.V. geben nur als colorimetrische Bestimmung das Verfahren mit Hämatoxylin S. 131 an. Für die gewichtsanalytische Bestimmung wird erst das Eisen mit Natronlauge und dann das Aluminium mit Ammoniak gefällt.

Spektrographische Untersuchung. In den E.V. werden nur kurz die Emissionsspektalanalyse (vgl. S. 133) und die Absorptionsspektalanalyse (vgl. S. 156) erwähnt.

Zink (vgl. S. 140). Die E.V. stellen nur die Trübung fest, die mit Natriumsulfid entsteht. Es werden auf Zehntel Milligramm/Liter abgerundete Zahlen angegeben.

Chrom und Chromat (vgl. S. 143). Zunächst wird die Färbung der Soda-Salpeterschmelze des Abdampfrückstandes beobachtet und dann in ihr das Chrom jodometrisch bestimmt.

Kupfer. Die E.V. geben das Verfahren nach WINKLER, vgl. S. 150, an, dagegen bei der Bestimmung des Silbers für das eventuell vorhandene Kupfer, das Verfahren mit Pyridin und Rhodan S. 149.

Silber (vgl. S. 151). Die Bestimmung erfolgt mit Natriumsulfid. Siehe Verfahren nach WINKLER S. 150.

Phenole (vgl. S. 157). Die E.V. lassen 1 Liter des zu untersuchenden Wassers mit Natronlauge stark alkalisch machen und auf 250 ccm einengen. Nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure wird bis auf einen Rest von ungefähr 50 ccm abdestilliert; nach dem Abkühlen setzt man nochmals 250 ccm Wasser hinzu und destilliert wieder bis auf ungefähr 50 ccm ab.

Im Destillationsrückstand werden die nicht flüchtigen Phenole wie auf S. 160 ausgeführt, bestimmt und in Milligramm/Liter angegeben.

Die vereinigten Destillate säuert man mit Phosphorsäure an, gibt entsprechend der auf S. 160 angeführten Vorschrift 5 g Kupfersulfat hinzu und destilliert in einem Meßkolben, der mit 10 ccm kalt gesättigter Sodalösung beschickt wurde, bis auf etwa 75 ccm ab und füllt auf.

Beträgt die Phenolmenge über 2 mg/Liter, so wendet man die Bromierung an (vgl. S. 160 und 161). Man gibt zu dem Destillat oder zu einem aliquoten Teil je nach dem Phenolgehalt $1/10$ * oder $1/100$ N.-Bromat-Bromidlösung und säuert mit Salzsäure an. Der Zusatz der Bromatlösung ist so zu bemessen, daß nach 10 Minuten eine schwache Gelbfärbung eintritt. Nach dreistündigem Stehen in verschlossener, öfter umgeschüttelten Flasche wird 1 g Kaliumjodid zugesetzt und nach 10 Minuten mit Stärke und Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert. 1 ccm $1/10$ N.-Bromatlösung = 1,8 mg Phenole (Kresol siehe S. 161).

Bei Phenolmengen unter 2 mg/Liter wird das Verfahren nach FOLIN-DENIS (vgl. S. 161) ausgeführt. An Stelle dieses Verfahrens kann auch meines Erachtens sehr gut das Verfahren nach HINDEN S. 161 benutzt werden. Als Phenolvergleichslösung wird nach den E.V. eine Lösung von 6 g reinem Phenol und 4 g reinem Kresol in 1 Liter genommen, die in brauner Flasche aufbewahrt einige Wochen haltbar ist. 1 ccm = 10 mg Phenole.

Für die Angabe der Ergebnisse des titrimetrischen und colorimetrischen Verfahrens gilt das auf S. 164 Gesagte unter Berücksichtigung der angewendeten Menge Destillats und der Wasserprobe.

Auf die in den E.V. aufgenommenen Bestimmungen der Kohlenwasserstoffe, des Pyridins, der Pikrate, der Titansäure sowie des Bariums und des Strontiums, die nur in Sonderfällen vorkommen, wird auf die Originalausführungen verwiesen.

Die Bestimmungen der Radioaktivität, der Gefrierpunktserniedrigung, des Bromids, des Lithiums, der Borsäure sowie des oben bereits angeführten Bariums und Strontiums kommen in der Hauptsache für die Untersuchung der Mineralwässer in Betracht.

* Zur Herstellung der $1/10$ N.-Bromat-Bromidlösung werden 2,7837 g bei 100° getrocknetes Kaliumbromat und 20 g Kaliumbromid zu 1 Liter gelöst.

Beurteilung des Trink- und Brauchwassers auf Grund der chemischen und physikalischen Untersuchung.

(Von Wo. OLSZEWSKI-Dresden.)

I. Allgemeines.

Eingehend hat SIERP in der Technologie des Wassers¹ über den Kreislauf und die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Wassers berichtet. Die vier Arten, die für die Wassergewinnung in Frage kommen: Regenwasser, Quellwasser, Grundwasser und Oberflächenwasser, sind beschrieben. Außerdem werden die Veränderungen, die es erleiden kann, und die Verunreinigungen, denen es ausgesetzt ist, dargelegt. Die Anforderungen, die an ein Trinkwasser gestellt werden können, sind in einem besonderen Kapitel erwähnt und auch die für Brauchwasser in Betracht kommenden sind behandelt.

Bei nicht vollkommen einwandfreier Beschaffenheit des Wassers in chemischer oder bakteriologischer Hinsicht ist eine Aufbereitung notwendig. SIERP² schildert, wann einzelne Verfahren anzuwenden sind und wie sie zweckentsprechend ausgeführt werden sollten. Auch Anforderungen, die an die Aufbereitung zu stellen sind, sind in den einzelnen Kapiteln enthalten.

Es fehlt aber eine zusammenfassende Betrachtung über die naturwissenschaftlichen Zusammenhänge, die zu einer kritischen Würdigung der Wasserbeschaffenheit für den zu verwendenden Zweck führen. Auch ist es notwendig, die eigene EntschlieÙung fördernde Leitsätze aufzustellen, die auf der durch die chemische und physikalische Untersuchung ermittelten Zusammensetzung des Wassers beruhen. Durch diese Darlegungen kann auf Auffälliges unter stichhaltiger Begründung aufmerksam gemacht und der Verdacht auf Verunreinigungen zur Unterstützung der abschließenden hygienischen Schlußfolgerung (vergl. S. 295) gelenkt werden. Durch die chemische Untersuchung soll aber auch die Möglichkeit einer Verwendung des Wassers zu wirtschaftlichen und technischen Zwecken erkundet werden. Es mußten daher auch derartige Hinweise berücksichtigt werden (vgl. S. 19 unter d).

¹ SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1. 1939.

² SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 11—13. 1939.

1. Regenwasser.

Grundsätzlich sollte ein Regenwasser ungekocht oder ungereinigt nicht zum Trinken benutzt werden, da es bei seiner Sammlung¹ stets mehr oder weniger verunreinigt wird. Namentlich enthält das in Industriegebieten gesammelte Regenwasser Verunreinigungen.

NIGGEMEYER² ermittelte in dem Gebiet Gelsenkirchen-Dortmund bei 1 mm Regenhöhe in 1 Liter 73—93 mg organische und 146—179 mg anorganische Schwebeteilchen. Während die organischen Schwebestoffe hauptsächlich aus Kohle- und Staubeilchen bestehen, ergab die Analyse der anorganischen Stoffe 124—136 mg SO₃, 41—47 mg CaO und 10—13 mg Cl.

Häufig wurde auch Schweflige Säure gefunden, die allmählich in Schwefelsäure übergeht. Durch Verbesserung der Feuerungsanlagen kann die Luft reiner gehalten werden. Frisch gefallenes Regenwasser enthält auch kleine Lebewesen verschiedenster Art: Bakterien, Schimmelsporen, Hefarten usw., so daß die im Regenwasser vorhandenen organischen Stoffe bei hoher Sommer-temperatur sich leicht zersetzen. CZENSNY³ wies in Schneeschmelzwässern Sulfat in der Nähe von Schornsteinen nach.

Manche Gegenden, z. B. Helgoland, sind ausschließlich auf die Versorgung mit Niederschlagswasser angewiesen.

Da sich wegen der geologischen Beschaffenheit der Insel nirgends Grundwasseransammlungen finden, wird das Regenwasser in Behältern auf den Hausdächern aufgefangen, wodurch verschiedene Verunreinigungsmöglichkeiten gegeben sind. Das Wasser wird von da in Zisternen geleitet; außerdem befinden sich in manchen Häusern Hochbehälter. Das Zisternenwasser hat einen ziemlich hohen Glührückstand namentlich an Chlorid, infolge von Beimengungen durch Salze des Meerwassers zu den Niederschlägen. HÖLL⁴ berichtet über die bleiangreifenden Eigenschaften dieses Wassers. Infolge der Verunreinigungen hat das Wasser oft eine gelbliche Färbung. Sie wird namentlich durch organische Stoffe (s. S. 304) hervorgerufen. Der Kaliumpermanganatverbrauch beträgt meistens über 30, oft sogar über 50 mg/Liter.

2. Oberflächenwasser.

Nach REICHEL⁵ wird von dem jetzigen Wasserbedarf etwa 7% aus Flußwasser und 5% aus Talsperrenwasser gedeckt. Es müssen sich daher auch die Grundsätze für eine Trink- und Brauchwasserbeurteilung auf die chemischen und physikalischen Vorgänge in den Gewässern erstrecken. In einem Oberflächenwasser spielen sich chemische Umwandlungsprozesse ab, die meist unter Mitwirkung von Lebewesen, also biologisch, erfolgen.

Nähere Ausführungen über die Selbstreinigung der Gewässer macht SIERP⁶.

Das Wasser nimmt, wie schon beim Regenwasser angegeben, leicht Stoffe häufig unter Zersetzungserscheinungen auf. Diese zersetzenden Erscheinungen beruhen entweder auf einer Oxydation oder auf einer Reduktion. In allen Wässern finden somit Oxydations- und Reduktionsvorgänge statt und der Charakter eines Gewässers hängt in erster Linie von dem Gleichgewicht zwischen Oxydation und Reduktion ab.

Man kann ebenso wie für einen menschlichen oder tierischen Körper⁷ auch für ein Gewässer von der Bilanz des Stoffwechsels sprechen.

¹ Siehe Fußnote 4, S. 291. ² NIGGEMEYER, H.: Inaug.-Diss. Münster 1915.

³ CZENSNY: Die chemische Zusammensetzung von Schneeschmelzwässern. Mitt. Fischereivereine 1931, 35, 508.

⁴ HÖLL: Über die Trinkwasserversorgung der Insel Helgoland und über das Vorkommen von bleihaltigem Trinkwasser daselbst. Arch. Hygiene 1935, 113, 283.

⁵ REICHEL: Die hygienischen und wasserwirtschaftlichen Grundlagen zur Sicherung der zukünftigen Trinkwasserversorgung Deutschlands. Reichsgesundheitsbl. 1938, Nr. 52, 4. Beiheft.

⁶ SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 240—252. 1939.

⁷ Vgl. BROEMSER: Lehrbuch der Physiologie. Leipzig: Georg Thieme 1938.

Außer den primär in das Wasser gelangenden Stoffen kann man aber auch noch eine sekundäre Verunreinigung feststellen, die dadurch zustande kommt, daß die durch die Zersetzung der organischen Stoffe hervorgerufene Flora und Fauna infolge ihrer begrenzten Lebensdauer abstirbt und somit eine sekundäre Verunreinigung bewirkt (vgl. S. 170).

Zunächst sei der Kohlenstoffhaushalt betrachtet. Kohlenstoffhaltige organische Stoffe werden entweder anaerob durch Reduktions-(Fäulnis-)vorgänge unter Bildung von Methan oder meist aerob durch Oxydationsvorgänge (kalte, nasse Verbrennung) unter Sauerstoffaufnahme abgebaut. Nach den physiologischen Erkenntnissen kann man eine Stoffwechsellanz des menschlichen und tierischen Körpers durch die Untersuchung der Atmung anstellen, da meist die kohlenstoffhaltigen organischen Stoffe ziemlich restlos in Form von Kohlensäure ausgeschieden werden. In einem Gewässer findet man nicht immer eine solche restlose Umwandlung der in das Wasser gelangenden organischen kohlenstoffhaltigen Stoffe.

Meist steht im Wasser nur der Sauerstoff zur Verfügung, der durch Grünpflanzen unter Einwirkung des Lichtes erzeugt wird¹ (die Sauerstoffproduktion kann so groß sein, daß das Wasser an Sauerstoff übersättigt ist), sowie der Sauerstoff, der aus der Luft an der Oberfläche des Wassers in das Wasser hineindiffundiert² oder aus leicht abspaltbaren Verbindungen in das Wasser gelangt. Nur unter Mitwirkung von kleinen Lebewesen kann derartige Sauerstoff zur weitgehenden Oxydation benutzt werden, die sonst bei reinem Sauerstoff oder bei erhöhtem Druck oder erhöhter Temperatur zu bewerkstelligen wäre. Ein restloser Abbau wird aber meist doch nicht erreicht, da sich ein von den jeweiligen Verhältnissen abhängiger Gleichgewichtszustand³ zwischen dem Rest an organischer Substanz und dem biologischen Leben einstellt, bei dem die biochemischen Oxydationsvorgänge nur noch sehr langsam erfolgen.

In einem Gewässer, das reichlich organische Stoffe abzubauen hat, findet man oft ein Sauerstoffdefizit. Einen Maßstab für die noch abzubauenen organischen Stoffe hat man in der Sauerstoffzehrung und im biochemischen Sauerstoffbedarf. Die abgebaute organische Substanz findet man genau wie bei der Atmung in der Feststellung der Kohlensäure. Schwierig ist es aber, den Gehalt an noch zu zersetzenden kohlenstoffhaltigen Stoffen zu bestimmen. Den besten Maßstab hierfür gäbe die Feststellung des organischen Kohlenstoffes (vgl. S. 56). Die Bestimmung ist nur etwas umständlich und verlangt eine gewisse analytische Fertigkeit. Man behilft sich daher hauptsächlich mit indirekten Methoden, z. B. mit der Bestimmung des Kaliumpermanganatverbrauches, durch die eigentlich nur der Sauerstoff, der bei Kochtemperatur zum Zersetzen bestimmter organischer Substanzen notwendig ist, gemessen wird. Man kommt somit meist bei der Feststellung der Zersetzung von kohlenstoffhaltigen organischen Stoffen mit der Erkundung des Sauerstoffhaushaltes aus.

¹ Vgl. G. J. SCHROEPFER u. J. A. SCHILDS: Pollution and recovery of the Mississippi River at and below Minneapolis and St. Paul. (Verschmutzung und Selbstreinigung des Mississippi bei und unterhalb von Minneapolis und St. Paul.) Sewage Works Journ. 1931, Okt., 693—712. Ref. Wasser u. Abwasser 1932, 29, 279. — RUDOLFS, W. u. H. HEUKELEKIAN: Effect of Sunlight and green organisms on re-aeration of streams. (Der Einfluß des Sonnenlichtes und chlorophyllhaltiger Organismen auf die Durchlüftung der Flüsse.) Ind. engin. Chem. 1931, 23, 75—78. Ref. Wasser u. Abwasser 1932, 29, 28. — CALVERT, C. K.: Effect of sunlight on dissolved oxygen in White River. (Einfluß des Sonnenlichtes auf den gelösten Sauerstoff im White-River.) Sewage Works Journ. 1933, 5, 685. Ref. Wasser u. Abwasser 1934, 32, 28.

² STREETER: Measures of natural oxydation in polluted streams. II. The reaeration factor and oxygen balance. (Die natürliche Oxydation in verschmutzten Flüssen. II. Wiederbelüftung und Sauerstoffgleichgewicht.) Sewage Works Journ. 1935, 7, 534—552. Ref. Wasser u. Abwasser 1935, 33, 307. — MAHR: Versuche über die Sauerstoffaufnahme von fließenden Gewässern. Vom Wasser 1936, 11, 198. — GRIESECKE u. ZELLER: Secondary treatment of sewage in an artificial lake. (Biologische Abwasserreinigung in einem künstlichen See.) Engin. News-Rec. 1936, 674—677. Ref. Wasser u. Abwasser 1937, 35, 58. — VIEHL, K.: Einfluß der Temperatur und der Jahreszeit auf die Reinigungswirkung eines Stausees. Vom Wasser 1937, 12, 246—259.

³ Prüfung des Zustandes des Abwassers hinsichtlich des Sauerstoffgleichgewichtes. Gesundh.-Ing. 1930, 53, 513.

Eine zusammenfassende Darstellung der Entwicklung der Lehre von der Selbstreinigung der Gewässer gibt SPITTA¹. Eine Monographie über den Sauerstoffhaushalt der Seen hat GROTE² zusammengestellt.

Ebenso wie nach den physiologischen Erkenntnissen der durch die Nahrung aufgenommene Stickstoff eine besondere Beurteilung erfordert und schließlich als Harnstoff ausgeschieden wird, so kann man auch in den Gewässern einen Stickstoffhaushalt feststellen, bei dem als Oxydationsendprodukt Nitrat auftritt und als Reduktionsendprodukt Ammoniak. Diesem Stickstoffhaushalt nachzuspüren ist sehr aufschlußreich. Es wird aber dadurch kompliziert, daß auch bei der sekundären Verunreinigung Plasma zur Zersetzung kommt, wodurch z. B. ein Ammoniakgehalt entstehen kann.

VON GONZENBACH³ will durch Bestimmung der Aminosäuren mit Hilfe der FOLIN-Reaktion (vgl. S. 64) ein gutes Bild über Eiweißaufbau und -abbau in einem Seewasser erhalten.

Ähnlich wie bei den physiologischen Prozessen der aufgenommene Schwefel als Schwefelsäureverbindung und der aufgenommene Phosphor als Phosphorsäureverbindung in den verschiedensten Ausscheidungsprodukten in Erscheinung tritt, kann man bei den Gewässern von einem Schwefelhaushalt, bei dem als Oxydationsendprodukt Sulfat und als Reduktionsextrem Schwefelwasserstoff entsteht, sprechen. Für den Phosphor gilt das gleiche (vgl. S. 106). Hierbei ist als Oxydationsprodukt Phosphat und als Reduktionsextrem Phosphorwasserstoff zu betrachten.

Über das Auftreten von Phosphorwasserstoff berichten unter anderen LÜNING und BROHM⁴ in zwei Brunnen. Als wahrscheinliche Ursache wurde das Eindringen von Saft aus Zuckerrübenschnitzeln und -blättern, die in Gruben mit durchlässiger Sohle in der Umgebung der Brunnen eingesäuert waren, festgestellt.

Besonders aufschlußreich wären die Bestimmungen des organischen Stickstoffes, des organischen Schwefels und des organischen Phosphors. Diese Bestimmungen sind aber noch weniger zuverlässig (zuma! bei den sehr geringen Mengen) als die des organischen Kohlenstoffes. Meist muß man sich damit begnügen, den organisch gebundenen Stickstoff, Schwefel oder Phosphor aus Differenzberechnungen nach Feststellung des Gesamtgehaltes zu ermitteln [beim organischen Schwefel z. B. aus der Differenz von Gesamtschwefelgehalt minus (sulfidischem plus Sulfatschwefel)].

Wie bereits auf S. 171 angegeben, besteht auch eine Wechselwirkung zwischen Wasser und Schlamm. Besonders aufschlußreich für den gesamten Stoffhaushalt ist die Untersuchung des bodennahen Wassers, da in ihm durch die Suspensionen und die kolloid gelösten Stoffe starke Adsorptionen stattfinden. Auch Eisen und Mangan nehmen je nach der Säurestufe und dem Carbonatgehalt des Wassers am Stoffkreislauf teil⁵.

3. Grundwasser.

Nach REICHLÉ⁶ wird von dem jetzigen Wasserbedarf 33% aus echtem Grundwasser und 55% aus uferfiltriertem und künstlichem Grundwasser gedeckt. Über die Unterschiede beider Wässer und über die Zusammensetzung des Grundwassers berichtet SIERP⁷.

Auch im Boden findet eine Zersetzung der organischen Stoffe unter Mithilfe von Mikroben statt.

¹ SPITTA: Zur Entwicklung der Lehre von der Selbstreinigung der Gewässer. *Gesundh.-Ing.* 1936, 59, 363.

² GROTE: Der Sauerstoffhaushalt der Seen. Bd. 14 der Sammlung: Die Binnengewässer. Stuttgart: E. Schweizerbart 1934.

³ VON GONZENBACH: Wissenschaftliche Erforschung des Zürichsees 1929—1933. Zürich: Selbstverlag der Wasserversorgung der Stadt Zürich 1936.

⁴ LÜNING u. BROHM: Über das Vorkommen von Phosphorwasserstoff in Brunnenwässern. *Z.* 1933, 66, 460.

⁵ OHLE: Die Bedeutung der Austauschvorgänge zwischen Schlamm und Wasser für den Stoffkreislauf der Gewässer. *Vom Wasser* 1938, 18, 87.

⁶ Siehe Fußnote 5, S. 292.

⁷ SIERP: Vgl. dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 34—36. Berlin: Julius Springer 1939.

In Niederländisch-Indien besteht z. B. noch die Fäkalienbeseitigung durch Abortgruben (Septictanks) mit nachfolgender Bodenversickerung. MOMM und SCHAAFSMA¹ stellten durch Grundbohrungen fest, daß überall da, wo ein Versickern von Fäkalstoffen stattgefunden hatte, im Boden Fäkalmikroben noch in einer Tiefe von etwa 10 m nachzuweisen waren. Die Vernichtung der Fäkalstoffe und Fäkalmikroben geht in größeren Tiefen sehr langsam vor sich. Über Veränderungen des Bodens durch Abwasser berichtet WEBER². Einen Abbau der organischen Stoffe kann man, wenn auch nicht in diesem Ausmaße, bei uferfiltriertem Grundwasser feststellen.

Bei der Zersetzung der organischen Stoffe im Boden spaltet sich Kohlensäure unter Verbrauch von Sauerstoff ab, und nebenbei wird etwas Wasser gebildet. Bei starkem Sauerstoffrückgang werden auch andere sauerstoffreiche Substanzen, Braunstein usw., zur Sauerstoffabgabe mit herangezogen. Es bilden sich Manganosalze, die im Wasser löslich sind. Durch Reduktionsvorgänge (vgl. S. 301) können außerdem aus Sulfat und Nitrat Schwefelwasserstoff und Ammoniak entstehen. Da das Spez. Gewicht der reichlich gebildeten Kohlensäure höher ist als das der Luft, kann ein Entweichen der Kohlensäure nicht stattfinden. Sie verbleibt im Boden und wird vom Wasser gelöst. Nach RAMMANN³ greift die freie Kohlensäure Silicat an und zersetzt es unter Bildung von saurem Carbonat. Bei den verschiedenen Arten der Verwitterung⁴ kann Kieselsäure und auch Tonerde mit fortgeführt werden, die eventuell an anderer Stelle wieder zum Absetzen kommt. Eisen und Mangan gehen meist als Bicarbonat, weniger als Sulfat in Lösung. Häufig scheiden auch Eisensulfatlösungen in Berührung mit Manganoxyden Eisenhydroxyd aus und nehmen Mangan auf.

4. Folgerungen.

Die vorstehenden Darlegungen sollen vor allem zeigen, daß bei einer sinn-gemäßen Beurteilung eines Wassers Ermittlungen über die weiteren Zusammenhänge und der Veränderungen der durch das Wasser aufgenommenen Stoffe notwendig sind. Gerade die Chemie als Lehre von der Umwandlung der Stoffe kann hier Hinweise geben, die zu einer Aufklärung der Verhältnisse führen.

Wenn im nachfolgenden zur Erleichterung der Beurteilung für die Praxis Zahlen angegeben werden, so ist doch ausdrücklich darauf hinzuweisen, daß derartige Angaben nur Behelfsmittel vorstellen. Gerade die inneren Zusammenhänge, die in fast jedem Fall anders geartet sind, bewirken Variationen, die unter Umständen zu vollkommen abgeänderten zahlenmäßigen Bewertungen führen.

Gewiß hätten Juristen, wie HELFER⁵ mit Recht ausführt, sehr gern solche Grenzzahlen zur Verfügung, um sie bei den „Bedingungen“ oder „Auflagen“ mit anführen zu können. Der Sachverständige muß hier äußerste Vorsicht empfehlen.

Nach einer Bekanntmachung des Bayerischen Staatsministeriums des Innern⁶ obliegt die chemische Wasseruntersuchung von Trink- und Nutzwasseranlagen ausschließlich den öffentlichen chemischen Untersuchungsanstalten⁷.

Die Ergebnisse sind den Gesundheitsämtern zur Verfügung zu stellen, denen eine abschließende Schlußfolgerung in hygienischer Hinsicht zusteht.

¹ MOMM u. SCHAAFSMA: Mitteilungen aus dem Dienst der Volksgesundheit in Niederländisch-Indien 1933, Teil III, S. 181. (Deutscher Sonderabdruck.)

² WEBER: Über Veränderungen des Bodens durch Abwässer. Kulturtechniker 1937, 40, 336.

³ RAMMANN: Zeitschr. Forst- u. Jagdwesen 1922, H. 1.

⁴ Vgl. BEHREND u. BERG: Chemische Geologie. Stuttgart: Ferdinand Enke 1927.

⁵ HELFER: Giftwirkung auf Fische, ihre Ermittlung durch Versuche und die Bewertung der Ergebnisse. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1936, 12, 53.

⁶ Bekanntmachung über die Ausführung des Lebensmittelgesetzes vom 20. 10. 1938, Bay. Gesetz- u. VO.-Bl. Nr. 36, München I. 11. 1938.

⁷ Diese erläutern zweckmäßig die ermittelte Zusammensetzung des Wassers und machen auf Auffälliges unter stichhaltiger Begründung aufmerksam.

II. Einzelne Bestandteile.

1. Geruch, Geschmack und Temperatur.

Trink- und Brauchwasser sollen keinen fremdartigen Geruch und Geschmack haben (vgl. S. 20).

Schwefelwasserstoff kann aber, wie auf S. 94 ausgeführt, durch Reduktion in einem eisenhaltigen Wasser auftreten.

In allen Fällen ist bei auffälligem Geschmack oder Geruch der Ursache nachzugehen.

Eine Temperaturkonstanz von 7—12° wird man nur vom Grundwasser verlangen können. Dort weisen starke Temperaturschwankungen auf einen Zufluß von oberirdischem Wasser, namentlich während Schneeschmelzen, Hochwässern und starken Niederschlägen hin. Siehe auch S. 16.

Eine gleichbleibende Temperatur schließt jedoch verunreinigende Zuflüsse nicht aus, da im Boden oft ein Temperatursgleich der geringen Zuflüsse stattfindet.

Oberflächenwasser sind naturgemäß von der Lufttemperatur abhängig. Bei tiefen Talsperren wird eine größere Temperaturkonstanz erzielt.

Es ist aber zu beachten, daß auch bei diesen Talsperren das zufließende kalte Wasser sich in größeren Tiefen unterschichten kann.

Bei einer Temperatur von über 17° wird das Wassernicht mehr als erfrischend empfunden. Kälteres Wasser (unter 5°) in großen Mengen auf einmal genossen, führt leicht zu Störungen im Magen- und Darmkanal.

Bei einer Wassertemperatur unter 2° kann bei nicht sehr tiefer Verlegung der Rohre ein leichteres Einfrieren stattfinden.

2. Trübung und Färbung¹.

Trübungen werden im allgemeinen durch kolloidale Stoffe hervorgerufen. Meist beruhen sie auf Ton- und Lehmteilchen, sie können aber auch auf einem Gehalt an Schwermetallen, besonders an Eisen (s. S. 133), zurückzuführen sein. Wenn auch geringe Trübungen die Verwendung eines Wassers nicht ausschließen, so pflegen doch plötzlich auftretende Trübungen auf ein Eindringen von Oberflächenwasser hinzuweisen.

Stärker getrübt Wasser kann ohne technische Behandlung nicht verwendet werden, besonders da auch die Wirkung von Entkeimungsmitteln wie Chlor, Silber usw. hierdurch in Frage gestellt wird. Als äußerste Grenze kann eine Trübung entsprechend 8° (mg/Liter Kieselgur) bei kleineren Anlagen angesehen werden, während größere einen schärferen Maßstab anlegen müssen.

Trübungen kann man zur rechten Zeit erkennen bei Verwendung von selbstanzeigenden und -registrierenden Trübungsmessern¹.

Auch Talsperrenwasser kann getrübt sein.

WIEDERHOLD und HEINSEN² berichten über Erscheinungen, die bei jedem stärkeren Hochwasser bei der Sösetalsperre auftreten. Der gesamte Inhalt des verhältnismäßig großen Sperrbeckens (26 Mio/cbm) wird in 1—2 Tagen von der Hochwasserwelle (Schneeschmelze) durchsetzt und eingetrübt. Ein Absetzen der Schwebeteile dauert mitunter mehrere Wochen. Werden die in einer Tabelle angegebenen absoluten Trübungsgrade auf Kieselgurgrade (vgl. S. 23) entsprechend meinen Feststellungen umgerechnet, steigt die Trübung bis etwas über 45° (mg/Liter Kieselgur) an.

Nach meinen Beobachtungen an anderen Talsperren braucht aber nicht immer der ganze Sperrinhalt sofort getrübt zu sein. Bei großen Sperren kann

¹ Vgl. u. a. OLSZEWSKI: Einige Probleme der Wasserreinigung. Gas- u. Wasserfach 1938, 81, 430. — Dieses Handbuch S. 22, 24, 26 und 34.

² WIEDERHOLD u. HEINSEN: Die Fernwasserversorgung aus der Sösetalsperre. Gas- u. Wasserfach 1938, 81, 382.

bei trübem Zufluß unter Umständen zunächst ein gerades Hindurchfließen zur Entnahmestelle eintreten.

Bei einem gefärbten Wasser kommt leicht der Verdacht einer Verunreinigung. Vollkommen farbloses Wasser findet man jedoch nur selten. Die Farbe chemisch reinen Wassers ist hellblau. Durch den Gehalt an Huminstoffen kann die Färbung zwischen grün-gelb und braun variieren. Bei einem Farbgrad von über 20° (mg/Liter Pt) wird ein Wasser namentlich in einer weißen Badewanne zu Badezwecken nur widerwillig genommen. Durch Schwermetalle, namentlich Eisen, kann in der Ferroform eine weißliche Trübung und Färbung hervorgerufen werden, die durch Oxydation ins Rötlichbraune, eventuell unter Ausscheidung übergeht. Ganz geringe derartige Trübungen kann man unter Umständen schon bei einem Gehalt von 0,25—0,3 mg/Liter Fe beobachten.

Durch verschiedene kleine Lebewesen (Plankton) können Gewässer blaugrün, gelblichgrün, gelb oder rötlich gefärbt sein¹.

3. Abdampfrückstand und Glühverlust.

Nach STOFF² beträgt die Gesamtmenge der gelösten Stoffe in Trink- und Brauchwässern durchschnittlich etwa 300 mg/Liter. Den Glühverlust kann man wegen der flüchtigen anorganischen Verbindungen nicht ohne weiteres als organische Substanz auffassen. Beim Glühen ist auf die sich entwickelnden Dämpfe zu achten sowie auf die Verfärbung und den Geruch. (Vgl. S. 30.)

4. Kohlensäure und p_H -Wert.

Die Wasserstoffionenkonzentration (p_H -Wert) wird in natürlichen Wässern meist bedingt durch das Verhältnis zwischen gebundener und freier Kohlensäure. In Moor- und Heidegegenden sowie in Braunkohlengebieten kommen außerdem noch Huminsäuren vor, in Braunkohlengebieten häufig sogar freie Schwefelsäure. Umgekehrt können auch an Kalk gesättigte oder sogar übersättigte Wässer vorkommen. Eine ungünstige Beeinflussung kann durch saure oder alkalische Abwässer eintreten. Ein (Fluß-)Wasser mit leicht alkalischer Reaktion und hohem Carbonat- bzw. Bicarbonatgehalt vermag saure Zuflüsse zu binden (Säurebindungsvermögen des Wassers s. S. 46). Siehe ferner S. 36 und 42.

Die Flora und Fauna eines Gewässers ist abhängig von dem p_H -Wert, da manche Organismen ein alkalisches und andere ein saures Medium bevorzugen. Die günstigste Spanne liegt zwischen 6—8. Ungünstig für Fische kann ein Wasser mit einem p_H -Wert kleiner als 5 und höher als 9 werden.

Nähere Ausführungen macht SIERP³. Er berichtet auch über den Einfluß des p_H -wertes auf die Selbstreinigungskraft der Gewässer.

Der p_H -Wert ist aber nicht allein von biologischer oder mittelbarer gesundheitlicher Bedeutung, sondern saure Gewässer greifen auch Bau- und Rohmaterialien an.

Es sei darauf hingewiesen, daß ein ständig fließendes Wasser mit niedrigem p_H -Wert frischen Beton durch Kalkentzug angreift. Eine Befürchtung bei Verwendung derartiger Wässer zur Bereitung des Betons ist jedoch wegen des hohen Kalkgehaltes des Zements nicht zu hegen.

Nach NAUMANN⁴ kann man bei der durch Wasser hervorgerufenen Korrosion 3 chemische und 2—3 physikalische Faktoren unterscheiden, und zwar sind dies: das Kalk-Kohlensäuregleichgewicht, der p_H -Wert, der Sauerstoff (s. dort), die Temperatur, die Einwirkungsdauer und der Betriebsdruck. SIERP⁵ definiert

¹ Vgl. KOLKWITZ: Pflanzenphysiologie, S. 218. Jena: Gustav Fischer 1935.

² STOFF: Normale Zusammensetzung gewöhnlicher Trink- und Brauchwässer und die Grenzwertfrage bei Mineralwässern. Zeitschr. Kurortwissenschaft 1932, 2, 91.

³ SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 67 u. 487. 1939.

⁴ NAUMANN: Wassereigenschaften und Korrosion. Heizung u. Belüftung 1939, 89.

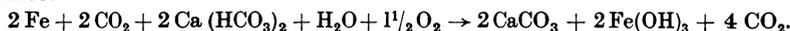
⁵ SIERP: Dieses Handbuch VIII/1, S. 144—147 u. f. 1939.

das Kalk-Kohlensäuregleichgewicht als den Zustand, bei dem das Wasser einerseits kein Calciumcarbonat ausscheidet und es andererseits keine aggressiven Eigenschaften hat. Nach KOIJMANS¹ wird die Einstellung des Kalk-Kohlensäuregleichgewichtes gehemmt, durch die immer im Wasser vorhandenen organischen Stoffe, deren Art wichtiger ist als ihre Menge. Die Begriffe freie Kohlensäure; gebundene Kohlensäure, zugehörige und aggressive Kohlensäure habe ich auf S. 48 auseinandergesetzt. SIERP gibt Erläuterungen an, bei und bis zu welchem p_H-Wert entsprechend der Carbonathärte ein Wasser entsäuert werden muß und welche Entsäuerungsverfahren für die einzelnen Wasserarten angebracht sind.

Ergänzend zu bemerken ist, daß nur zum Calciumbicarbonat freie Kohlensäure zugehört. Will man die zugehörige Kohlensäure nach der Carbonathärte berechnen (vgl. Tabelle 1 S. 182), so ist zunächst der Calciumgehalt zu prüfen. Ist der analytisch ermittelte Gehalt an CaO, dividiert durch 10, höher als die Carbonathärte, so kann man die der Carbonathärte in der Tabelle 1 entsprechende gebundene und zugehörige Kohlensäure zur Berechnung nehmen. Ist dagegen der durch 10 dividierte CaO-Gehalt geringer als die Carbonathärte, so setzt man ihn an Stelle der Carbonathärte ein und nimmt dann zur Berechnung die für diesen Wert angegebene gebundene und zugehörige Kohlensäure.

Es ist besonders zu beachten, daß man möglichst die optimalen Bedingungen für die Erzeugung einer krystallinen Calciumcarbonatschutzschicht (vgl. S. 313) durch eine Störung des Kalk-Kohlensäuregleichgewichtes (infolge einer langsamen Steigerung der Alkalität) bei einer bestimmten Sauerstoffkonzentration (vgl. S. 303) anstreben muß².

Eine solche Störung besteht schon, verursacht durch die Entladung der H-Ionen, in dem chemischen Vorgang der Umsetzung des Eisens mit der freien und der Bicarbonatkohlensäure^{1 (2)}.



Die begünstigende Erhöhung der Alkalität erfolgt entweder durch Abbindung der aggressiven Kohlensäure durch Marmor oder durch Zugabe von Kalk. Es kann aber auch eine Abbindung der freien Kohlensäure durch magnesiumhaltige Verbindungen erfolgen, wodurch eine Erhöhung des Carbonatgehaltes, der zur Ausscheidung drängt, erfolgen kann. Im Schutzbelag findet man neben Calciumcarbonat auch noch geringe Mengen kohlensaure Magnesiumverbindungen.

Damit die geschilderten Kalkausscheidungen stattfinden können, muß mindestens 25 mg/Liter³ oder 30 mg/Liter⁴ Calciumcarbonat entsprechend 1,4⁰ bzw. 1,7⁰ kohlensaurer Kalkhärte vorhanden sein. Diese Werte sind noch zutreffender als die Angaben von HAASE⁵, nach denen mindestens eine Carbonathärte von 2⁰ d (die sowohl kohlensaure Kalk- wie Magnesia Härte anzeigt) vorhanden sein soll.

Abwegig ist meines Erachtens die Forderung von HALE⁶, ein weiches Wasser auf einen p_H-Wert von mindestens 10,1 (= etwa 10 mg/Liter Ca(OH)₂ Überschuß)

¹ Siehe Fußnote 3, S. 313.

² HAASE: Korrosion und Schutzschichtbildung bei Kaltwasserleitungen aus Gußeisen. Vom Wasser 1935, 10, 186. — Trinkwasseraufbereitung mit dem Ziele der Werkstoff-erhaltung. Vom Wasser 1935, 10, 155. — Werkstoffzerstörung und Schutzschichtbildung. Berlin: Verlag Chemie 1939.

³ Vgl. BAYLIS: Treatment of water to prevent corrosion. (Behandlung des Wassers, um die Korrosion zu verhindern.) Ind. engin. Chem. 1927, 19, 777—781. Ref. Wasser u. Abwasser 1927, 24, 236.

⁴ HUTTON: Protection of distribution systems by corrections of water quality. (Schutz der Verteilungsleitungen durch Aufbereitung des Wassers.) Journ. Amer. Water Works Assoc. 1937, 2, 234—239. Ref. Wasser u. Abwasser 1937, 35, 144.

⁵ HAASE: Über einen Weg zur Aufbereitung sehr weicher Oberflächenwässer. Gesundh.-Ing. 1936, 59, 41.

⁶ HALE: Effect of excess lime hydrate upon corrosive soft waters. (Die Wirkung von überschüssigem Kalk auf angreifende Wässer.) Journ. Amer. Water Works Assoc. 1935, 27, 1199—1224. Ref. Wasser u. Abwasser 1936, 34, 109.

zu bringen. Nach BRUNS¹ tritt bei einem p_H -Wert, der über 9 hinausgeht, schon gelegentlich ein leichter Alkaligeschmack auf, weshalb dieser Wert als obere Grenze anzusehen ist. Den gleichen Standpunkt vertritt SEISER². Nach meiner Erfahrung sind bei einem überhohen p_H -Wert aber auch sonstige Nachteile zu erwarten (bei verschiedenen Fabrikationszweigen, Absterben von Fischen in Behältern usw.).

WIEDERHOLD und HEINSEN³ berichten über eine vorgenommene Überkalkung von Talsperrenwasser, wodurch eine Gesamtalkalität (vgl. S. 47) von 0,86 mval = 2,4° erreicht wurde. Der p -Wert war höher als der $\frac{1}{2}$ -m-Wert (vgl. S. 50), wodurch die Abscheidung von Calciumcarbonat an gänzlich unerwünschten Stellen innerhalb der ersten 5—6 km der Hauptleitung eintrat, während an den Endhydranten der Ortsnetze keine Besserung des Eisenangriffes zu beobachten war. Es wurde daraufhin mit bestem Erfolg ein niedriger p_H -Wert eingehalten, bei dem nur noch ein Teil des Bicarbonates in Carbonat umgesetzt wird, und zwar bei einer Carbonathärte von etwa 1,5°d.

Die Feststellungen der Aggressivität und der analytischen Überwachung einer Wasserentsäuerung erfolgt meines Erachtens am besten nach dem Verfahren von LANGEЛИER⁴, durch das der Calciumcarbonatsättigungsindex angegeben wird. Auf S. 42 ist die Formel und die Berechnung auf Grund von drei Tabellen angegeben. Das Verfahren berücksichtigt außer der Temperatur die analytisch festgestellten Werte für p_H (s. S. 36), Calcium (s. S. 119), Alkalität (s. S. 46) als Calciumcarbonat ausgedrückt und den Gesamtsalzgehalt. Für den Gesamtsalzgehalt kann man nach meinem Dafürhalten die spezifische Leitfähigkeit (s. S. 31) \times 550 000 oder den Abdampfrückstand (s. S. 29) nehmen.

Näheres ist aus nebenstehender Tabelle zu ersehen, in der ein uferfiltriertes Grundwasser und ein Talsperrenwasser vor und nach der Aufbereitung angegeben ist.

Der Unterschied zwischen dem gemessenen und dem errechneten p_H -Wert

¹ BRUNS: Vom Wasser 1937, 12, 63.
² SEISER: Vom Wasser 1937, 12, 63.
³ Siehe Fußnote 2, S. 296.
⁴ LANGEЛИER: Die analytische Überwachung der Wasserentsäuerung. (Übersetzt von L. W. HAASE.) Vom Wasser 1937, 12, 135.

Herkunft der Proben	Untersuchungsergebnisse					PK ₂ -PK ₁	PCa	PAlk	pH _s	Sättigungsindex (pH-pH _s)
	pH	Ca	mg/Liter							
			Gesamtalkalität als CaCO ₃	Gesamtsalzgehalt aus spez. Leitfähigkeit	Gesamtsalzgehalt (Abdampfrückstand)					
1. Mittelhartes uferfiltriertes Dresden, unbehandelt	7,05	38,0	77,5	191,7	—	2,31	3,02	2,82	8,15	—
	7,05	38,0	77,5	—	254,5	2,36	3,02	2,82	8,20	—
2. Mittelhartes uferfiltriertes Dresden, nach Zugabe von Kalk	8,15	48,8	100,0	216,9	—	2,33	2,91	2,70	7,94	+ 0,21
	8,15	48,8	100,0	—	304,5	2,38	2,91	2,70	7,99	+ 0,16
3. Talsperrenwasser, Dresden, unbehandelt	6,95	9,5	12,5	57,8	—	2,19	3,64	3,61	9,44	—
	6,95	9,5	12,5	—	78,2	2,21	3,64	3,61	9,46	—
4. Talsperrenwasser, Dresden, nach Zugabe von Kalk und Kohlensäure	8,75	19,5	32,5	90,14	—	2,22	3,30	3,18	8,70	+ 0,05
	8,75	19,5	32,5	—	112,4	2,24	3,18	3,30	8,72	+ 0,03

ist der Calciumcarbonatsättigungsindex. Ist er = 0, dann ist das Wasser im Kalk-Kohlensäuregleichgewicht. Positiver Index bedeutet Übersättigung und Neigung zur Bildung schützender Carbonatschichten. Ein negativer Index dagegen bedeutet Untersättigung und Neigung, bestehende Carbonatschichten zu lösen. Er gibt aber kein Maß für die Größe der Über- und Untersättigung. Eine Ablagerung von Calciumcarbonat ist bei einer hohen Calcium- und Carbonatkonzentration stärker zu erwarten als bei einer geringeren trotz des gleichen Sättigungsindex. Auch zeigt der Index nicht die Menge der notwendigen Chemikalien an. Die Menge, die zugesetzt werden muß, ermittelt man entsprechend der Berechnung des für die Abbildung der freien Kohlensäure benötigten Kalkgehaltes durch Behandlung mehrerer Wasserproben mit steigenden Chemikalienmengen und ermittelt aus den analytisch festgestellten Untersuchungsdaten den Sättigungsindex. Diese Methode stellt nach LANGELIER¹ gegenüber dem zeitraubenden und nicht sehr zuverlässigen Marmorauflösungsversuch einen Vorteil dar.

Wenn die Korrosionen nur in Warmwasseranlagen stattfinden, so erscheint ein Index von $-0,4$ bei 20° entsprechend einem Index von $0,0$ bei 70° am besten geeignet zu sein.

STROHECKER² gibt eine andere Berechnung an, nach der er aus CaO und dem p_{H} -Wert auch auf die Stärke der Aggressivität eines Wassers Rückschlüsse zieht (vgl. S. 40).

5. Stickstoffverbindungen.

Die Mineralisierung des Stickstoffes vollzieht sich im Boden und im Tropfkörper³ nach den gleichen Vorgängen. Die wirksamen Lebewesen haben die gleichen Eigenschaften. Sie gedeihen in carbonathaltigen Minerallösungen und sterben meist bei höherer Temperatur ab.

Nach BARITT⁴ ist das Umwandlungsoptimum für Ammoniak in Stickoxydverbindungen bei p_{H} 6,7—8 und wird bei einem p_{H} -Wert von unter 5,5 verhindert. Hemmend wirkt Kohlensäure. Ein Boden, der durch Regenwürmer hindurchgegangen ist, besitzt durch den bei der Verdauung eingetretenen Abbau der organischen Stoffe eine verstärkte salpeterbildende Kraft.

Nach O'SHAUGHNESSY und HEWITT⁵ kann nitrifizierender Schlamm, unter dessen Einfluß Nitrit- und Nitratbildung in Gegenwart von Sauerstoff stattfindet, unter Umständen bei Sauerstoffmangel die gebildeten sauerstoffhaltigen Produkte zu gasförmigem Stickstoff reduzieren.

Die Vorgänge der Harnzersetzung beleuchten WINKLER und MAUCHA⁶. Anfangs geht der Abbau der organischen Verbindungen unter gleichzeitiger Ammoniakabspaltung ziemlich rasch vor sich. Danach beginnt erst die Tätigkeit der nitrifizierenden Bakterien. Sinkt nun die Ammoniakkurve infolge der fortschreitenden Nitritbildung ab, so werden die Lebensbedingungen der Nitritbildner erfüllt, die erst gedeihen, wenn das Ammoniak zum größten Teil in Nitrit umgewandelt ist.

Es ist jedoch hervorzuheben, daß die Form der Stickstoffverbindungen (NH_4 , NO_2 oder NO_3) kein Urteil über das Alter dieser Verunreinigungen gestattet, da die Umwandlung unter Umständen sehr rasch vor sich geht⁷.

¹ Siehe Fußnote 4, S. 299.

² STROHECKER: Ein neuer Weg zur Ermittlung der Angriffslust von Wässern. Zeitschr. analyt. Chem. 1936, 107, 321; Vom Wasser 1937, 12, 128.

³ Vgl. SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 403. 1939.

⁴ BARITT: The nitrification process in soils and biological filters. (Der Vorgang der Nitrifikation in Böden und Tropfkörpern.) Ann. appl. Biol. 1933, 20, 165—184. Ref. Wasser u. Abwasser 1933, 31, 326.

⁵ O'SHAUGHNESSY u. HEWITT: Phenomena associated with the role of nitrogen in biological oxydation. (Mit der Rolle des Stickstoffes in biologischen Abbauvorgängen zusammenhängende Erscheinungen.) Surveyor 1935, 88, 489. Ref. Wasser u. Abwasser 1936, 34, 83.

⁶ WINKLER u. MAUCHA: Die Bestimmung des Proteid-Ammoniaks in Abwässern. Arch. Hydrobiol. 1936, 30, 122.

⁷ Siehe Fußnote 9, S. 304.

Man soll sich möglichst nicht nur auf Ammoniak oder Nitrit beschränken, sondern alle Stickstoffverbindungen (bei höherem Gehalt auch den Gesamtstickstoff und den organischen Stickstoff) in Verbindung mit anderen Kriterien zur Beurteilung mit hinzuziehen.

a) Proteid-Ammoniak und Ammoniumverbindungen.

Gelangt nach WINKLER¹ z. B. zu 100 Liter Wasser 1 ccm Harn, so wird man noch nach einigen Wochen im Liter etwa 0,1 mg Proteid-Ammoniak finden. WINKLER¹ gibt weiterhin an, daß Wasser als Trinkwasser vom hygienischen Standpunkte aus bemängelt werden kann, wenn das auf einen Liter bezogene Proteid-Ammoniak mehr als 0,1 mg beträgt. Als zulässige äußerste Grenze könne 0,2 mg/Liter gelten. (Siehe S. 63.)

Ich habe mit der Bestimmung des Proteid-Ammoniaks nach WINKLER bei der Untersuchung von Brunnenwässern wertvolle Ergebnisse erzielt.

Auch zur Kontrolle von Schwimmbeckenwasser ist der Nachweis von Proteid-Ammoniak sehr geeignet. Namentlich bei Freibädern konnte ich im Laufe der Badezeit eine Erhöhung bis über 3 mg/Liter feststellen. Da die Bestimmung leicht auszuführen ist, empfiehlt es sich, sie ständig neben der bakteriologischen Untersuchung anzuwenden.

Auch den nach der Methode von FOLIN-CIAUCALTEU festzustellenden Gehalt an Aminosäuren kann man zu einer Beurteilung mit heranziehen (vgl. S. 64).

Nach STOFF² kann in nicht verunreinigten eisenhaltigen Grund- und Moorwässern bis 1 mg/Liter NH_4 und mehr vorkommen. Diese Ammoniumverbindungen sind durch anorganische Reduktion entstanden (vgl. S. 133 und 295).

Zum Beispiel kann nach KLUT³ die Kohlensäure des Wassers unter Mitwirkung des Druckes aus dem im Boden lagernden Schwefeleisen (Pyrit) Schwefelwasserstoff entwickeln, der Nitrat reduziert (vgl. S. 309).

Sonst sind Ammoniumverbindungen ein Zeichen für verunreinigende Zuflüsse, doch können sie auch von dem Gebrauch an Kunstdünger herrühren.

Ammoniumverbindungen werden aber auch in der Wasserreinigungstechnik zur Geruchs- und Geschmacksverbesserung benutzt, namentlich sollen sie bei benötigtem Chlorzusatz den Chlorphenolgeschmack verhindern⁴ (Präammonisationsmethode). Es bilden sich dann z. B. Monochloramine, die sich in verdünnten wäßrigen Lösungen allmählich zersetzen: $3 \text{NH}_4\text{Cl} = \text{N}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + 2 \text{HCl}$. Es bleibt somit im Wasser Ammoniumchlorid in Lösung⁵. Beim Auftreten von Ammoniumverbindungen im Wasser einer zentralen Wasserversorgung sind daher auch Erkundigungen über die Wasseraufbereitung einzuziehen.

b) Nitrit.

Nach STOFF² kommt Nitrit in reinem Grund- und Quellwasser höchstens in Spuren vor. Es kann entweder durch Reduktion von Nitrat in eisen-, mangan- oder moorhaltigen Wässern, in zinkhaltigen Rohren⁶, beim Kochen in Berührung

¹ WINKLER: Trink- und Brauchwasser. In LUNGE-BERL: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. Berlin: Julius Springer 1921.

² Siehe Fußnote 2, S. 297.

³ KLUT: Beitrag zur Frage der Bestimmung von Ammoniak in eisen- und manganhaltigen Tiefenwässern. Zeitschr. angew. Chem. 1910, 23, 689.

⁴ JORDAN, H. E.: Ammonia salts in taste elimination. (Die Verwendung von Ammoniumsalzen zur Geschmacksbeseitigung.) Journ. Amer. Water Works Assoc. 1931, 23, 1366—1371. Ref. Wasser u. Abwasser 1933, 31, 14. — KOSHKIN, M. L.: Ammonia dosage in ammonia-chlorine treatment of water. (Die Ammoniak-Zusatzmenge bei der Ammoniak-Chlorbehandlung des Wassers.) Journ. Amer. Water Works Assoc. 1935, 11, 1477—1491. Ref. Wasser u. Abwasser 1936, 34, 48. — GUBELMANN: Chemische Aufbereitungsfragen in der Schweiz. Monats-Bull. Schweiz. Ver. Gas-Wasserfachmännern 1937, 6, 121—138. Ref. Wasser u. Abwasser 1937, 35, 261. — OLSZEWSKI: Einige Probleme der Wasserreinigung. Gas- u. Wasserfach 1938, 81, 432.

⁵ Vgl. GMELIN: Handbuch der anorganischen Chemie, Band Chlor, S. 420. Berlin: Verlag Chemie 1927.

⁶ Vgl. KLUT: Mitt. Landesanst. Wasser-, Boden- und Lufthygiene 1913, 17, 39.

mit Zinn¹, durch ultraviolette Strahlen² und Sonnenlicht³ entstehen. Es kann aber auch durch Oxydation von Ammoniumverbindungen gebildet werden. So kann z. B. Nitrit im Brunnenwasser vorkommen, wenn das tiefere Grundwasser reichlich Ammoniak enthält.

Über Nitrifikationsvorgänge in Schnellfiltern berichtet FOLPMERS⁴. Nach NACHTIGALL⁵ kann auch bei der Enteisung moorhaltiger Wässer schon beim bloßen Stehenlassen unter der katalytischen Einwirkung des Eisens Nitritbildung eintreten.

In frisch angelegten Kesselbrunnen, oder frisch zementierten Behältern und Schwimmbecken, sowie bei nicht ganz sachgemäßer Entkeimung mit Chlor und Ammoniak kann Nitrit ohne hygienische Bedenken im Wasser enthalten sein.

Auch beim Brunnenbau mit Hilfe von Dynamitsprengungen kann Nitrit in das Wasser gelangen, das erst nach längerem Abpumpen wieder verschwindet.

Deuten jedoch weitere Kriterien auf eine Verunreinigung, so ist ein Gehalt an Nitrit bei der Beurteilung entsprechend zu bewerten.

e) Nitrat.

Nitrat als Oxydationsendprodukt des Stickstoffes findet sich z. B. stets im Gewitterregenwasser infolge Oxydation des Luftstickstoffes durch die elektrischen Entladungen der Luft. Auch findet man es nach der Rieselung bei der Enteisung ammoniakhaltiger Wässer und bei den Nitrifikationsvorgängen in Filtern wird neben Nitrit auch Nitrat gebildet.

Als Grenzzahl geben die neuen Schweizerischen Vorschriften⁶ 20 mg/Liter NO_3 an, während STROFF⁷ als normale Zusammensetzung für Trink- und Brauchwässer nicht selten einen Gehalt bis zu etwa 35 mg/Liter anführt.

MEYER⁸ berichtet über einen gelegentlich hohen Nitratgehalt des Pforzheimer Wassers, der bis etwa 65 mg/Liter NO_3 anstieg. Er wurde hervorgerufen durch die Nitrifikation des Laubabfalles in dem als Fassungs Gelände dienenden lockeren Waldboden.

Nach THUMM⁹ haben einzelne Städte einen besonders hohen Nitratgehalt, so z. B. Bingen 93,0, Krefeld 51,7, Hochheim a. M. 65,5, Ingelheim (Niederengelheim) 105,4 mg/Liter NO_3 .

Wenn der hohe Nitratgehalt nicht auf die geologische Beschaffenheit des Untergrundes zurückzuführen ist, kann, namentlich wenn auch der Chloridgehalt hoch ist, auf im Boden mineralisierte Verunreinigungen geschlossen werden. Wenn auch der bakteriologische Befund trotzdem nicht auffällig zu sein braucht, so müssen zweckmäßig weitere Untersuchungen, namentlich bei größerer Beanspruchung und bei längerer Trockenheit oder bei Schneeschmelzen und erheblichen Niederschlägen, erfolgen.

Für die Zuckerfabrikation ist Nitrat als Melassebildner zu bezeichnen, da es die sechsfache Menge Zucker am Krystallisieren hindert¹⁰. Da Nitrat leicht Sauerstoff abspaltet, verstärkt es die Korrosion (besonders bei Blei, siehe dort).

MAHLA¹¹ benutzt die allmähliche Erhöhung des Nitratgehaltes bei Schwimmbeckenwasser zur ungefähren mengenmäßigen Ermittlung von Verunreinigung durch Harn.

¹ Vgl. R. DANET: Ein Sonderfall der Nitritbildung im Speisewasser. Journ. pharmaz. Chem. 1933, 17, 83—84. Bespr. in Korrosion u. Metallschutz 1933, 9, 136.

² LOMBARD: Chemische Wirkung der ultravioletten Strahlen. C. 1910, 1, 1482.

³ Vgl. B. MOORE: Die Bildung von Nitriten aus Nitraten in wäßriger Lösung durch die Wirkung des Sonnenlichtes und die Assimilation der Nitrite durch grüne Blätter. Proceed. Roy. Soc. London Serie 1918, 90, 158. Besprochen im C. 1919, 1, 297.

⁴ FOLPMERS: Vom Wasser 1931, 5, 32.

⁵ NACHTIGALL: Vom Wasser 1931, 5, 45. ⁶ Siehe Fußnote 3, S. 305.

⁷ Siehe Fußnote 2, S. 297.

⁸ MEYER: Die Eigenschaften des im Walde gewonnenen Trinkwassers. Chem.-Ztg. 1936, 60, 863.

⁹ THUMM: Die chemische Wasserstatistik der deutschen Gemeinden. Gas- u. Wasserfach 1929, Sonderdruck.

¹⁰ Vgl. SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 61. 1939.

¹¹ MAHLA: Die Verunreinigung des Schwimmhallenwassers durch Urin. Arch. Hygiene 1933, 110, 231.

6. Sauerstoff.

Manche Grundwässer haben infolge Abbaues der in ihnen ursprünglich enthaltenen Stoffe einen sehr hohen Kohlensäure- und einen geringen Sauerstoffgehalt. Derartige Wässer sind häufig auch eisen- und manganreich. (Siehe S. 295.)

Wenn der Gehalt dieser Wässer unter 2 mg/Liter Sauerstoff beträgt, ist oft, und bei einem Gehalt von unter 1 mg/Liter stets, eine Belüftung als zweckmäßig zu erachten, da sie sonst als Trinkwasser häufig, besonders an den Endsträngen, einen erdigen oder modrigen Geschmack erhalten und aus den Rohren Eisen¹ sowie Mangan aufnehmen. Es empfiehlt sich daher, nicht nur den Sauerstoffgehalt, sondern auch die Sauerstoffzehrung (vgl. S. 75) zu bestimmen.

Nach TILLMANS² ist die Wirkung des Sauerstoffes im Wasserleitungswasser sowohl schädlich als auch nützlich. Man vermag daher nicht allgemein die Frage zu beantworten, welche Wirkung der Sauerstoff ausübt, sondern nur immer für bestimmte Verhältnisse.

Besonders gefährlich ist nach TILLMANS ein Wasser, ob warm oder kalt, das mit Sauerstoff übersättigt ist, oder dem Luft in der Art beigemischt ist, daß die Luft sich in Blasen an dem Eisen ansetzt, wodurch unangenehme Rostknollenbildungen entstehen, die Löcher im Eisen hervorrufen können. Der im Wasser gelöste Sauerstoff kann — namentlich bei niedrigen p_H -Werten — in den ionisierten Zustand übergehen, wodurch eine Eisenlösung bedingt ist. Stehendes Wasser ergibt schneller Lösung als bewegtes Wasser, da hier das Eisen einen stärkeren Lösungsdruck annimmt, der eine schnelle Rostbildung bewirkt.

In Verbindung mit der rostschutzverhindernden Kohlensäure (vgl. S. 55) greift Sauerstoff Eisenrohre stark an. Wird die kalkaggressive Kohlensäure (vgl. S. 53) bei Wässern mit höherem Gehalt an Calciumbicarbonat (vgl. S. 298) beseitigt oder gebunden, so bildet sich bei Gegenwart von Sauerstoff (möglichst etwa 6 mg/Liter) eine Schutzschicht aus dem Wasser auf dem Eisen, die eine weitere Rostung verhindert.

Die Ansicht von TILLMANS, HIRSCH und SCHILLING³, daß das durch den Sauerstoff gebildete Eisenoxydhydrate eine stark adsorbierende Wirkung auf die freie zugehörige Kohlensäure ausübt, konnte von KOIJMANS⁴ nicht bestätigt werden. Es entstehen kalkübersättigte Lösungen in der Zone von Wasser und Eisenoxyd, die die Ausfällung des kohlensauren Kalkes veranlassen. Die Angabe von BEYTHIEN⁵ für zentrale Versorgungsanlagen: „Sauerstoff in Mengen von mehr als 5 mg (normal 2—3 mg) und freie Kohlensäure in Mengen von 10 mg greifen das Material der Leitungsröhren an und wirken bleilösend; die Luft ist daher möglichst fernzuhalten und Kohlensäure etwa durch Marmor zu entsäuern“, ist in dieser Form unzutreffend.

Beim Warmwasser ist der Sauerstoff für Eisen und Zink stets schädlich, während Kupfer weniger empfindlich ist⁶.

Über die sehr wichtige Beurteilung des Sauerstoffes im Kesselspeisewasser siehe im Abschnitt Untersuchung und Beurteilung des Kesselspeisewassers.

Da bei Licht durch die Assimilation der Pflanzen eine starke Sauerstoffentwicklung eintreten kann, ist bei der Entnahme darauf zu achten, ob das Wasser längere Zeit an einem beschatteten Ufer entlang gelaufen ist, oder ob es aus besonnenen Strecken stammt. (Siehe auch S. 71.)

Am günstigsten erfolgt die biologische Selbstreinigung in flachen Seen. Da Staueisen aber meistens in verhältnismäßig engen Tälern angelegt werden, ist die relative Oberfläche nur sehr gering, so daß tiefere Wasserschichten unter

¹ Vgl. KLUT: Vereisung und Wiedervereisung von Wasser. Gas- u. Wasserfach 1926, 69, H. 22 u. 40.

² TILLMANS: Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser. Halle a. Saale: Wilhelm Knapp 1932.

³ TILLMANS, HIRSCH u. SCHILLING: Gas- u. Wasserfach 1929, 72, 689.

⁴ Siehe Fußnote 3, S. 313.

⁵ BEYTHIEN: Laboratoriumsbuch für den Lebensmittelchemiker, S. 500. Dresden: Theodor Steinkopff 1939.

⁶ Vgl. NAUMANN: Wassereigenschaften und Korrosion. Heizung u. Belüftung 1934, 89.

Umständen sauerstoffarm sein können¹. Bewältigt die Reinigungskraft (vgl. biochemischen Sauerstoffbedarf, S. 75) die zugeführten Verunreinigungen nicht, so können Fäulniserscheinungen auftreten, die sich bei ständiger weiterer Verunreinigung sehr nachteilig auswirken können². Es muß daher Sorge dafür getragen werden, daß in Trinkwassertalsperren keine verunreinigenden Zuflüsse eintreten können.

ANTONESCU³ bestätigt die Beobachtung von BEHRENS⁴ über das Vorkommen zweier Sauerstoffminima in etwa 5 und 10—15 m Tiefe. Über die Beeinflussung von Laub berichtet STENSLOFF⁵ und auch HAUPT⁶.

Über die Beurteilung des Sauerstoffes im Fischwasser macht SIERP⁷ die notwendigen Angaben.

Für die Beurteilung einer Wasserverunreinigung kommen besonders die Sauerstoffzehrung und der biochemische Sauerstoffbedarf in Frage (siehe unter Vorfluter, S. 343).

7. Organische Stoffe.

Wie bereits auf S. 293 ausgeführt, ist eine direkte Bestimmung der organischen Stoffe, aus denen Genaueres über sie hervorgeht, nicht möglich. Meist begnügt man sich daher, besonders bei Trink- und Brauchwässern, da es sich größtenteils nur um ganz geringe Milligrammwerte pro Liter handelt, a) mit der Bestimmung des Sauerstoffverbrauches (Kaliumpermanganatverbrauch) und b) mit der Bestimmung der Chlorzahl (vgl. S. 78 und 87).

a) Sauerstoffverbrauch (Kaliumpermanganatverbrauch).

SCHMIDT⁸ hat den Kaliumpermanganatverbrauch von 0,1%igen Lösungen bzw. Suspensionen solcher Stoffe angegeben, die als Abfallstoffe oder deren Zersetzungsprodukte wesentlichen Anteil haben. Die einfachen Fettsäuren zeichnen sich durch einen sehr geringen Kaliumpermanganatverbrauch aus, während dagegen Phenole, Zucker, sowie die 3- und 6wertigen Alkohole, z. B. Glycerin und Mannit, einen hohen Kaliumpermanganatverbrauch aufweisen (siehe auch unter Chlorzahl).

In der Natur können unter anderem durch abfallendes Laub oder durch die Beeinflussung von Moor- und Torfschichten organische Stoffe in das Wasser gelangen. Nach dem Entwurf der Reichleitsätze der Trinkwasserhygiene⁹ sind Huminstoffe, die eine Gelbbraunfärbung des Wassers (vgl. S. 297) bedingen, an sich nicht gesundheitsschädlich. Sie verleihen jedoch dem Wasser leicht einen moorigen und faden Geschmack und sind besonders bei der Verwendung des Wassers für gewerbliche Zwecke (Wäschereien, Papierfabrikation usw.) von Nachteil. Sie können aber durch Fällungsmittel ziemlich weitgehend entfernt werden¹⁰. (Siehe auch S. 156.)

¹ Vgl. BRINTZINGER, SCHLEGEL u. BUBAM: Die Bedeutung von Talsperren für die Flußwasserverbesserung. Chem.-Ztg. 1936, 60, 207.

² LIEBMANN: Die Ursachen der jährlichen großen Fischsterben in der Bleilochsperre (Saale). Allg. Fisch.-Ztg. 1938, 88. — Die Wirkung von Sulfitzelluloseabwässern auf den Chemismus der Bleilochsperre. Vom Wasser 1938, 18, 58.

³ ANTONESCU: Über das Vorkommen eines ausgeprägten m-lymnischen Sauerstoffminimums in einem norddeutschen See. Arch. Hydrobiol. 1931, 22, 580.

⁴ BEHRENS: Arch. Hydrobiol. 1914, 9.

⁵ STENSLOFF: Hydrobiologische Untersuchungen niederrheinischer Gewässer. Arch. Hydrobiol. 1931, 23, 250.

⁶ HAUPT: Einwirkungen des Abbaues natürlicher organischer Verunreinigungen auf die Beschaffenheit von Oberflächengewässern. Vom Wasser 1933, 7, 117.

⁷ SIERP: Dieses Handbuch Bd. VIII/1, S. 67. 1939.

⁸ SCHMIDT, R.: Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1928, 4, 148.

⁹ BÜRGER: Entwurf der Reichleitsätze der Trinkwasserhygiene. Veröffentl. Medizinalverwaltung 1932, 88, H. 1.

¹⁰ Vgl. SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 72 u. 77. 1939.

Die Leitsätze für die Trinkwasserversorgung des Deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern¹ sagen das gleiche.

Nach den Durchschnittswerten von KLUT² soll ein Leitungswasser einen Kaliumpermanganatverbrauch von etwa 12 mg/Liter haben. Nach den neueren Schweizerischen Trinkwasservorschriften³ soll der Kaliumpermanganatverbrauch sogar nur 6 mg/Liter betragen. Die Angabe von BEYTHIEN⁴, der Kaliumpermanganatverbrauch soll auch nach Ansicht der deutschen Chemiker jedenfalls 10—12 mg nicht übersteigen, ist in dieser allgemeinen Form nicht zutreffend. Man kann einen durch unschädliche Huminstoffe erhöhten Kaliumpermanganatverbrauch, wenn nicht sonstige Verunreinigungskriterien vorliegen, nicht ohne weiteres als unzulässig erklären. Bei einem Kaliumpermanganatverbrauch von über 25 mg/Liter sind aber in derartigen Fällen von einer zentralen Wasserversorgung unbedingt Erörterungen anzustellen, wie das Wasser am zweckmäßigsten aufbereitet werden kann.

Über die Beurteilung der Permanganatzahl bei Zellstoffabwässern vgl. S. 156 und 341.

b) Chlorzahl.

FROBOESE⁵, KEISER⁶, OLSZEWSKI⁷, EGGER⁸ und BEHRE⁹ treten dafür ein, neben dem Kaliumpermanganatverbrauch möglichst auch die Chlorzahl zu bestimmen, da man hierdurch einen ungefähren Anhalt bekommt, ob ein Wasser durch Eiweißzerfallsprodukte beeinflusst worden ist. BARTH¹⁰ fand bei Harnstoff- und Zuckerzugabe eine wesentliche, bei Öl keine Erhöhung der Chlorzahl, während der Kaliumpermanganatverbrauch durch Zucker stark, durch Öl nur mäßig und bei Harnstoff nur bei sehr großen Mengen in ganz geringem Maße erhöht wurde.

Nach KAESS¹¹ wird eine auffallende Erhöhung der Chlorzahl gegenüber dem Kaliumpermanganatverbrauch nur durch eine vom Standpunkt der Hygiene aus erhebliche frische Verschmutzung eines Wassers hervorgerufen, da die Oxydation von Eiweißabbauprodukten bei schwacher Verunreinigung der Wasser unter natürlichen Verhältnissen sehr rasch geht. MÜHLENBACH¹² fand, daß die Verunreinigung eines Flußlaufes sich besser durch die Bestimmung der Chlorzahl als durch die Bestimmung des Kaliumpermanganatverbrauches verfolgen läßt, da sehr kleine Abwassermengen, die mit anderen chemischen Verfahren nicht nachzuweisen waren, schon eine deutlich wahrnehmbare Erhöhung der Chlorzahl bewirken.

¹ Leitsätze für die Trinkwasserversorgung unter besonderer Berücksichtigung der Trinkwasserhygiene. Deutsch. Ver. Gas- u. Wasserfachmännern 1932.

² KLUT: Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle, S. 137. Berlin: Julius Springer 1938.

³ MOHLER: Neue Schweizerische Vorschriften betreffend Trinkwasser und Mineralwasser. Monats-Bull. Schweiz. Ver. Gas-Wasserfachmänner 1938, 18, 194.

⁴ Siehe Fußnote 5, S. 303.

⁵ FROBOESE: Über das Chlorbindungsvermögen von Wasser und Abwasser. Arb. Reichsgesundh.-Amt 1920, 52, 211.

⁶ KEISER: Vergleichende Untersuchungen über den Kaliumpermanganatverbrauch und der Chlorzahl an künstlich verunreinigtem Wasser, Elbwasser und Leitungswasser. Gas- u. Wasserfach 1926, 69, 40.

⁷ OLSZEWSKI: Kaliumpermanganatverbrauch, Chlorzahl und Chlorgasbindungsvermögen des Wassers. Zeitschr. angew. Chem. 1926, 39, 1309.

⁸ EGGER: Permanganatverbrauch, Chlorzahl und Chloraminzahl in der Wasser- und Abwasseranalyse. Vom Wasser 1928, 2, 56.

⁹ BEHRE, CHRISTLIEB u. KONGEHL: Die Beurteilung von Flußwasser auf Grund der Bestimmung von Permanganat und Chlorzahl. Z. 1930, 59, 398. Ref. Gesundh.-Ing. 1931, 54, 63.

¹⁰ BARTH: Chlorbindungsvermögen und Kaliumpermanganatverbrauch von Wasser und Abwasser. Arch. Hygiene 1930, 104, 318.

¹¹ KAESS: Inwieweit kann die Beziehung zwischen Permanganatverbrauch und Chlorzahl ein Hinweis auf eine fäkale Verschmutzung bei Wässern geben? Gesundh.-Ing. 1934, 57, 30 u. 41.

¹² MÜHLENBACH: Die Bedeutung der FROBOESESchen Chlorzahl bei Flußwasseruntersuchungen. Gesundh.-Ing. 1935, 58, 296—302.

Nach den Erfahrungen von IVEKOVIC¹ zeigt der Quotient

$$\frac{\text{Chlorzahl mg/Liter}}{\text{Kaliumpermanganatverbrauch mg/Liter}} > 1$$

sehr oft, aber nicht immer, eine frische fäkale Verunreinigung an, da dieser Quotient durch die Anwesenheit stickstoffhaltiger oxydierbarer Verbindungen organischer und anorganischer Natur bedingt wird, wobei das abspaltbare Ammoniak durch das Kaliumpermanganat kaum angegriffen wird.

Diese Feststellungen decken sich mit meinen Erfahrungen, nach denen Wasser, bei denen der Quotient größer als 1 ist, einer Verunreinigung durch Eiweißabbauprodukte verdächtig sind, wenn die übrigen Kriterien, z. B. Proteid-Ammoniak, ein hoher Nitratgehalt und das eventuelle Vorkommen von Ammoniumverbindungen sowie von Nitrit, wenn auch nur in Spuren, ebenfalls darauf hindeuten. Doch auch wenn der Quotient gleich 1 ist oder nahe bei 1 liegt, kann dies zur Beurteilung mit herangezogen werden.

8. Chlorid.

Die Beurteilung eines Chloridgehaltes richtet sich danach, ob er organischen oder anorganischen Ursprungs ist (s. auch S. 2, 83 und 89).

Nur die genaue Kenntnis der örtlichen und geologischen Verhältnisse kann sichere Hinweise geben. Der Chloridgehalt kann beeinflusst sein von Steinsalzlagerstätten, Solquellen, versalzten Flüssen oder sonstigen geologischen Ursachen. Meist ist Chlorid in Form von Natriumchlorid, seltener als Kalium-, Calcium- oder Magnesiumchlorid im Wasser enthalten.

Nach STOFF² enthält ein normales Trink- und Brauchwasser meist unter 30, in der Regel unter 100 mg/Liter Chlorid.

Da der Mensch täglich über 10 g Kochsalz aufnimmt, bestehen auch bei höherem Chloridgehalt beim ständigen Genuß des Wassers keine gesundheitlichen Bedenken³.

Nach dem Entwurf der Reichsleitsätze⁴ sollte zur Vermeidung des störenden und den Appetit beeinflussenden Salzgeschmackes ein Trinkwasser im allgemeinen nicht mehr als 250 mg/Liter Chlorid enthalten, und zwar nicht mehr als 500 mg je Liter Calciumchlorid (CaCl₂), die etwa 400 mg/Liter Kochsalz entsprechen. Die Grenzzahl von reinem Magnesiumchlorid (MgCl₂) ist 170 mg/Liter. Es kann jedoch mit der Zeit eine Gewöhnung an den Salzgeschmack eintreten.

Anders ist ein hoher Chloridgehalt unter Hinzuziehung sonstiger Verunreinigungskriterien zu beurteilen, wenn z. B. der in Betracht kommende Erdboden einen an und für sich sehr geringen Chloridgehalt hat, oder wenn der Chloridgehalt gemeinsam mit dem Nitratgehalt ansteigt, ohne daß anorganischer Ursprung in Betracht gezogen werden kann.

Bei Schwimmbecken- oder sonstigem Oberflächenwasser kann jedoch zur Algenbekämpfung auch Salz zugesetzt worden sein.

9. Jodid.

KUPZIS⁵ betrachtet nicht nur das Meer, aus dem beständig Jod entweicht, sondern auch die organische Substanzen enthaltenden Dolomit- und Devonlehm-schichten als Jodquelle. Die Beurteilung des Jodgehaltes einer Gegend auf Grund des Jodgehaltes des Wassers ist nicht immer richtig, denn das Jodvorkommen

¹ IVEKOVIC: Eine neue Methode zur Bestimmung der Chlorzahl in Trink- und Abwässern. Zeitschr. analyt. Chem. 1937, 106, 176.

² Siehe Fußnote 2, S. 297.

³ OEHLMÜLLER-SEITTA: Untersuchung und Beurteilung des Wassers und Abwassers, S. 457. Berlin: Julius Springer 1931.

⁴ Siehe Fußnote 9, S. 304.

⁵ KUPZIS: Die Jodfrage in Lettland im Zusammenhang mit dem Kropfe. Zeitschr. Hyg., Infekt.-Krankh. 1932, 113, 551.

im Wasser ist von verschiedenen Zufällen abhängig, z. B. von der Düngungsart, der Menge der menschlichen und tierischen Abgänge und von den Industrieabfällen. KUPZIS schildert den Jodkreislauf (vgl. auch von FELLEBERG¹) und stellt eine Jodbilanz auf. KRUL² fand, daß der Jodgehalt vor allem von der hydrologischen Geschichte (besonders von marinen Transgressionen) in Verbindung mit dem Gehalt des Bodens an adsorptionsfähigen Bestandteilen wie Humus und Ton abhängt.

WINTER³, LÜNING und BROHM⁴ sowie STRAUB⁵ berichten über einen hohen Jodgehalt von Wässern aus den Jura- und Kreideformationen.

Nach STOOFF⁶ liegt der durchschnittliche Jodgehalt von Trink- und Brauchwässern zwischen 0,01 und 20, selten bis 80 γ /Liter. SCHRÖDER⁷ fand im rohen Elbwasser 1,6 und im Grundwasser von Hamburg-Billbrock einen Jodgehalt von 8—42 γ /Liter. (Siehe auch S. 91.)

Nach REITH⁸ enthält das Regenwasser im Rhein-Maasdelta im Mittel 2,6 γ /Liter Jod, das in Nord-Groningen aber 4,5 γ /Liter.

Über die Bedeutung des Jods in der Ernährung und im Stoffwechsel der Menschen, Tiere und Pflanzen berichten u. a. LORENTZ⁹ und STOCKLASA¹⁰. Jod ist ein „körpereigenes Element“, vgl. BLEYER¹¹ und FISCHLER¹². Die Schilddrüse hat Jod zur Bereitung ihrer spezifischen Hormone, z. B. Thyroxin, nötig.

Die Rolle, die das Jod bei der Verhütung des Kropfes spielt, ist noch nicht restlos klargelegt¹³.

VON GONZENBACH¹⁴ will Beziehungen zwischen Kropf und Bakteriengehalt des Wassers feststellen. BRUNS¹⁵ betont, daß es unzweifelhaft nachgewiesen ist, daß die Kropfbildung mit dem Jodmangel des Trinkwassers in Zusammenhang steht.

Nach REITH⁸ hatten 6 Städte mit einem bemerkenswert niedrigen Jodgehalt des Trinkwassers von 0,9—1,7 γ /Liter 27—50% an Kropf erkrankte Schulkinder, während von 3 Städten mit hohem Jodgehalt des Trinkwassers (36,3, 69,8 und 89,2 γ /Liter) nur 6,9 und 0% an Kropf erkrankte Kinder hatten. Er stellt eine bedeutend höhere Ausscheidung an Jod durch den Harn in jodreichen Gegenden gegenüber jodarmen fest, ebenso wie KUPZIS¹⁶ bei Kropfkranken gegenüber Gesunden.

¹ FELLEBERG, VON: Das Vorkommen, der Kreislauf und der Stoffwechsel des Jods. München: J. F. Bergmann 1926.

² KRUL: Der Jodgehalt von Grundwasser in Verbindung mit der hydrologischen Geschichte. Sonderabdruck aus: De Ingenieur (Holland) 1933, Nr. 25. Ref. Wasser u. Abwasser 1934, 32, 13.

³ WINTER: Die Wasserversorgung in Württemberg. Wasser u. Gas 1933, 614.

⁴ LÜNING u. BROHM: Alkali-alkalisches Grundwasser aus der Kreideformation. Z. 1933, 66, 365.

⁵ STRAUB: Über die Bedeutung des Kropfes in Ungarn und dessen Zusammenhang mit dem Jodgehalt der Trinkwässer. Zeitschr. Hyg., Infekt.-Krankh. 1930, 111, 442.

⁶ Siehe Fußnote 2, S. 297.

⁷ SCHRÖDER: Untersuchungen über den Jodgehalt in Trinkwässern des Hamburger Staatsgebietes. Arch. Hygiene 1928, 100, 48.

⁸ REITH: Schweiz. med. Wochenschr. 1933, 791; Biochem. Zeitschr. 1933, 263, 395; sowie FISCHLER: Münch. med. Wochenschr. 1934, 81, 316.

⁹ LORENTZ: Die Bedeutung des Jods in der Ernährung des Menschen und die Beziehung des Jodstoffwechsels der Pflanzen, Tiere und Menschen zur Wasserversorgung. Gegenwärtiger Stand der Frage. Zentralbl. Hygiene 1925, 10, 785.

¹⁰ STOCKLASA: Über die Verbreitung des Jods in der Natur und seine physiologische Bedeutung im pflanzlichen und tierischen Organismus. Zeitschr. angew. Chem. 1927, 40, 20.

¹¹ BLEYER: Zur Kenntnis des Jods als biogenes Element. Biochem. Zeitschr. 1925, 170, 265.

¹² FISCHLER: Jod, ein lebensnotwendiger körpereigener Nährstoff. Zeitschr. Volksernährung 1934, 9, H. 6.

¹³ Vgl. BETHE u. BERGMANN: Handbuch der normalen und pathologischen Physiologie, Bd. 16, Teil I, S. 314. Berlin: Julius Springer 1930.

¹⁴ VON GONZENBACH: Beziehungen zwischen Trinkwasser und endemischem Kropf. Gas- u. Wasserfach 1925, 668.

¹⁵ BRUNS: Vom Wasser 1927, 1, 43. ¹⁶ Siehe Fußnote 5, S. 306.

Nach FISCHLER¹ hat von den aufgestellten Theorien der Kropfentstehung bisher allein die Jodmangeltheorie nicht nur standgehalten, sondern ist auf Grund der Durchprüfung in fast allen Gegenden der Erde so umfangreich gestützt, daß man mit ihr rechnen kann.

Wie HAUPT² berichtet, nahm die Konferenz der Wasserfachleute in Columbus (Ohio) 1923 den Leitsatz an, daß für die Vorbeugung des Kropfes Kochsalz mit geringen Jodmengen versetzt werden sollte, daß aber ein Jodzusatz zur allgemeinen Wasserversorgung nicht in Betracht käme, weil er zu teuer sei und weil es vom Standpunkt der Gesundheitspolizei unerwünscht wäre, die öffentliche Wasserversorgung hierfür zu benutzen. In dem Handbuch der amerikanischen Wasserfachleute vom Jahre 1925 wird hingegen die Jodierung der öffentlichen Wasserversorgung, die nicht anders zu beurteilen sei als die Chlorung, als das geeignetste Vorbeugungsmittel empfohlen. Für eine Jodprophylaxe durch Vollsalzverwendung setzt sich unter anderen besonders FISCHLER³ ein.

Über Erfolge der Jodprophylaxe berichten unter anderen EGGENBERGER⁴, HESSE⁵ und WAGNER VON JAUREGG⁶.

Nach BLEYER und FISCHLER⁷ ist die Kropfverhütung durch Jodzufuhr eine Dosierungsangelegenheit. Es ist dringend notwendig, der „wilden“ Jodmedikation zur Vermeidung von Jodtoxikosen entgegenzutreten. Die zweckmäßigste Form der Zufuhr des Jods an den Menschen aus dem Boden und dem Wasser liegt auf dem Umwege über Pflanze und Tier im natürlichen Kreislauf. Es wird hierdurch die physiologisch beste Form — auf biologischer Assimilation beruhend — erreicht. Nach CAUER⁸ ist zu untersuchen, welche Gegenden in der Nähe jodhaltiger Wässer eine jodhaltige Luft behalten, um sie für den Anbau entsprechender Nahrungspflanzen zu nutzen.

10. Fluorid.

WILSON⁹ fand im Meerwasser Calciumfluorid und erwähnt das Vorkommen von Fluorid im Wasser von Quellen und Flüssen. Besonders in den Vereinigten Staaten wurde Fluor in sehr vielen Wasserversorgungen nachgewiesen. Insbesondere bei Wässern aus Dakota-Sandsteinschichten oder aus Kalksteinschichten soll Fluorid auftreten. So stellten SCOTT, KIMBERLY, VAN HORN, EY und WARING¹⁰ fest, daß namentlich Grundwässer aus Kalksteinschichten im allgemeinen viel Fluorid enthalten; aber auch Wässer aus dem Urgestein sollen, wenn sie heiß sind, fluoridhaltig sein. (Siehe auch S. 92.)

STOOFF¹¹ berichtet, daß in amerikanischen Leitungswässern bis zu 8 mg/Liter Fluor enthalten sei.

Nach SMITH¹² wird das Fluorion nach seiner Aufnahme im Magen und Darmkanal resorbiert und durch die Blutbahnen durch den ganzen Körper geleitet.

¹ FISCHLER: Die Kropfprophylaxe, vorwiegend ein Ernährungsproblem, zugleich ein Beitrag zur Frage der Gültigkeit der Jodmangeltheorie, der Entstehung des endemischen Kropfes. Ernährung 1936, 1, 119.

² HAUPT: Vom Wasser 1927, 1, 43.

³ FISCHLER: Über die Notwendigkeit der Kropfverhütung durch Vollsalzanwendung usw. Münch. med. Wochenschr. 1934, 81, 1756. — Der Kropf nimmt zu, der Vollsalzverbrauch nimmt ab. Münch. med. Wochenschr. 1937, 84, 261. — Über das Problem der Kropfprophylaxe durch Vollsalzverwendung. Hippokrates 1937, 681. — Verhandl. deutsch. Ges. inn. Med. 1937, 353. — Die Kropfbefreiung der Gesamtbevölkerung. Deutsch. med. Wochenschr. 1939, 65, 121.

⁴ EGGENBERGER: 10 Jahre Kropfverhütung in Appenzell. Protokoll der Schweizerischen Kropfmission vom 29. 9. 1932.

⁵ HESSE: Die Jodprophylaxe gegen den Kropf in Preußen und ihre Erfolge. Veröffentl. Med. Verw. 1934, 42, 1.

⁶ WAGNER VON JAUREGG: Kropfbekämpfung und -verbreitung in Österreich. Wien: Julius Springer 1938.

⁷ BLEYER u. FISCHLER: Zur Beurteilung der Jodfrage und des sog. Vollsalzes. Münch. med. Wochenschr. 1931, 78, 742.

⁸ CAUER: Schwankungen der Jodmenge der Luft in Mitteleuropa, deren Ursachen und deren Bedeutung für den Jodgehalt unserer Nahrung. Zeitschr. angew. Chem. 1939, 52, 625.

⁹ WILSON: Chemical Gazette 1849, 7, 704.

¹⁰ SCOTT, KIMBERLY, VAN HORN, EY u. WARING: Fluoride in Ohio water supplies — its effect, occurrence and reduction. (Fluoride in den Wasserversorgungsanlagen von Ohio, ihre Wirkung, ihr Vorkommen und ihre Entfernung.) Journ. Amer. Water Works Assoc. 1937, 29, 9—25. Ref. Wasser u. Abwasser 1938, 36, 70.

¹¹ Siehe Fußnote 2, S. 297.

¹² SMITH, MARGARET: Amer. Journ. publ. Health 1935, 25, 696.

Eine chronische Fluorvergiftung ist in der Gewerbehygiene als Fluorose bekannt. MÜHLENBACH¹ schlägt in einer eingehenden zusammenfassenden Arbeit, um Mißverständnisse zu vermeiden, die Bezeichnung Trinkwasserfluorose vor.

Von dieser Krankheit werden nicht nur die Zähne betroffen, sondern insbesondere auch Knochen und Gelenke in Mitleidenschaft gezogen. Am auffallendsten sind die Veränderungen an Zähnen, deren Zahnschmelzbildung noch nicht vollendet ist. Es wird eine durch Zahnschmelzflecken erkennbare Zahnschmelzkrankheit bei Kindern verursacht, die nach RIEDER² häufig erst dann bemerkt wird, wenn die Flecken des Zahnschmelzes gelb bis schwarz geworden sind. Auch junge Ratten zeigten nach RIEDER bald den fleckigen Zahnschmelz.

Im Verdachtsfalle müssen sofort die Schulkinder und das Wasser auf Fluor untersucht werden.

RIEDER² gibt als nicht mehr schädliche Grenze bei empfindlichen Kindern unter 0,7 mg/Liter Fluor an. MÜHLENBACH³ referiert über zwei Arbeiten von SMITH, nach denen ein Gehalt von über 2 mg/Liter Fluor eine schwere, 1—2 mg je Liter eine mäßig ausgeprägte und 0,9—1 mg/Liter eine milde Trinkwasserfluorose bewirken soll.

Nach SCOTT⁴ soll eine Fluorverminderung durch die Herabsetzung des Magnesiumgehaltes möglich sein, da das gelatinöse Magnesiumhydroxyd Fluorid adsorbiert. Ein Wasser wird somit zweckmäßig bei einem p_H -Wert von 10,5 nach dem Kalküberschußverfahren⁵ teilweise entcarbonisiert, um gleichzeitig entfluoriert zu werden. Auch durch hohe Aluminiumsulfatzusätze kann die Fluorkonzentration vermindert werden.

11. Schwefelverbindungen.

Bei der biochemischen Reduktion von natürlichen Sulfatlösungen spielen Bakterien eine große Rolle⁶. Über das Auftreten von Schwefelwasserstoff, sein Vorkommen in eisenhaltigen Tiefenwässern und über den Schwefelhaushalt in Gewässern ist bereits auf den S. 94, 170, 294 und 301 das Notwendige gesagt worden.

Nach STOOFF⁷ beträgt der H_2S -Gehalt meist unter 1 mg/Liter. Von Bedeutung für die Beurteilung von Trink- und Brauchwässern sind nur die Schwefelverbindungen, die auf Fäulnisvorgänge zurückzuführen sind (vgl. S. 94).

Von dem Angriff des Schwefelwasserstoffes auf Beton, namentlich über der Wasserschicht, berichten u. a. PONTER und CRESSWICK⁸.

Über die Beurteilung eines Sulfidgehaltes vgl. S. 94. Der Sulfatgehalt ist meist auf geologische Ursachen, z. B. durch die Aufnahme von Gips⁹, zurückzuführen. Nach STOOFF⁷ haben Trink- und Brauchwässer durchschnittlich einen Gehalt unter 70, in der Regel unter 300 mg/Liter SO_4 . Infolgedessen kann meist das Sulfat, das als Oxydationsendprodukt von organischen Stoffen in das Wasser gelangt, kaum zur Beurteilung mit herangezogen werden.

¹ MÜHLENBACH: Über die Trinkwasserfluorose oder die gesprenkelten Zähne (mottled enamel der Amerikaner). Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1938, 14, 76.

² RIEDER: Experience with fluorine in water. (Eine Erfahrung mit Wasser, das Fluor enthält.) Journ. Amer. Water Work Assoc. 1935, 11, 1516—1524. Ref. Wasser u. Abwasser 1936, 34, 93.

³ Siehe Fußnote 1, jedoch dort S. 91. ⁴ Siehe Fußnote 10, S. 308.

⁵ Vgl. STERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 173. 1939.

⁶ THIEL: Versuche bezüglich der chemischen Reaktion von sulfathaltigem Wasser. Economic Geology 1930, 25, 242—250. Besprochen im C. 1930, 101, 1748. — BASTIN: Die Gegenwart von sulfatreduzierenden Bakterien in Ölfeldwässern. Science 1926, 63, 21. Besprochen im C. 1926, 1, 2082. ⁷ Siehe Fußnote 2, S. 297.

⁸ PONTER u. CRESSWICK: Verhinderung der Schwefelwasserstoffbildung in Schlachthof-abwässerkanälen. Chem. and Industry Dez. 1928. Besprochen im Gesundh.-Ing. 1929, 52, 539. Outfall sewer experiences in Imperial Valley. (Erfahrungen mit einer Abwasserleitung in Imperial Valley.) Engin. News-Rec. 1927, 98, 648—649. Ref. Wasser u. Abwasser 1927, 23, 167.

⁹ Vgl. NEUBAUER: Die zentrale Wasserversorgung von Eschershausen. Zeitschr. Kali 1932, 26, 163.

KAMMANN und MÜLLER¹ berichten über einen Sulfatgehalt von 168—1437 mg/Liter SO_3 , der durch Oxydation der in den dort lagernden Torf- und Faulschlammsschichten vorkommenden Sulfide entstanden war.

SIERP² gibt als Grenzwert eines Wassers für Trink- und Wirtschaftszwecke nicht über 250 mg/Liter SO_3 (= 300 mg/Liter SO_4) an.

Bei Wässern, die zur Herstellung von Beton und Zement verwandt werden sollen, ist nach SIERP³ ein Gehalt von 200—300 mg/Liter SO_3 an bedenklich. Ein hoher Sulfatgehalt übt unter Bildung von Calciumsulfaluminat durch Wasseraufnahme und Volumenvergrößerung eine Sprengwirkung aus. Die Zerstörung von Betonmauern durch sulfathaltiges Grundwasser infolge Auftretens von Gipskrystallen und Treiberscheinungen schildert GÖBEL⁴.

Die Angaben über einen schädlichen Gehalt an Sulfat für Betonbauten sind sehr verschieden, und zwar deshalb, weil die jeweiligen Verhältnisse verschieden sind. Druck und Strömungsgeschwindigkeit des Wassers sowie etwaige Schutzschichtbildungen spielen eine große Rolle. GRÜN⁵ berichtet über die Zerstörung eines stark porösen Betons durch ein Wasser mit 120 mg/Liter SO_4 . GRÜN empfiehlt daher eine gutachtliche Beratung, die sich auf die jeweiligen Verhältnisse erstreckt, schon bei einem Gehalt von 70—130 mg/Liter SO_3 (= 84 bis 156 mg/Liter SO_4). Weitere Angaben gibt GRÜN auch in seinem Buch: „Chemie für Bauingenieure und Architekten“⁶. Der Beton muß vor allem kalkarm sein⁷. GRÜN⁵ berichtet eingehend über Schutzmaßnahmen, über die unter anderen auch BUER⁸ Näheres mitteilt.

Die chemischen Gesichtspunkte für die Auswahl von Beton- und Steinzeugröhren setzt KRÜGER auseinander⁹.

12. Phosphat.

Über den Phosphathaushalt in den Gewässern ist bereits auf S. 171 und 294 berichtet worden. In Wässern, welche huminhaltige Schichten durchflossen haben, kann man zuweilen Phosphat in geringen Mengen feststellen. Unter normalen Verhältnissen scheidet der Mensch innerhalb von 24 Stunden ungefähr 4,5 g Phosphat (als PO_4) aus.

Im Wasser enthaltenes Phosphat kann daher unter Umständen, wenn es nicht von Düngung mit Kunstdünger herrührt, auf verunreinigende Zuflüsse zurückzuführen sein. Nach STOOFF¹⁰ findet man Phosphat in Trink- und Brauchwässern wegen starker Bodenadsorption höchstens in Spuren. Ein Auftreten von Phosphat im Grundwasser deutet daher auf eine Überlastung des Bodens hin.

13. Arsenverbindungen.

Da Arsen in Sedimentgesteinen, eisenhaltigen Tönen und Mergel sowie in Muschelkalk, Buntsandstein und in Flußsanden vorkommt, ist es ziemlich verbreitet. Es ist daher auch häufig im Fluß- und Grundwasser enthalten.

Nach SCHRÖDER und LÜHR¹¹ wurden im rohen Elbwasser an der Schöpfquelle des Hamburger Wasserwerkes 10—30 γ /Liter Arsen gefunden. Auch im

¹ KAMMANN u. MÜLLER: Über Vorkommen und Bildung von Sulfaten in einem bei einem Tiefbau angetroffenen Grundwasser. Techn. Gemeindebl. 1932, 35, 53.

² SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 48. 1939.

³ SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 62. 1939.

⁴ GÖBEL: Zerstörung von Betonbauten durch chemische Angriffe. Bau-Ing. 1925, 6, 294.

⁵ GRÜN: Der Beton, S. 347. Berlin: Julius Springer 1937.

⁶ Erschienen im Verlag Julius Springer, Berlin, 1939.

⁷ Vgl. DITZ u. ULRICH: Korrosion u. Metallschutz 1938, 14, 154.

⁸ BUER: Schutz von Zementrohren gegen den zerstörenden Einfluß von Säuren im Untergrund. Techn. Gemeindebl. 1931, 34, 41.

⁹ KRÜGER: Chemische Gesichtspunkte für die Auswahl von Beton- oder Steinzeugröhren zur Abwasserleitung. Gesundh.-Ing. 1933, 56, 521.

¹⁰ Siehe Fußnote 2, S. 297.

¹¹ SCHRÖDER u. LÜHR: Über die kolorimetrischen und gewichtsanalytischen Verfahren zur Bestimmung von Arsen besonders in Wasser und Schlamm. Z. 1933, 65, 169.

Hamburger Leitungswasser wurde ein Gehalt von ungefähr 10—20 γ /Liter As festgestellt.

Nach VON BÜLOW und OTTO¹ hatte ein Seewasser einen Gehalt von 2 γ /Liter und der Boden von 3—4 mg/kg As. Dagegen fand VON BÜLOW¹ die Arsenablagerung in Gewässern nach Einleiten von Abwässern (vgl. S. 111) verhältnismäßig hoch. Der Arsengehalt wird meist von Schlamm, Ton, Pflanzen und Tieren adsorbiert (vgl. S. 111).

In einer zusammenfassenden Arbeit behandeln STOFF und HAASE² das Vorkommen von Arsen in Trinkwässern.

Hiernach führen die Stollenwässer aus Gegenden mit Arsenerzbergbau³, z. B. Reichenstein in Schlesien und Thalheim im Erzgebirge, besonders häufig bis zu mehreren mg/Liter Arsen. In Reichenstein wurden Vergiftungen bei einem Arsengehalt von über 0,2 mg/Liter As hervorgerufen. Auch in Südwafrika sollen nach STOFF⁴ Vergiftungserscheinungen durch den Genuß von Trinkwasser mit einem Gehalt von über 0,5 mg/Liter As beobachtet worden sein.

Im Entwurf der hygienischen Reichsleitsätze für die Trinkwasserversorgung⁵ wird als zulässige Grenzzahl 0,15 mg/Liter As = 0,2 mg/Liter As₂O₃ oder 0,23 mg je Liter As₂O₅ angegeben.

Nach STARKENSTEIN, ROST und POHL⁶ ist Arsensäure, bedingt durch die höhere Oxydationsstufe, nur halb so giftig wie arsenige Säure.

Über die Entfernung von Arsen berichten STOFF und HAASE² sowie SIERP⁷.

Nach den Feststellungen in den Niederlanden⁸ darf der Arsengehalt in einem Wasser, das 16 Stunden in einer kupfernen Leitung gestanden hat, nicht mehr als 15 γ /Liter As betragen und nicht mehr als 10 γ /Liter As für ein Wasser, das nach einmaligem Erneuern des Inhaltes derselben Leitung entnommen wird.

14. Kieselsäure.

Über die Form, in der sich die Kieselsäure im Wasser befindet, s. S. 113. Von den Leitungswässern in Holland wird jährlich eine vollständige chemische Analyse angefertigt. Hierbei brauchte nie mit einer Ausnahme die Kieselsäure als Ion in Rechnung gebracht zu werden. Der Gehalt an Kieselsäure beruht meist auf Gesteinsverwitterung.

Nach STOFF⁴ beträgt der Gehalt an Kieselsäure in normalen Trink- und Brauchwässern häufig bis zu 40, zuweilen bis zu 60, höchstens bis zu 130 mg/Liter H₂SiO₃.

Bei weichen Wässern kann nach STEPHAN⁹ Kieselsäure gegenüber den eigentlichen Härtebildnern hoch sein. Es bilden sich dann Kieselsteine mit hohem Kieselsäuregehalt, deren Charakter durch die Kieselsäure bestimmt wird. Weiteres s. SPLITTGERBER¹⁰.

Nach SIERP¹¹ macht Kieselsäure in der Textilindustrie, besonders in der Kunstseideherstellung, die Faser spröder und stört die Färbeprozesse. Bei Menschen mit empfindlicher Haut ruft ein hoher Gehalt des Wassers an Kieselsäure krankhafte Reizungen hervor.

Nach LÜERS¹² wirken Wasser mit höherem Gehalt an Natrium-m-Silicat aciditätsvernichtend und geben Veranlassung zur schlechten Klärung, da die Kieselsäure mit organischen Kolloiden Komplexe bildet. Gesundheitlich ist sie anscheinend ohne größere Bedeutung¹³.

¹ VON BÜLOW u. OTTO: Der Arsengehalt von Wasser, Grund und Umgebung des roten Sees sowie der Werra und einigen Zuflüssen nahe Pfützenhausen. Arch. Hydrobiol. 1930, 22, 129. ² STOFF u. HAASE: Vom Wasser 1937, 12, 111.

³ Vgl. auch SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 667. 1939.

⁴ Siehe Fußnote 2, S. 297. ⁵ Siehe Fußnote 9, S. 304.

⁶ STARKENSTEIN, ROST u. POHL: Toxikologie, S. 204. Berlin u. Wien 1929.

⁷ SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 46. 1939.

⁸ Verein für Wasserversorgungsbelange in Holland. Zusammenfassung des Berichtes der Kommission für Kupferrohre. Ref. Wasser u. Abwasser 1937, 35, 188.

⁹ STEPHAN: Das Verhalten der im Wasser gelösten Kieselsäure im Dampfkessel. Vom Wasser 1928, 2, 127.

¹⁰ SPLITTGERBER: Die chemischen Eigenschaften der im Wasser gelösten Kieselsäure. Vom Wasser 1939, 14.

¹¹ SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 35. 1939.

¹² LÜERS: Das Wasser als Brauwasser. Vom Wasser 1936, 11, 138 und Zeitschr. angew. Chem. 1937, 50, 184.

¹³ Vgl. OHLMÜLLER-SPITTA: Untersuchung und Beurteilung des Wassers und Abwassers, S. 466. Berlin: Julius Springer 1931.

15. Alkalien.

a) Natrium.

Wie bereits (S. 115) ausgeführt, trifft man in natürlichen Wässern nur sehr wenig Alkalien an. MATTHES und WALLRABE¹ geben die Analysen von 13 ostpreußischen Wässern, die neben wenig Calcium und Magnesium viel Natriumbicarbonat enthalten. Als Quelle des Alkaligehaltes wurden, da auch die Wässer relativ jodreich waren, Seepflanzen früherer Epochen angenommen.

LÜNING und BROHM² berichten über 2 Grundwässer nördlich der Stadt Braunschweig, die eine Gesamthärte von 6,8 und 9° d und eine Carbonathärte von 13,4 und 14,8° d hatten. Das Wasser stammt aus einem Kreideuntergrund. Der Gehalt an Natriumbicarbonat wird hier auch auf Meerespflanzen, die in der Kreideformation abgelagert wurden, zurückgeführt. Auch in Westfalen enthalten verschiedene Grundwässer aus der Kreideformation Natriumbicarbonat (vgl. S. 46).

Nach LÜERS³ ist Natriumbicarbonat noch stärker aciditätsvernichtend als Magnesiumcarbonat. Natriumbicarbonatwasser ist daher als Brauwasser sehr ungeeignet. Vgl. auch SIERP⁴.

b) Kalium.

Kalium findet sich fast nur in nitratreichen Wässern. Zur Beurteilung ist eine Kenntnis des Kaliumgehaltes in normalen Wässern der betreffenden Gegend erforderlich.

Nach CZENSNY⁵ beträgt in normalen Fischwässern der durchschnittliche Kaliumgehalt 2,5—3,3 mg/Liter. Das Auftreten von Kalium im Wasser ist nicht immer ein Anzeichen einer Verunreinigung durch organische Stoffe, es kann auch von anorganischen Stoffen herrühren, die durch eine künstliche Kalidüngung in das Wasser gelangen können.

Wegen starker Bodenadsorption kommt nach STOFF⁶ Kalium in den meisten Wässern nur in Spuren vor. Ein Auftreten von Kalium im Grundwasser deutet also ebenso wie bei Phosphat auf eine Überlastung des Bodens hin.

16. Härte.

Die Härte eines Wassers wird bedingt durch Calcium- und Magnesiumverbindungen (vgl. S. 126). Nach STOFF⁶ haben normale Trink- und Brauchwässer einen Gehalt an Calcium von meist unter 130, in der Regel unter 200 mg je Liter und an Magnesium fast stets unter 50 mg/Liter. Diese Angaben würden 13° bzw. 20° d Kalkhärte und 7° d Magnesia Härte entsprechen.

Der wichtigste Bestandteil des Wassers ist sein Calciumgehalt (vgl. S. 119).

Insbesondere für Gewässer ist er von allergrößter Bedeutung. Band 13 der von THIENEMANN herausgegebenen Sammlung „Die Binnengewässer“ gibt daher eine Einführung in das Verständnis des Verhaltens von Kohlensäure und Kalk in den Gewässern⁷.

Nach MINDER⁸ ist z. B. das Zürichseewasser normalerweise an Calciumbicarbonat leicht übersättigt. Das Kalk-Kohlensäuregleichgewicht befindet sich daher in einem labilen Zustand. Wird durch die Assimilation des Planktons Kohlensäure entzogen, so fällt Calciumcarbonat aus. Diese biogene Entkalkung ist ein Jahr für Jahr rhythmisch verlaufender Vorgang.

¹ MATTHES u. WALLRABE: Über natriumbikarbonathaltige und besonders jodreiche Wässer in Ostpreußen. Pharmaz. Zentralbl. 1930, 71, 273.

² LÜNING u. BROHM: Alkali-alkalisches Grundwasser aus der Kreideformation. Z. 1933, 66, 365.

³ Siehe Fußnote 12, S. 311.

⁴ SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 52. 1939.

⁵ CZENSNY: Vgl. KLUT: Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle, S. 138. Berlin: Julius Springer 1938.

⁶ Siehe Fußnote 2, S. 297.

⁷ PIA: Kohlensäure und Kalk. Stuttgart: E. Schweizerbart 1933.

⁸ MINDER: Der Zürichsee als Entropfierungsphänomen: In Geologie der Meere und Binnengewässer, Bd. 2, S. 291. Berlin: Gebrüder Bornträger 1938.

Es kann aber auch eine Calciumcarbonatausscheidung auf abiogenem Wege erfolgen¹. Auf einer solchen abiogenen Calciumcarbonatausscheidung beruht auch die Schutzschichtbildung in den Wasserleitungsrohren (vgl. S. 298 und 303).

Bei langsamer Zunahme der Alkalität scheidet sich Carbonat krystallinisch aus.

Nur krystallines Calciumcarbonat ergibt nach HAASE² sowie KOIJMANN³ eine so feste Verbindung mit den Eisenhydroxydteilchen und dem Eisen der Rohrwand, daß eine undurchlässige schützende Kalkrostschicht entsteht. Dagegen bildet sich diese nicht, wenn infolge schneller Zunahme der Alkalität amorphes Calciumcarbonat ausfällt (vgl. S. 299).

Durch manche Elektrolyte wird die Löslichkeit des Calciumcarbonates sehr erhöht. Infolgedessen können auch Bodenverschmutzungen Einfluß auf die Carbonathärte des Grundwassers ausüben⁴.

LANG⁵ berichtet über ein Fabrikbrunnenwasser, das dadurch härter und calciumreicher wurde, daß der rund 450 m von dem Brunnen entfernt abgeladene Müll von dem auf- und absteigenden Grundwasser ausgelaugt wurde. HAUPT⁶ schildert ebenfalls den schädlichen Einfluß von Asche und Schlacken, die zur Ausfüllung einer Sandgrube benutzt wurden. Die Kalkhärte eines 300 m entfernten Brunnens stieg von 1,6 auf 20,8^o d. Auch der Sulfatgehalt und der Gehalt an freier Kohlensäure stieg an. Aschenhalden sollten daher aus der weiteren Umgebung eines Wasserversorgungsgebietes ausgeschlossen werden, wenn nicht durch Bohrungen erwiesen ist, daß die Auslaugungsprodukte unmöglich den Grundwasserträger erreichen können.

MINDER⁷ hält die Carbonathärte bei ein und demselben Wassertypus für wenig veränderlich und betrachtet sie daher als Konstante eines Wasservorkommens und benutzt sie zur Erforschung von Grundwasserfeldern.

Er entnimmt in bestimmten zeitlichen Abständen an möglichst vielen gleichmäßig verteilten Stellen Grundwasserproben, trägt die Werte der Carbonathärten in Karten ein und verwendet die Punkte gleicher Carbonathärten zu Härtekurven. Er kann hierdurch namentlich bei Uferfiltration aus den Härtelinien die Richtung der Flußinfiltration erkennen, deren relative Größe berechnen sowie überhaupt die Fließrichtung des Grundwassers ersehen.

Ein ähnliches, noch empfehlenswerteres Mittel gibt O. MAYER⁸ an. Er bezieht die als Calciumoxyd ausgedrückte Carbonathärte auf 100 Tle. Abdampfdruckstand (s. S. 127).

Mit dieser „Carbonatzahl“ konnte er die Beeinflussung von Bodenwasser durch die Donau feststellen, während durch die Messung der Temperatur nichts auszurichten war.

Das Verfahren hat einen gewissen theoretischen Fehler darin, daß die Erdalkalien und das Magnesium als CaO ausgedrückt werden und der errechnete Wert als Carbonatzahl bezeichnet wird.

Da man zur Bestimmung der Aggressivität den Calciumgehalt eines Wassers sowieso bestimmen muß, so ist es meines Erachtens zweckmäßiger, den Ca-Gehalt als Prozentsatz zum Gesamtelektrolytgehalt, der aus der spezifischen Leitfähigkeit (vgl. S. 31) zu errechnen ist, zu bringen.

Beträgt z. B. der Calciumgehalt 55 mg/Liter und die spezifische Leitfähigkeit 0,0004, so ist der prozentuale Ca-Gehalt:
$$\frac{55 \times 100}{0,0004 \times 550000} = \text{„Calciumzahl“: } 25.$$

¹ SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 164. 1939.

² HAASE: Korrosion und Schutzschichtbildung bei Kaltwasserleitungen aus Gußeisen. Vom Wasser 1935, 10, 186.

³ KOIJMANN: Korrosion- und Schutzschichtbildung durch Leitungswasser. Gas- u. Wasserfach 1938, 81, 611 u. 628.

⁴ Vgl. HEINSEN: Über den Einfluß von Bodenverschmutzungen auf die Carbonathärte des Grundwassers. Inaug.-Diss. Braunschweig 1934.

⁵ LANG: Über die chemische Verseuchung von Wasservorkommen, insbesondere von Grundwasservorkommen. Zeitschr. Gesundh.techn. u. Städte Hygiene 1932, 174.

⁶ HAUPT: Schädlicher Einfluß von Ascheablagerungen auf Grundwasser. Gas- u. Wasserfach 1935, 78, 526.

⁷ MINDER: Neue Wege zur Untersuchung produktiver Grundwassergebiete. Verhandlungen der internationalen Vereinigung für Limnologie, Bd. 6, S. 238. Stuttgart: E. Schweizerbart 1934.

⁸ MAYER, O.: Die Carbonatzahl im Rahmen der Wasseranalysen. Z. 1931, 62, 271.

Magnesiumsalze sind meist in geringeren Mengen als Calciumsalze in Wässern vorhanden. Die in der Kaliindustrie anfallenden Laugen haben einen großen Gehalt an Magnesiumchlorid und Natriumchlorid. Dieses Magnesiumchlorid wurde früher fast ganz in die Flußläufe abgeleitet.

Besonders machte sich dies in der Weser bemerkbar, aber auch in der Elbe bei Hamburg wurde ein Ansteigen des Salzgehaltes und der Härte festgestellt¹. Die Bestimmung des Magnesiumchlorides ist auf S. 124 angegeben, die Grenze der Schmeckbarkeit auf S. 125.

Bei Beurteilung einer Beeinflussung von Brunnenwasser kann man das Verhältnis zum Calciumgehaltes zum Calciumgehalt mit zuziehen.

Nach LÜNING und BEBENROTH² beträgt es für die Wässer der norddeutschen Tiefebene 0,037—0,186. Im dolomitischen Boden ist das Verhältnis wesentlich höher. Es betrug z. B. im Schundertal 0,8. Eine Beeinflussung an Magnesiumchlorid war aber nicht die Ursache, da die Summe der Carbonat- und Sulfathärte die Gesamthärte deckte.

Harn und Jauche sowie manche Abwässer haben ein relativ hohes Verhältnis Mg:Ca. Man kann daher auch dieses Verhältnis zur Beurteilung benutzen, wenn die übrigen Kriterien auf derartige Verunreinigungen hinweisen, und das für die betreffende Gegend übliche Verhältnis bekannt ist.

Die Bicarbonate des Calciums und des Magnesiums gehören in der Brauerei zu den aciditätsvernichtenden Salzen. Die Magnesium-Bicarbonatwässer sind aber nach LÜERS³ für die Brauerei gefährlicher als Calcium-Bicarbonatwässer. Näheres über Brauwasser siehe auch SIERP⁴.

Nach BRUNS⁵ ist nicht zu verkennen, daß der Aufbau des menschlichen Körpers eine Menge alkalischer Stoffe aus dem Wasser erfordert. Andererseits aber ist in den anderen Nahrungsmitteln der Alkaligehalt so groß, daß keine Bedenken bestehen, Wasser, das nur 1—2 Härtegrade aufweist, so zu bewerten, wie etwa ein hartes Fluß- oder Grundwasser.

Hartes Wasser macht die Haut durch Verstopfung der Poren spröde und die Haare strähnig. Von einschneidender Bedeutung ist die Härte eines Wassers auf die Hauswirtschaft und Industrie. 1 cbm Wasser braucht für 1° d. H. nutzlos 160 g gute Kernseife. Ausführlich sind die Verhältnisse bei SIERP⁶ geschildert. Besondere Richtlinien hat das Wäschereigewerbe herausgegeben⁷. Über die volkswirtschaftliche Bedeutung weichen Wassers berichten unter anderen NAUMANN⁸ sowie L. W. HAASE⁹.

Eine Zusammenstellung der Wasserhärten gibt die Wasserstatistik deutscher Gemeinden¹⁰. DORNEDDEN¹¹ gibt für ein normal hartes Wasser 5—20° d. an. Es würden dann 14,6% der Gemeinden ein zu weiches und 11,3% ein zu hartes Wasser liefern.

Zu weiches Wasser ist so zu behandeln, daß eine Schutzschichtbildung gewährleistet ist (vgl. S. 298). Wie weit eine zentrale Enthärtung zu befürworten ist, ist aus den Ausführungen von SIERP¹² zu ersehen.

¹ NACHTIGALL: Salzgehalt und Härte des Hamburger Leitungswassers. Vom Wasser 1931, 5, 18.

² LÜNING u. BEBENROTH: Das Verhältnis von Magnesium zu Calcium in Harn und Jauche sowie in Abwässern und Grundwässern. Zeitschr. angew. Chem. 1925, 38, 112.

³ LÜERS: Siehe Fußnote 12, S. 311.

⁴ SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 52—55. 1939.

⁵ BRUNS: Vom Wasser 1937, 12, 9.

⁶ SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 162—166. 1939.

⁷ Ratgeber für Wäschereien und ähnliche Betriebe. Weiches Wasser, warum und wie. Berlin-Charlottenburg 2: Verlag der Wäscherei- und Plätterei-Ztg., Schülerstr. 108, 1938.

⁸ NAUMANN: Der volkswirtschaftliche Nutzen weichen Wassers. Vom Wasser 1936, 11, 187.

⁹ HAASE, L. W.: Weiches Wasser und seine Bedeutung für die Wasserversorgung. Chem. Fabrik 1937, 10, 249.

¹⁰ THUMM: Die chemische Wasserstatistik der Gemeinden. Gas- u. Wasserfach 1929, Sonderdruck.

¹¹ DORNEDDEN: Die Wasserversorgung der deutschen Gemeinden mit 15000 und mehr Einwohnern. Zentralbl. Gesamthygiene 1931, 25, 1.

¹² SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 167. 1939.

NAUMANN¹ gibt an, daß sich Wasser mit mehr als 20°d für eine Enthärtung am besten eignet. Nach OLSZEWSKI² ist zu bedenken, daß Wasser mit hoher Carbonathärte (z. B. 15° und darüber) sich verhältnismäßig leicht durch Kalkzusatz enthärten lassen. Wirtschaftlich schwerer zu vertreten ist eine Enthärtung, wenn vor allem Nichtcarbonathärte vorliegt.

17. Aluminium.

Ein Aluminiumgehalt ist (vgl. S. 130) auf verwitternde Gesteine, auf die Verwendung in der Wasserreinigungstechnik und auf den Durchfluß durch Aluminiumrohre usw. zurückzuführen. Über die Verwendung des Aluminiums in der Wasserreinigungstechnik macht STERP³ Mitteilungen.

Nach meinen Erfahrungen sollte ein mit Aluminiumsalzen behandeltes Wasser nach vollkommener Reinigung, Filtration usw. möglichst nicht über 0,05 mg/Liter Al enthalten. Bei richtig geleitetem Betrieb ist dies durchaus möglich.

Nach L. W. HAASE⁴ kommt bei dem heutigen Reinigungsgrad ungeschütztes Aluminium für Wasserleitungen nicht in Frage. Es spielt aber als Ersatz für Blei in Form von Aluminiumwolle oder Blattaluminium eine Rolle⁵.

Nach WIEDERHOLT⁶ wird Aluminium im sauren Gebiet (p_H kleiner als 4) stark angegriffen. Alkalische Lösungen (p_H über 8) wirken aber gleichfalls angreifend.

Besonders störend macht sich bei Aluminium der Lochfraß bemerkbar.

VON FELLEBERG⁷ ist der Ansicht, daß mit den Lebensmitteln täglich etwa 5—10 mg Aluminium aufgenommen werden. Hinzu kommen vielleicht noch 8—10 mg, die bei Benutzung von Aluminiumgeschirr aus diesem herausgelöst werden. Hygienisch ist aber hierzu nichts einzuwenden⁸.

STEUDEL und MASSATSOH⁹ stellten fest, daß unsere täglichen Nahrungsmittel von Natur aus nicht unbedeutliche Mengen Aluminiumverbindungen enthalten und bewiesen, daß selbst die Zufuhr erheblicher Mengen Aluminiumverbindungen dem Körper nichts anhaben kann.

Die Behauptungen, Aluminium sei eine Krebsursache, entbehren nach BLUMENTHAL¹⁰ jeglicher Begründung.

18. Eisen und Mangan¹¹.

Eisen- und manganhaltige Wasser verursachen im Leitungsnetz eine Verschlammung sowie Verkrustung, häufig unter Mitwirkung von eisen- und mangan-speichernden Fadenbakterien.

Im Haushalt (z. B. bei der Wäsche) und bei der gewerblichen Nutzung gibt eisen- und manganhaltiges Wasser durch Fleckenbildung sowie Verfärbung (gelb bis braun) zu Klagen Anlaß, da die farblosen Ferro- und Manganverbindungen sich zu braunen Ferri- oder braunschwarzen Mangani- bis Mangansuperoxydverbindungen oxydieren. Bei derartigen Flecken ist von einer Verwendung von Oxydationsmitteln zur Fleckbeseitigung daher abzuraten.

Nach STOOFF¹² ist der Eisengehalt für Trink- und Brauchwasser sehr verschieden, besonders das Grundwasser der norddeutschen Tiefebene kann bis

¹ NAUMANN: Die Bedeutung der Trinkwasserenthärtung und ihre Aussichten in Deutschland. Gas- u. Wasserfach 1937, 80, 7. ² OLSZEWSKI: Siehe Fußnote 1, S. 296.

³ STERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 86—88. 1939.

⁴ HAASE, L. W.: Zur Korrosionsfrage III. Aluminium, Blei, Kupfer. Gas- u. Wasserfach 1932, 75, 372.

⁵ SCHEMEL: Austauschstoffe für Wasserleitungsrohre. Gas- u. Wasserfach 1935, 78, 145. LAMBEL: Austauschstoffe für die Bleidichtung bei Rohrverbindungen. Gas- u. Wasserfach 1936, 79, 145. — WEISSHUHN: Erfahrungen über die neuen Dichtungsarten von Muffen. Gas- u. Wasserfach 1936, 79, 193.

⁶ WIEDERHOLT: Über die Bedeutung und den derzeitigen Stand der Korrosionsforschung. Chem.-Ztg. 1935, 59, 25.

⁷ VON FELLEBERG: Ist der Gebrauch von Aluminium-Kochgeschirr vom hygienischen Standpunkt aus zu empfehlen? Mitt. Lebensmittelunters. Bern 1928, 19, 137.

⁸ Zur Frage der gesundheitlichen Beurteilung des Aluminium-EB-Trink-Kochgeschirrs. Reichsgesundheitsblatt 1930, 803. — LEHMANN, K. B.: Kritisches und Experimentelles über Aluminiumgeschirr vom Standpunkt der Hygiene. Arch. Hygiene 1929, 102, 349.

⁹ STEUDEL u. MASSATSOH: Zur Biologie des Aluminiums. Biochem. Zeitschr. 1930, 220, 4; 1932, 253, 387.

¹⁰ BLUMENTHAL: Reichsgesundheitsblatt 1929, 862. — Zeitschr. Krebsforsch. 1929, 30, H. 3. Vgl. auch ZELLNER: Aluminium als Krebsursache. Chem.-Ztg. 1933, 57, 193.

¹¹ Siehe auch S. 133, 137, 294 u. 295. ¹² Siehe Fußnote 2, S. 297.

zu 20 mg/Liter Fe und mehr enthalten. Der Mangangehalt ist meist unter 1, selten über 5 mg/Liter Mn. Für eine zentrale Wasserversorgung muß mindestens ein Wasser mit einem Gehalt von 0,3 mg/Liter Fe enteisen werden. Schon bei einem Mangangehalt von 0,3 mg/Liter Mn setzen bereits Klagen über Flecke in der Wäsche ein. Ein Wasser soll nach der Enteisenung nicht mehr als 0,1 mg/Liter Fe und nach der Entmanganung höchstens 0,05 mg/Liter Mn enthalten.

Über Enteisenung und Entmanganung siehe SIERP¹. Über die Mitwirkung von Eisen und Mangan beim Stoffaustausch in Gewässern berichtet eingehend OHLE² (vgl. auch S. 294).

19. Zink.

Ein Zinkgehalt des Wassers stammt gewöhnlich aus verzinkten schmiedeeisernen sowie kupfernen Rohren oder aus massiven Zinkrohren (vgl. S. 140).

Der Zinkgehalt verleiht dem Wasser einen abstoßenden Geschmack. Nach BARTOW und WEIGLE³ soll gemäß amerikanischer Vorschrift der Zinkgehalt eines Leitungswassers 5 mg/Liter nicht übersteigen.

Fische gehen in einer verzinkten Wanne meist schnell ein. Nach SCHMIDT-NIELSEN⁴ wirken gelöste Kupfer- und Zinksalze in einer Konzentration von 0,1—0,2 mg/Liter Kupfer und 0,1—0,2 mg/Liter Zink auf Plötzen, kleine Forellen, kleine Lachse überaus giftig.

Beim Stehen des Wassers in zinkhaltigen Rohren tritt leicht eine Reduktion zu Nitrit ein (vgl. Beurteilung von Nitrit, S. 301).

Über die Verzinkung von Wasserrohren und -behältern berichtet NAUMANN⁵ und kommt zu dem Schluß, daß saure und weiche Wässer die Verzinkung schnell auflösen. Mit zunehmender Carbonathärte verlängert sich dann die Zeitspanne. Bei kohlen säurearmen Wässern mit einer Carbonathärte von mehr als 5—6°d wird die Schutzdauer schon bedeutsam, wenn Sauerstoff vorhanden ist. Im allgemeinen ist die Verzinkung von Kaltwasserrohren nur dann vorteilhaft, wenn die Zusammensetzung des Wassers die Bildung einer Schutzschicht erwarten läßt. Wichtig ist die Reinheit der deckenden Zinkschicht, die am besten durch Feuerverzinkung herzustellen ist.

Über die Verwendung von Zinküberzügen bei Warmwasser vgl. NAUMANN⁵ und HAASE⁶.

20. Blei.

Blei kann aus dem Untergrund aufgenommen werden. Es kommt dies aber fast nur in Gegenden vor, in denen Bleibergbau betrieben wird. Wichtiger ist die Bleiaufnahme, die das Wasser nachträglich erfährt, wenn es durch Bleirohre geleitet wird⁷. Die Nachforschungen, auf welchen Ursachen die Bleilöslichkeit des Wassers beruhen, sind in einem reichhaltigen Schrifttum niedergelegt. (Siehe auch S. 147.)

In neuerer Zeit berichtet unter anderen HÖLL⁸ über die Faktoren, die für das Bleilösungsvermögen des Wassers besonders in Frage kommen. Hiernach ist eine Bleiaufnahme nur in Gegenwart von Luftsauerstoff, der sie einleitet, möglich. Steigender Kohlensäuregehalt fördert das Bleilösungsvermögen,

¹ SIERP: Dieses Handbuch Bd. VIII/1, S. 128 u. 138. 1939.

² OHLE: Die Bedeutung der Austauschvorgänge zwischen Schlamm und Wasser für den Stoffkreislauf der Gewässer. Vom Wasser 1938, 13, 87.

³ BARTOW u. WEIGLE: Zinc in water supplies. (Zink im Leitungswasser.) Ind. engin. Chem. 1932, 24, 463—465. Ref. Wasser u. Abwasser 1933, 31, 10.

⁴ SCHMIDT-NIELSEN: Kong. Norske Vidensk. Selskabs Forhandl. 1938, 9, Nr. 60, 233—236. Ref. Chem.-Ztg., Chem.-techn. Übersicht 1939, 104.

⁵ NAUMANN: Korrosionsschutz bei Warmwasserversorgungsanlagen. Zeitschr. VDI 1934, 78, 472. — Baustofffragen bei Heizungs- und Warmwasserleitungsanlagen in Hallenschwimmbädern. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1936, 12, 165.

⁶ HAASE: Warmwasserkorrosion und ihre Verhütung. Vom Wasser 1934, 8, T. 2, 113.

⁷ Vgl. SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 144. 1939.

⁸ HÖLL: Über die Faktoren, die bei der Bleiaufnahme des Wassers eine Rolle spielen. Gesundh.-Ing. 1935, 58, 323.

während die Carbonate des Calciums und Magnesiums es wesentlich vermindern. Nach HÖLL ist das Verhältnis von gebundener (vgl. S. 49) zu freier Kohlensäure (vgl. S. 51) bestimmend. Ist der Gehalt an freier Kohlensäure annähernd gleich der Hälfte der gebundenen Kohlensäure, so ist das Wasser bleilösend. Überwiegt die freie Kohlensäure über die gebundene, so werden mehrere Milligramm/Liter Blei aufgenommen. Unterschreitet der Gehalt an freier Kohlensäure $\frac{1}{5}$ des Wertes der gebundenen Kohlensäure, so findet keine Bleiaufnahme mehr statt. Größere Mengen von aggressiver Kohlensäure fördern somit das Bleilösungsvermögen. Wasser mit einem p_{H} -Wert unter 7 wirken meist bleilösend. Ammoniumverbindungen sowie Nitrit sind für die Bleiaufnahme ohne Belang. Chlorid hat in Mengen unter 500 mg/Liter nach HÖLL¹ auch keinen nennenswerten Einfluß. Nitrat fördert etwas, ist aber bis 100 mg/Liter belanglos. Wasser mit hoher Giphärte sind bleiaggressiv.

Über die Wirkung von Neutralsalzen berichtet auch HAUPT². Eine Vermischung verschiedener Wässer kann das Bleilösungsvermögen erhöhen.

Nach Ansicht der Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, Berlin-Dahlem² ist der zum Ausbruch der Leipziger Epidemie führende erhöhte Bleigehalt des Leitungswassers auf eine Steigerung des Kohlensäuregehaltes der weichen Wässer und auf veränderte Mischungsverhältnisse der weichen mit den harten Wässern im Leitungsnetz zurückzuführen, wodurch das Mischwasser aggressiv wurde.

Je reiner das Blei ist, desto weniger wird es angegriffen³.

Nach MAYER⁴ wurden einige Bleirohre folgender Zusammensetzung: 0,52% Cadmium, 0,5% Antimon und 99,25% Blei sowie 0,8% Antimon, 0,3% Zinn, 0,03% Natrium und der Rest Blei auf ihre Bleilöslichkeit geprüft. Die Rohre verhielten sich wie normale Leichtbleirohre. (Antimon wurde nicht gelöst, dagegen stets etwas Cadmium.) Zu einem ähnlichen Resultat kam NAUMANN⁵ mit Hartbleirohren, die einen Zusatz von Antimon bis 1,5% erhalten hatten.

Besonders angegriffen wird das blanke Blei bei Neubauten und das Blei an Lötstellen⁶. Es tritt jedoch später eine Verminderung der Bleiaufnahme infolge Schutzschichtbildung ein.

NACHTIGALL⁷ berichtet über Bleiuntersuchungen nach 9stündigem Stehen in Hamburger Neubauten. Es erfolgte ein Rückgang des Bleigehaltes auf 0,3 mg/Liter Pb im ersten halben Liter der entnommenen Proben nach 6 Monaten, im zweiten halben Liter nach 4 und im siebenten halben Liter nach 3 Monaten.

Wird ein Wasser sachgemäß entsäuert, so ist die Bleiaufnahme nach einiger Zeit praktisch gleich Null⁸. Bleirohre sollten daher nur dort angewendet werden, wo auf Grund genauer Kenntnis der Wasserzusammensetzung eine dauernde Bleiauflösung ausgeschlossen ist, sonst müssen für Blei z. B. Zinn-Bleimantelrohre, bituminierte eiserne Rohre oder bituminierte Leichtmetallrohre genommen werden⁹.

¹ Siehe Fußnote 8, S. 316.

² Vgl. FUCHS, BRUNS u. HAUPT: Die Bleivergiftungsgefahr durch Leitungswasser. Bearbeitung des Materials der Leipziger Bleivergiftungsfälle 1930. Dresden: Theodor Steinkopff 1938.

³ Vgl. L. W. HAASE: Beiträge zur Frage der Zerstörung von Bleirohren. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1937, 13, 303.

⁴ MAYER, F. X.: Wiener Hochquellenwasser und Bleirohre. In GRASSBERGER: Abhandlungen aus dem Gesamtgebiet der Hygiene, H. 16. Berlin u. Wien: Urban & Schwarzenberg 1934.

⁵ NAUMANN: Vergleichende Versuche über den Angriff von Hartbleirohren durch Leitungswasser. Gas- u. Wasserfach 1936, 79, 214.

⁶ HAUPT: Die Bleiauflösung im Trinkwasser. Gesundh.-Ing. 1939, 62, 163.

⁷ NACHTIGALL: Über die Verwendbarkeit von Blei- und Kupferrohren für Trinkwasserleitungen. Gas- u. Wasserfach 1932, 75, 941.

⁸ Siehe Fußnote 1, S. 305.

⁹ Vgl. auch NAUMANN: Heimstoffe im Wasserleitungsbau. Gas- u. Wasserfach 1936, 79, 674.

Über die Entgiftung von bleihaltigem Wasser durch Aktivkohle, BERKEFELD-Filter, Zellwatte und Magnesit oder Magno berichtet HÖLL¹.

Nach SPITTA² rechnet Blei zu den exquisit chronisch wirkenden Giften, so daß eine akute Bleivergiftung praktisch kaum interessiert. Das Blei wird besonders in der Leber, den Nieren, den Knochen und im zentralen Nervensystem ausgeschieden und kommt allmählich zur Anhäufung (Akkumulierung).

Nach BRUNS³ ist es nicht möglich, einen bestimmten Grenzwert anzugeben, da die giftige Wirkung nicht allein von der Menge, sondern auch von der Widerstandsfähigkeit des menschlichen Organismus dem Gifte gegenüber abhängt. HÖLL⁴ berichtet über Untersuchungen, die einwandfrei gezeigt haben, daß sich bei langdauernder Zufuhr von 0,3 mg/Liter Pb nur wenig übersteigenden Bleimengen Symptome der chronischen Bleivergiftung zeigten.

Die hygienischen Leitsätze des preußischen Landesgesundheitsrates⁵ halten es für praktisch unbedenklich, wenn ein Wasser nach Stehen in der Bleileitung nicht mehr als 0,3 mg/Liter Pb aufgenommen hat.

BRUNS und HAUPT⁶ wollen die Einwirkungszeit auf 14 Stunden festlegen. Ich halte jedoch die Wahl von 12 Stunden für richtiger⁷. In Neubauwohnungen kann man bei dieser Einwirkungszeit einen höheren Bleiwert als 0,3 mg/Liter vorübergehend zulassen, wenn man auf Grund der Wasserbeschaffenheit weiß, daß sich mit der Zeit ein Schutzbelag bildet. Das Wasser muß man aber vor dem Genuß erst einige Zeit ablaufen lassen, damit man kein im Rohr gestandenes Wasser entnimmt.

Eine tägliche Bleizufuhr von über 0,1 mg/Liter Pb ist nach WEYRAUCH⁸ auf die Dauer für den Organismus als bedenklich anzusehen.

21. Kupfer.

Über das Auftreten von Kupfer s. S. 149. Nach HEUBNER⁹ sind sowohl Eisen als auch Kupfer für den Organismus notwendige Elemente. Die bei gemischter Kost dem Körper mit der Nahrung zugeführte Kupfermenge veranschlagt SPITTA¹⁰ auf etwa täglich nur 4—5 mg. Vielleicht genügen diese kleinen Mengen schon normalerweise als Stoffwechsell-katalysator und im besonderen für die Hämoglobinbildung.

Während HELFER¹¹ als giftig für Fische eine Konzentration von 0,1 mg Kupfervitriol angibt, hält SCHMIDT-NIELSEN¹² eine Konzentration von 0,1—0,2 mg Kupfer erst für giftig. Dem Zierbecken in Dresdener Krematorium, in dem Wasserrosen und Fische sind, wurden nach meinen Angaben zur Algenbekämpfung 100 g je Kubikmeter NaCl und 0,4 g je Kubikmeter $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O} = 0,08$ mg/Liter Cu ohne nachteilige Folgen zugesetzt.

Bei Verwendung von kupfernen Rohren zu Trinkwasserleitungen kann bei aggressiven Wässern, namentlich in der ersten Zeit, eine Kupferlösung eintreten. Nach SPITTA¹⁰ besteht ein gewisser natürlicher Schutz gegen die Überkuperung des Körpers durch kupferhaltiges Leitungswasser, weil Kupfer schon in Mengen von etwa 2 mg/Liter (nach SIERP¹³ 1,5 mg/Liter) dem Wasser einen

¹ HÖLL: Die Entgiftung von bleihaltigem Wasser. Arch. Hygiene 1935, **113**, 293. — Deutsch. tierärztl. Wochenschr. 1935, **43**, 339.

² SPITTA: Das Vorkommen von Schwermetallen in Lebensmitteln und seine hygienische Bedeutung. Zentralbl. Hygiene **29**, H. 10, 690.

³ BRUNS u. TANZLER: Über die hygienische Bedeutung des Vorkommens von Blei im Trinkwasser und die kolorimetrische Bestimmung des Bleies. Gesundh.-Ing. 1936, **59**, 485.

⁴ HÖLL: Über die Trinkwasserversorgung der Insel Helgoland usw. Arch. Hygiene 1935, **113**, 283.

⁵ Siehe Fußnote 9, S. 304. ⁶ Siehe Fußnote 2, S. 317.

⁷ Vgl. OEHLMÜLLER-SPITTA: Untersuchung und Beurteilung des Wassers und Abwassers, S. 469. Berlin: Julius Springer 1931.

⁸ WEYRAUCH u. MÜLLER: Über das Blei im Trinkwasser. Zeitschr. Hyg., Infekt.-Krankh. 1935, **117**, 196. — BENNISLER: Wat and Wat. Engen. 1939, **41**, 53.

⁹ HEUBNER, W.: Med. Klinik 1933, 691. ¹⁰ SPITTA: Reichsgesundh.blatt 1932, 862.

¹¹ HELFER: Giftwirkung auf Fische, ihre Ermittlung durch Versuche und die Bewertung der Ergebnisse. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1936, **12**, 32.

¹² Siehe Fußnote 4, S. 316.

¹³ SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 47 u. 147. 1939.

unangenehmen Geschmack und bisweilen auch ein schlechtes Aussehen verleiht, so daß es von empfindlichen Personen als Getränk abgelehnt wird.

Nach den Feststellungen in den Niederlanden¹ darf die Kupfermenge im Wasser einer Leitung, die wenigstens 3 Monate im Gebrauch gewesen ist, nicht mehr betragen als 3 mg/Liter Cu für Wasser, das 16 Stunden in der Leitung gestanden hat und 2 mg/Liter Cu für Wasser, das nach einmaligem Erneuern des Inhaltes der Leitung entnommen wird. Der Gebrauch von unverzinnten kupfernen Rohren ist nicht erlaubt, wenn der aus dem Gehalt an freier Kohlensäure und Bicarbonatkohlensäure berechnete p_H -Wert 6,9 oder niedriger ist, oder wenn das Verhältnis von Bicarbonatkohlensäure zu freier Kohlensäure in mg/Liter kleiner oder gleich 3,3 ist, während indessen der Gehalt an gelöster Kohlensäure höher als 3 mg/Liter ist.

Auch bei Wässern mit einem Nitratgehalt von über 50 mg/Liter und einem hohen Sauerstoffgehalt bei p_H -Werten von 7—7,1 empfiehlt es sich, bei Verwendung von nicht verzinnnten Kupferrohren Vorsicht walten zu lassen, wenn die Zusammensetzung des Wassers keine Schutzschichtbildung² erwarten läßt.

Nach HAASE³ soll sich bei härteren sauerstoffhaltigen Wässern das Zinn mit einer Schutzschicht bedecken, die den Lochfraß an den stets vorhandenen Poren des Zinns begünstigt. Bei Warmwasser tritt diese Erscheinung noch stärker hervor. HAASE⁴ empfiehlt daher verzinnnes Kupfer bei kalten, weichen und stark angreifenden Wässern mit niederem Sauerstoffgehalt, die Zinn nicht unter Deckschichten verändern. Auch bei Warmwasser empfiehlt er verzinnnes Kupfer nur bei geringer Härte. Über die Anforderungen an Rohre aus Kupferlegierungen berichtet unter anderen CRAMPTON⁵.

Im übrigen sei auch auf die zusammenfassende Arbeit von HAASE und ULSAMER⁶ verwiesen.

22. Silber.

Wie bereits auf S. 151 angegeben, wird das Silber neben Chlor in der Wasserreinigungstechnik zur Entkeimung angewendet. Bereits während des Weltkrieges wurde von der keimtötenden Eigenschaft des Silbers praktische Anwendung gezogen⁷.

1928 verschaffte KRAUSE durch sein Katadynverfahren⁸ (vgl. seine Monographie⁹) der Verwendung von Silber neuen Eingang.

Über die Silberwirkung besteht eine sehr reichhaltige Literatur. Eine Zusammenfassung über das Katadynverfahren gibt BEGER¹⁰. Die Keimabtötung beruht nach DÖRR¹¹ auf der Wirkung der Silberionen. Unter anderen hat OLSZEWSKI¹² festgestellt, daß trübe

¹ Siehe Fußnote 8, S. 311.

² Vgl. L. W. HAASE: Beiträge zur Frage der Bildung schützender Schichten auf Kupfer. Zeitschr. Metallkunde 1934, **26**, 185. — FROBOESE: Beiträge zur Wasserlöslichkeit des Kupfers im Hinblick auf die Verwendung im Wasserleitungsbau. Gas- u. Wasserfach 1934, **77**, 225.

³ HAASE, L. W.: Zur Frage der Korrosion von Kupfer. Metallwirtschaft 1935, **14**, 32.

⁴ HAASE, L. W.: Soll man Kupfer verzinnen oder nicht? Gesundh.-Ing. 1933, **56**, 593.

⁵ CRAMPTON: Neue Anforderungen an Rohre aus Kupferlegierungen. Besprochen in Korrosion u. Metallschutz 1934, **10**, 292.

⁶ HAASE, L. W. u. ULSAMER: Das Kupfer im Wasserleitungsbau in physikalischen, chemischen und gesundheitlichen Beziehungen. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1933 (zu beziehen durch die Geschäftsstelle des Vereins, Berlin-Dahlem, Corrensplatz 1), **8**. Beiheft.

⁷ Vgl. SAXL: Silber zur Reinigung von Trinkwasser. Über die Verwendung der keimtötenden Fernwirkung des Silbers für die Trinkwassersterilisation. Wien. klin. Wochenschr. 1917, **30**, 965.

⁸ Katadyn: Zusammenziehung der Worte katalytisch und olygodynamisch. — KRAUSE: Olygodynamische Wassersterilisierung durch Katadynsilber. Gesundh.-Ing. 1929, **52**, 500.

⁹ KRAUSE, GEORG: Neue Wege zur Wassersterilisierung (Katadyn). München: J. F. Bergmann 1928.

¹⁰ BEGER, HANS: Über die olygodynamische Metallwirkung und ihre praktische Anwendung in dem sog. Katadynverfahren. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1934, **10**, 182 u. 339.

¹¹ DÖRR: Biochem. Ztg. 1920, **106**, 110; **107**, 207.

¹² OLSZEWSKI: Die Desinfektion von Wasser mit Silbersalzen sowie mit Katadynsilber. Vom Wasser 1929, **3**, 91.

Stoffe die Wirksamkeit des Silbers hindern. Eine Hemmung der Wirkung kann aber auch durch gewisse Elektrolyte nach LEITNER erfolgen¹.

Algen werden weniger durch Silber angegriffen. Nach LOCK² reichen Silbermengen, die entkeimend wirkten, zu einer Vertilgung der Algen nicht aus. Nach einem englischen Bericht³ ist nach der Katadynbehandlung des Wassers eines Sommerbades das Auftreten mancher Algen nicht unterdrückt worden. Über die verschiedenen Silberungsverfahren berichtet unter anderen SIERP⁴.

Nach SPITTA⁵ kann das zur Entkeimung dem Wasser zugesetzte Silber vom toxykologischen wie vom hygienischen Standpunkte aus nicht interessieren, da selbst die dauernde Zuleitung so kleiner, praktisch zur Entkeimung benötigter Silbermengen⁶ nicht zu einer Argyrie führen.

Auch nach GÄRTNER⁷ ist eine Argyrie, d. h. die Ablagerung von Silber in der Haut, durch dauernden Genuß silberhaltigen Wassers nicht zu befürchten.

23. Menschliche und tierische Ausscheidungen.

Das bei der Eiweißfäulnis im Darm aus dem Tryptophan entstehende Skatol (β -Methylindol) und Indol sowie das aus Tyrosin entstehende Kresol und Phenol wird, nachdem es zum Teil in der Leber durch Schwefelsäure unschädlich gemacht wurde, ausgeschieden⁸.

MAHLA⁹ benutzt daher die GRIESSCHE Reaktion zum Nachweis von Harn im Schwimmbeckenwasser. Auch sonst kann die Reaktion zur Unterstützung anderer Befunde mit hinzugezogen werden.

Es ist aber zu bedenken, daß Phenole auch auf andere Weise in Abwässer, Vorflutwässer usw. gelangen können (vgl. S. 154). Eindeutiger ist die Umwandlung des Indicans zum Indigofarbstoff (vgl. S. 153). Man benötigt jedoch zu dem etwas umständlichen Verfahren eine größere Wassermenge (etwa 3 Liter).

24. Phenole.

Die Ursachen eines Phenolgehaltes im Trink- und Brauchwasser sind auf S. 157 erwähnt. SIERP¹⁰ gibt Näheres über eine Geschmacksverschlechterung durch Chlorung eines nur Spuren Phenol enthaltenden Wassers an. Auch die Verhinderung des Phenolgeschmackes durch Zusatz von Ammoniak (Chloraminbildung) ist von SIERP¹¹ behandelt worden. Diese Präammonisation ist auch bereits bei der Beurteilung des Ammoniakgehaltes (vgl. S. 301) berücksichtigt worden.

Um die schon in Betracht kommenden äußerst geringen Phenolmengen zu veranschaulichen, sei nur ein Vorfall nach Literaturangabe¹² erwähnt:

Die Ruhr nimmt mit Abwässern auch gewisse Mengen Phenole auf, die namentlich in den Wintermonaten, wenn die biologischen Selbstreinigungsvorgänge verzögert sind, nicht immer restlos abgebaut werden, so daß trotz der Uferfiltration noch Phenolspuren in die Sammelbrunnen gelangen. Sie reichen aus, um nach Chlorung des Wassers einen jodoformähnlichen Geschmack zu erzeugen. Die Chlorphenolbildung trat besonders im Dezember 1928 auf.

In 100 cm Destillat, entsprechend 5 Liter Wasser, wurden durch colorimetrischen Vergleich 0,04 mg Phenol nachgewiesen. Das Wasser enthielt

¹ LEITNER: Biochem. Ztg. 1930, 221, 42.

² LOCK: 7 Jahre Wasserwirtschaft im Stadion zu Frankfurt a. M. Das Bad 1935, 30, 12.

³ Vgl. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1936, 12, 199.

⁴ SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 198. 1939.

⁵ Siehe Fußnote 2, S. 318. ⁶ Meist 25—100 mg/cbm.

⁷ GÄRTNER: Die Typhusbekämpfung in ihrer Beziehung zur Wasserversorgung. Gas- u. Wasserfach 1933, 76, 589.

⁸ Siehe Fußnote 7, S. 292. ⁹ Siehe Fußnote 11, S. 302.

¹⁰ SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 73. 1939.

¹¹ SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 197. 1939.

¹² Über die Bestimmung geringster Phenolmengen im Wasser. Gas- u. Wasserfach 1929, 72, 375.

demnach 0,008 mg/Liter Phenol. Die Verdünnung 1:125 000 000 genügte somit schon zu der unangenehmen Geruchs- und Geschmacksbeeinflussung.

Über den Einfluß von Phenolen auf Fische und die Geschmacksbeeinflussung des Fischfleisches siehe SIERP¹.

25. Kampfstoffe.

Über Luftschutz und Wasserversorgung berichten unter anderen BONHAM-CARTER und BIRD² sowie über Versuche der Einwirkung von Lost auf den Wasserwerksbetrieb STAMPE, GROSSKOPF, HARMS und WEILAND³.

Über die Erkennung, den Verlauf und die Behandlung der durch chemische Kampfstoffe verursachten Schädigungen lebender Organismen (Kampfstoffkrankungen) teilt unter anderen GILLERT⁴ Näheres mit.

Hinweise für die Beurteilung des Abwassers, des Klärschlammes und der Vorfluter auf Grund der chemischen und physikalischen Untersuchung.

(Von Wo. OLSZEWSKI-Dresden.)

I. Allgemeines.

Nach ihrer Herkunft teilt man die Abwässer ein in häusliche und städtische Abwässer einerseits und gewerbliche Abwässer andererseits. Während städtische Abwässer Stickstoffverbindungen, Fette, Kohlenhydrate und sonstige Stoffe enthalten, sind die gewerblichen Abwässer meist einheitlicher zusammengesetzt. Sie enthalten aber häufig dem biologischen Abbau widerstehende oder ihn hindernde Stoffe (vgl. S. 338).

Die Abwasserfrage ist möglichst vom Standpunkt der Gesamtwasserwirtschaft zu behandeln.

Die Frage der landwirtschaftlichen Abwasserverwertung soll vor Errichtung neuer oder vor wesentlicher Änderung bestehender städtischer Kläranlagen und vor Einleitung von städtischen Abwässern in Gewässer von den zur Entscheidung zuständigen Behörden geprüft werden¹.

Über solche landwirtschaftliche Abwasserverwertungs-Genossenschaften siehe SIERP².

¹ Nach einem Erlaß des Reichs- und Preuß. Ministeriums für Ernährung und Landwirtschaft vom 5. 2. 1935.

² SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 864. 1939.

Über die landwirtschaftliche Nutzung häuslicher und gewerblicher Abwässer haben unter anderen KREUZ¹, SCHONOPP², SONNTAG³, GREVEMEYER⁴, KOHLSCHÜTTER⁵, KOHLSCHÜTTER und HEILMANN⁶, CARL⁷, MEYER⁸, WEISE⁹ und BROUWER¹⁰ berichtet. Die Anforderungen an die Beschaffenheit der Abwässer richten sich zumeist nach der Beschaffenheit des Vorfluters, in den die Abwässer direkt oder indirekt abgeleitet werden, wobei der Grundsatz im Auge behalten werden muß, daß das Wasser solange als möglich im Lande verbleibt.

Nach HEILMANN¹¹ stehen wir an einer Wende der grundsätzlichen Auffassungen. Bisher haben wir die Wasserwelle auf dem schnellsten Wege in das Meer geschickt und haben Zusammenhänge übersehen, die nicht nur für das Grundwasser, sondern auch für die Selbstreinigung der Gewässer außerordentlich wichtig sind.

Die fließende Welle muß für die Landeskultur, Fischerei, Binnenschifffahrt, Wasserversorgung, Volksgesundheit und Heimatschutz möglichst lange erhalten bleiben.

Eine wasserwirtschaftliche Gesamtplanung muß aber auch die biologischen Kräfte, die in der Selbstreinigung unserer Gewässer ihren Ausdruck finden, berücksichtigen. Näheres S. 341.

Um das Ziel einer guten Selbstreinigung der Abwässer im Vorfluter zu erreichen, muß eine sachgemäße Abwasserreinigung oder Abwasserverwertung vorher erfolgen.

SIERP¹² berichtet hierüber und schildert den heutigen Stand der Abwasserreinigungstechnik. Er gibt auch Anforderungen an, die an gereinigte und gewerbliche Abwässer zu stellen sind.

Über die geschichtliche Entwicklung der Abwasserfrage schreibt STRELL¹³.

BRIX, IMHOFF und WELDERT¹⁴ berichten unter Mitwirkung anderer Fachgenossen über die gesamte Stadtentwässerung in Deutschland.

GEISSLER¹⁵ erläutert besonders für Bauingenieure die technischen Fragen der Kanalisation und Abwasserreinigung.

BÜRGER¹⁶ bespricht besonders für Hygieniker die Abfallstoffe und ihre Beseitigung und macht nähere Ausführungen auch über die flüssigen Abfallstoffe (Abwasser).

¹ KREUZ: Verwertung häuslicher und gewerblicher Abwässer durch Verrieselung. Vom Wasser 1935, 9, 13. — Handbuch der landwirtschaftlichen Abwasserverwertung. Berlin: Ebeling & Hiehold 1938. — HEILMANN: Ergänzende Besprechung des Buches. Gesundh.-Ing. 1939, 62, 273.

² SCHONOPP: Die Verregnung häuslicher und gewerblicher Abwässer. Vom Wasser 1935, 9, 22.

³ SONNTAG: Landwirtschaftliche Verwertung städtischer Abwässer. Gesundh.-Ing. 1936, 59, 591.

⁴ GREVEMEYER: Die gewerbliche Wasser- und Abwasserfrage und die landwirtschaftliche Abwasserverwertung. Wasserkraft u. Wasserwirtschaft 1936, 31, 149. — Aus der Praxis der landwirtschaftlichen Verwertung von gewerblichen Abwässern. Städtereinigung 1938, 201.

⁵ KOHLSCHÜTTER: Die Abwasserreinigung in der Landeskultur. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1937, 13, 80.

⁶ KOHLSCHÜTTER u. HEILMANN: Die Verwertung der Abwässer in der Landwirtschaft und in den Siedlungen. Schriftenreihe der Abwassergruppe der deutschen Gesellschaft für Bauwesen, H. 3. München 1937.

⁷ CARL: Landwirtschaftliche Abwasserreinigung. Vom Wasser 1938, 13, 98.

⁸ MEYER: Der Stand der landwirtschaftlichen Verwertung gewerblicher Abwässer in Schlesien. Vom Wasser 1938, 13, 110.

⁹ WEISE: Leitende Gesichtspunkte für die Planung neuzeitlicher Anlagen zur landwirtschaftlichen Abwasserreinigung. Städtereinigung 1938, 735; 1939, 99, 113, 127.

¹⁰ BROUWER: Abwasserfragen. Deutsch. Kultur-Ztg. A 1939, 18, 3.

¹¹ HEILMANN: Vom Wasser 1936, 11, 211.

¹² SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, 1939.

¹³ STRELL: Die Abwasserfrage in ihrer geschichtlichen Entwicklung mit Literaturangaben. Leipzig: Leinewerber 1913.

¹⁴ BRIX, IMHOFF u. WELDERT: Die Stadtentwässerung in Deutschland. Jena: Gustav Fischer 1934.

¹⁵ GEISSLER: Kanalisation und Abwasserreinigung. Berlin: Julius Springer 1933.

¹⁶ BÜRGER: Hygienisches Taschenbuch von v. ESMARCH, S. 167—241. Berlin: Julius Springer 1930.

Auf die Frage, wann und in welchem Maße muß ein Abwasser gereinigt werden, lautet sachgemäß die Antwort: „Immer und so weitgehend wie es die Rücksicht auf den Vorfluter erfordert“. Eine weitere Beantwortung gibt SIERP¹.

Auch beantwortet er die Frage, wie weit muß ein Abwasser gereinigt werden.

Die Abwasserreinigung muß im Einzelfalle den örtlichen Verhältnissen angepaßt und vom Standpunkt des Chemikers, des Ingenieurs, des Hygienikers, des Biologen und des Fischereisachverständigen geprüft werden².

Auch muß auf jeden Fall festgestellt werden, ob Stoffe aus dem Abwasser irgendwie verwertet werden können, damit aus der unproduktiven Abwasserreinigung eine produktive Abwasserverwertung wird³. Besonders ist zunächst das Fischteichverfahren^{4, 5} für organische Abwässer zu prüfen.

Nach CZENSNY⁶ sprechen die neuen Erfahrungen doch dafür, daß das Verfahren sich nur unter besonders günstigen Verhältnissen bewährt hat, besonders da man die Abwässer im Winter zum größten Teil direkt in den Vorfluter ableiten muß. Es kann aber mit gutem Erfolg anderen Reinigungsverfahren nachgeschaltet werden.

Über die Verwertung von Stoffen aus häuslichen und gewerblichen Abwässern, über die SIERP unter anderen berichtet, besteht eine umfangreiche Literatur. Auf einige Stellen sei besonders verwiesen⁷⁻¹².

Über Rohstoffvergeudung im Abwasserwesen siehe IMHOFF¹³.

Jede Abwasserbeseitigung und Abwasserreinigung bedarf einer Überwachung.

Über das Ausmaß sind die Ansichten nicht übereinstimmend. Man kommt aber mehr und mehr zu der Erkenntnis der Notwendigkeit einer ständigen Betriebskontrolle größerer Reinigungsanlagen.

Es ist aber auch häufig notwendig, Abwässerreinigungsanlagen oder Teile dieser zu untersuchen, um auf Grund der gewonnenen Befunde über die Zweckmäßigkeit und den Wirkungsgrad einer Reinigungsanlage — besonders, ob sie den bei der Planung¹⁴ gemachten Voraussetzungen entspricht — ein Gutachten abzugeben.

Auch bei noch so guter Ausführung der Analysen wird ein derartiges Gutachten nicht folgerichtig sein können, wenn dem Gutachter die einschlägigen Betriebsverhältnisse fremd sind, besonders wenn er keine Gelegenheit oder Möglichkeit gehabt hat, den Betrieb von Abwasserkläranlagen näher kennenzulernen und sich mit den oft recht verzwickten Fragen der Abwasser- und Klärschlammbehandlung mehr als oberflächlich zu beschäftigen¹⁵.

¹ SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 262. 1939.

² Vgl. STOFF: Abwasserreinigung und Abwasserverwertung. Vom Wasser 1935, 10, 7.

³ Siehe SIERP: Abfallverwertung. Vom Wasser 1934, 8, 59.

⁴ MERKEL: Erfahrungen mit dem Fischteichklärverfahren. Vom Wasser 1928, 2, 214.

⁵ SCHILLINGER: Von der Abwasserreinigung in Fischteichen. Vom Wasser 1935, 9, 40. — Gesundh.-Ing. 1935, 58, 192.

⁶ CZENSNY: Vom Wasser 1936, 11, 165.

⁷ HAUPT: Fortschritte in der Rückgewinnung nutzbarer Stoffe aus Papierfabrikabwässern. Vom Wasser 1937, 12, 276. — Gesundh.-Ing. 1938, 61, 81. — Die Abfallverwertung in der Zucker-Stärkeindustrie. Vom Wasser 1935, 9, 57.

⁸ HUSMANN: Wertstoffe aus Abwässern. Vom Wasser 1939, 14.

⁹ HEILMANN: Fragen der Entwässerung, Abwasserreinigung und Vierjahresplan. Vom Wasser 1937, 12, 15. — Die Verwertung öl- und fetthaltiger Abwässer. Vom Wasser 1935, 9, 47. MEINCK: Die Fettgewinnung aus städtischen Abwässern und der Vierjahresplan. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1937, 13, 68.

¹⁰ v. D. LEEDEN: Die Abfallverwertung bei den Gerberei- und Schlachthausabwässern. Vom Wasser 1935, 9, 87.

¹¹ WIEGMANN: Verwertung von Schlämmen und anderen Werkstoffen aus dem Abwasser der kohleverarbeitenden Industrie. Vom Wasser 1935, 9, 70.

¹² Aufarbeitung von Beizlaugen. Sammlung von Vorträgen. Stahl und Eisen 1937, 757, 789 u. 838. (Sonderdruck zu beziehen durch Verlag Stahleisen, Düsseldorf, Postschlußfach 664.)

¹³ IMHOFF: Rohstoffvergeudung im Abwasserwesen. Städtereinigung 1938, 217.

¹⁴ Siehe HUSMANN: Unerläßliche Arbeiten beim Projektieren von Kläranlagen. Schweiz. Zeitschr. Straßenwesen 1935, 121. Ref. Wasser u. Abwasser 1936, 34, 115.

¹⁵ Wie untersucht man Wasserkläranlagen? Vom Wasser 1931, 5, 258.

Man muß somit seine Schlüsse stets erst nach eingehender Würdigung der örtlichen Verhältnisse und der gegebenen Voraussetzungen ziehen.

Es ist unbedingt abzulehnen, eine neue Kläranlage, welcher Art sie auch ist, auf Grund einer kurzen Zeit nach Inbetriebnahme stattfindenden Besichtigung und analytischen Untersuchung irgendwie abschließend zu beurteilen.

Wenn es überhaupt ohne Vorbehalte möglich ist, darf dies erst auf Grund von Untersuchungen erfolgen, die während einer längeren Betriebsperiode sachgemäß vorgenommen werden. Die täglichen Messungen und Prüfungen, die Wetterverhältnisse, die gemessene Wärme des Abwassers und der Luft, die Zeit und die Dauer der Tätigkeit der Notauslässe, das Ablassen bzw. Pumpen des Schlammes nach Zeit und Menge, die Dauer der Schlamm-trocknung, die Arbeiten der Schlammunterbringung sowie besondere Vorkommnisse und Beobachtungen sind zu diesem Zwecke in den Betriebs- und Tagebüchern, die die entsprechenden Vordrucke enthalten, einzutragen.

Man muß ferner auch bedenken, daß Abwässer nach Menge und Beschaffenheit sehr veränderlich sein können.

Namentlich durch die Entwicklung der Städte, den Zuwachs an Gewerben usw., verändert sich das Abwasser mitunter sehr stark. Hinzu kommen noch die Beschaffenheitsschwankungen, die das Abwasser in verschiedenen Jahreszeiten und sogar in verschiedenen Tagesstunden (vgl. S. 4) aufweisen kann. Außerdem können plötzliche Veränderungen infolge von Regengüssen, Schneeschmelzen und Öffnung von Notauslässen usw. eintreten¹. Auch ist zu prüfen, ob in dem Vorfluter in den Zeiten der Dürre (vgl. S. 339) durch die zugeführten Abwässer Mißstände eintreten können.

Die gesundheitlichen Belange, auch hinsichtlich der Wirkung der Abwässer auf den Vorfluter oder auf das Grundwasser, besonders wenn eine Beeinflussung der Trinkwassergewinnung in Frage kommt, wird von den Gesundheitsämtern als den örtlichen amtlichen Gesundheitsstellen des Staates wahrgenommen². Hygienische gutachtliche Schlußfolgerungen sind daher, vgl. S. 295 und 331, im Einvernehmen mit diesen Stellen zu ziehen.

II. Städtische Abwässer.

1. Vorbemerkungen.

Abwässer und frischer Schlamm können Krankheitskeime enthalten. Es ist daher zu vermeiden, mit Abwässern und Schlamm in körperliche Berührung zu kommen, oder es sind mindestens die Hände, namentlich vor Einnahme von Speisen, gründlich zu säubern.

Ein Abwasser, das gereinigt werden soll, soll möglichst frisch und nicht faulig sein (vgl. S. 94).

In einem fauligen Abwasser befinden sich die Stoffe zum Teil im Zustand der Zersetzung; filtrierte fauliges Abwasser ist daher fast undurchsichtig und durch kolloidales Ferrosulfid schwärzlichgrau.

Der Ursprung des städtischen Abwassers ist meist das Leitungswasser. Da der Gesamtgehalt an gelösten Stoffen bei Leitungswässern sehr verschieden ist, muß dieser Gehalt bei Beurteilung des Abwassers mit berücksichtigt werden. Es gibt daher schon aus diesem Grunde kein „normales“ Abwasser. Dieser Ausdruck ist daher im Gutachten zu vermeiden.

Besonders wichtig ist die Prüfung des p_H -Wertes, da schon geringe Veränderungen für die biologischen Vorgänge von ausschlaggebender Bedeutung sind.

Die künstliche Reinigung der Abwässer ist um so wirksamer, je mehr sie eine Nachahmung der natürlichen Selbstreinigungsvorgänge ist. Die Umwandlung des Stoffes beginnt im Abwasser bereits, wenn die Abfallstoffe vom Wasser aufgenommen sind. Es greifen mechanische (physikalische) und chemische Reaktionen sowie biologische (biochemische) Prozesse ineinander.

¹ BÖTCHER: Feststellung des Einflusses der Notauslässe der Stadtentwässerung auf die Berliner Gewässer von 1932—1935. Gesundh.-Ing. 1936, 59, 415 u. 429.

² Siehe auch BÜRGER: Zit. S. 332.

Bei den Untersuchungen müssen möglichst korrespondierende Proben, vgl. S. 2, die durch Chloridbestimmungen zu kontrollieren sind, genommen werden.

Prüss¹ schlägt, um in städtischen Kommissionen ein Bild über die wirklichen Verschmutzungsverhältnisse und die Wirkung der Einzelreinigungsverfahren zu vermitteln, vor, die Stoffe in Schmutzstoffe und fremde Stoffe (gelöste mineralische) zu trennen. Die ungelösten Schmutzstoffe zerfallen in absetzbare und nicht absetzbare, die gelösten in kolloide und kristalloide. Veranschaulicht man die Mengen der Schmutzstoffe vor und nach der Reinigung durch Flächen, so erhält man ein deutliches Bild der Wirkung der Reinigungsanlagen.

Vom chemischen Standpunkt aus ist aber zu unterscheiden zwischen dem „Kläreffekt“, ausgedrückt in der prozentualen Abnahme der Schmutzstoffe, die naturgemäß abhängig ist von der Stärke der Verschmutzung des Rohabwassers und dem absoluten Reinheitsgrad des „gereinigten Wassers“².

Durch den Kläreffekt kann man eigentlich nur die Leistung verschiedener Kläreinrichtungen bei Behandlung des gleichen Abwassers miteinander vergleichen. Soll die Einwirkung auf den Vorfluter beurteilt werden, so müssen alle ungelösten und gelösten Bestandteile des gereinigten Wassers in Betracht gezogen werden.

2. Suspensierte Stoffe³.

Werden die zu bestimmten Zeiten bei der Schwebstoffbestimmung (vgl. S. 27) abgelesenen Volumen gegen die Absetzzeiten aufgetragen, so ergibt sich eine für das in Betracht kommende Abwasser charakteristische „Absetzkurve“, die einer Korrektur durch das Einsinken des Bodensatzes bedarf. Genauer, aber umständlicher, ist daher die Absetzkurve auf Grund von gravimetrischen Bestimmungen (vgl. S. 26).

Während ein Grobrechen nur größere Sperrstoffe zurückhält, soll ein mechanischer Feinrechen auch kleinere Teile zurückhalten. Durch diese Absiebung werden aber auch größere Teile zertrümmert, wodurch der Ablauf verschlechtert wird. In einen schlecht konstruierten Sandfang setzen sich nicht nur die mineralischen Teile, sondern auch organische ab, die dann in Fäulnis geraten. Bei Klärbecken ist außer den absetzbaren Stoffen auch noch der Gesamtschwebstoffgehalt zu bestimmen, und zwar auch vor und nach dem Entschlammn der Becken³.

Der verbleibende Rest an Schwebstoffen bringt ein Abwasser unter Umständen leicht zur Fäulnis. Außerdem ballen sich die Partikelchen zusammen und bilden im Vorfluter Schlamm (S. 169). Das Verfahren der Verdünnung kann daher nur bei geringen Mengen an Schwebstoffen voll wirken. Ebenso ist es bei der Chlorung (vgl. S. 296).

Der Gehalt an Schwebstoffen, die sich in 2 Stunden absetzen, soll nach der Absetzanlage möglichst nicht mehr als 0,5 cm/Liter betragen. Der Gehalt an Gesamtschwebstoffen soll tunlichst unter 100 mg/Liter liegen².

Durch eine Beimischung von gewerblichen Abwässern kann später unter Umständen noch eine Nachflockung, auf die auch zu achten ist, eintreten.

Werden zur Unterstützung der Absetzwirkung ausflockende Chemikalien zugesetzt, soll der Gesamtschwebstoffgehalt unter 30 mg/Liter liegen.

Die Abläufe der Nachklärbecken, die biologischen Reinigungsanlagen zur Zurückhaltung der beim biologischen Vorgang neugebildeten belebten und unbelebten Schwebstoffe nachgeschaltet sind, sollen 0,5 cm/Liter praktisch nicht übersteigen.

3. Klärschlamm.

Es ist darauf zu achten, daß durch die Beseitigung des anfallenden Klärschlammes keine hygienischen und keine ästhetischen Unzuträglichkeiten entstehen.

¹ PRÜSS: Abwasserverschmutzung und Reinigungseffekt der Klärverfahren. Gesundh.-Ing. 1929, 52, 246.

² LE BLANC: Ergebnisse der angewandten physikalischen Chemie, Bd. 4, S. 298. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1936.

³ Siehe S. 26—28.

Sehr schwierig ist häufig die Beseitigung der Rückstände, ohne daß Klagen laut werden. Für die Untersuchung und Beurteilung des Schlammes sind auf S. 168 Hinweise gegeben. Es soll möglichst die Beschaffenheit und Zusammensetzung im frischen Zustand, nach verschiedenen Ausfualzeiten und im entwässerten Zustand untersucht und begutachtet werden. Es kann ferner angegeben werden, ob die Behandlung eine angemessene ist, und welche Verbesserungen entsprechend den örtlichen Verhältnissen zu empfehlen sind.

Abwegig kann dagegen eine Beurteilung werden, wenn ohne eingehende längere Versuche ein anderweitiges Verfahren als zweckentsprechender hingestellt wird. Auch hierbei ist der Ausdruck „normaler“ Schlamm zu vermeiden¹.

4. Gelöste Stoffe.

a) Abwasser, Zusammensetzung und Anforderungen an gereinigtes Wasser.

Über die Zusammensetzung verschiedener Abwässer deutscher Städte gibt STERP² eine tabellarische Aufstellung. Auch gibt er in einer anderen Tabelle die durchschnittliche Verschmutzung von städtischen Abwässern und den Reinigungseffekt der Kläranlagen an². Zur Ergänzung sei eine Tabelle von THUMM angegeben^{3, 4} über die Zusammensetzung von dünnen, mittleren und konzentrierten Abwässern.

Konzentration der Abwässer	Ungelöste Stoffe gesamt	Abdampfrückstand gesamt	Chlor	Ammoniakstickstoff	Organischer Stickstoff	Kaliumpermanganatverbrauch
Dünne	bis 500	bis 500	bis 100	bis 30	bis 10	bis 200
Mittlere	„ 1000	„ 1000	„ 150	„ 50	„ 30	„ 300
Konzentrierte	über 1000	über 1000	über 150	über 50	über 30	über 300

Meist werden die organischen Stoffe, besonders wenn das Reinigungsverfahren wirtschaftlich tragbar sein soll, unter Zuhilfenahme von biologischen Vorgängen beseitigt. Über Rieselfelder, Belebtschlammverfahren, gewöhnliche Tropfkörper und Hochleistungs-Tropfkörper usw. siehe Näheres bei STERP⁵.

Ein wichtiges Merkmal eines biologisch gut gereinigten Abwassers ist die äußere Beschaffenheit, Geruch, Klarheit und Farbe.

Oft kann die Färbung etwas gelblich sein, ohne daß der Reinigungsgrad zu wünschen übrig läßt. Biologisch gereinigte Klärwässer weisen einen deutlich frischen Erdgeruch auf. Für die Abläufe beim Belebtschlammverfahren beträgt die Durchsichtigkeit (mit Schriftprobe) (vgl. S. 22) über 50 ccm.

Bei Anlagen, die mit Fällungsmitteln arbeiten, soll der Gehalt des Ablaufes an organischen Kolloiden und Krystalloiden niedriger sein als im Rohabwasser. Der biochemische Sauerstoffverbrauch (vgl. S. 75) muß daher geringer werden. Dagegen nimmt der Gehalt an anorganischen Stoffen durch die zugesetzten Fällungsmittel zu. In biologischen Anlagen soll ein weitgehender Abbau der organischen Stoffe, gemessen am Glühverlust des Abdampfrückstandes (vgl. S. 30), und somit eine Erniedrigung des biochemischen Sauerstoffbedarfes eintreten. Bei Abläufen aus Tropfkörpern soll er 80 mg/Liter nicht sehr überschreiten, bei Belebtschlammverfahren soll er möglichst unter 50 mg/Liter liegen⁶.

Die organischen Stoffe des Abwassers werden charakterisiert durch ihren Gehalt an Schwefel, Stickstoff und Kohlenstoff. Die Umwandlung, namentlich des Stickstoffes und des Schwefels, aus den organischen sauerstofffreien oder -armen Verbindungen in sauerstoffreiche durch die Reinigung ist zu verfolgen.

¹ Siehe Fußnote 15, S. 333.

² STERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 215, 218. 1939.

³ THUMM: Menge und Zusammensetzung der menschlichen Abgänge. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1930, 6, 251.

⁴ BÜRGER: Abfallstoffe. In v. ESMARCK: Hygienisches Taschenbuch, S. 201.

⁵ Siehe Fußnote 12, S. 332. ⁶ Siehe Fußnote 2, S. 335.

b) Schwefelhaltige Stoffe.

Die Fäulnisfähigkeit eines Wassers hängt vor allen Dingen, namentlich als Ursache der üblen Gerüche, vom Schwefelgehalt ab. Eine Fäulnisunfähigkeit des Wassers von biologischen Reinigungsanlagen ist zu fordern (S. 94 und 98). Die Kenntnis des Gehaltes des Abwassers an Schwefelwasserstoff und hydrolysierbaren Sulfid sowie an organisch gebundenen Schwefel erleichtert die Prüfung der Reinigungswirkung, da in einem biologisch gereinigten Abwasser die Schwefelverbindung in Sulfat übergeführt sein soll.

Da bei der biologischen Reinigung die organischen Stoffe zum Teil in fäulnisfähige ungelöste Substanzen umgewandelt werden, muß man prüfen, ob sie genügend in den Klärbehältern zurückbehalten werden, oder ob nicht durch eine längere Berührung des Schlammes mit dem geklärten Wasser eine Beeinträchtigung des Klärwassers eintritt.

c) Stickstoffhaltige Stoffe¹.

Da im Abwasser zuerst die Reduktionsprozesse einsetzen, finden wir zunächst selten Nitrit und Nitrat. Im Ablauf von biologischen Anlagen sind Nitrit und Nitrat, vor allem Nitrat, meist ein Maßstab für den erzielten Reinheitsgrad.

Es kann auch vorkommen, daß Abläufe von Tropfkörpern mehr Nitrat aufweisen als die von Belebtschlamm-Anlagen, trotzdem letztere in den anderen Befunden einen größeren Reinheitsgrad haben. Bei biologischen Abläufen kann auch das Verhältnis Kaliumpermanganat zur Chlorzahl für eine Beurteilung mit herangezogen werden.

d) Kohlenstoffhaltige Stoffe.

Da die Bestimmung des organischen Kohlenstoffes jetzt etwas vereinfacht ist (vgl. S. 56), sollte sie öfter ausgeführt werden. Bei häuslichen Abwässern gibt im Gegensatz zu den gewerblichen Abwässern der Kaliumpermanganatverbrauch einen gewissen Anhalt. Er soll in gereinigtem Wasser um 60—65% oder mehr herabgesetzt sein (vgl. S. 98).

e) Notwendigkeit weiterer Untersuchungen.

Sie richtet sich nach der Fragestellung, die Anlaß zur Untersuchung gegeben hat. Über die zu treffende Auswahl muß daher jedes Mal entschieden werden.

III. Gewerbliche Abwässer.

Die Beurteilung der gewerblichen Abwässer richtet sich von Fall zu Fall nach den betreffenden Verhältnissen. Man muß zunächst möglichst die ganze Fabrikation kennenlernen und sich ein Bild über die in den verschiedenen Behandlungsarten einer Fabrik anfallenden Abwässer machen. Besonders erschwerend ist, wenn die Herstellung der Erzeugnisse einem Wechsel unterworfen wird.

Die Technologie der Beseitigung industrieller Abwässer schildert SIERP². Einen kurzen Überblick über die letzte Entwicklung gibt RUDOLFS³.

Die gewerblichen Abwässer können in organische und anorganische Stoffe enthaltende eingeteilt werden und letztere wiederum in salzige, saure oder sonstige Mineralstoffe enthaltende. Zu den anorganischen Abwässern gehören z. B. die Abläufe der Betriebe des Erz- und Salzbergbaues sowie der Metallindustrie. JORDAN⁴ teilt die organische

¹ Siehe S. 58—70, sowie S. 343.

² SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 487—670. 1939.

³ RUDOLFS: A survey of recent developments in the treatment of industrial wastes. (Ein Überblick über die letzten Entwicklungen bei der Beseitigung industrieller Abwässer.) Sewage Works Journ. 1937, 9, 999—1018. Ref. Wasser u. Abwasser 1938, 36, 114.

⁴ JORDAN: Die Einleitung gewerblicher Abwässer in zentrale Entwässerungsnetze. Zeitschr. Gesundheitsverwaltung u. Gesundheitsfürsorge 1935, 5, 553.

Stoffe enthaltenden Abwässer in drei Gruppen ein. Zur ersten Gruppe, die den häuslichen Abwässern nahesteht, rechnet er die Abläufe von Schlachthöfen, Abdeckereien, Lederfabriken, Krankenhäusern und ähnlichen Betrieben. Sie unterliegen der Fäulung, sind konzentrierter als die häuslichen Abwässer und können unter Umständen sehr viel Fettstoffe oder Chemikalien enthalten.

Abwässer der zweiten Gruppe sind die Abläufe aus Molkereien, der Zucker- und Stärkeindustrie, Brauereien, Brennereien und Preßhefefabriken. Sie unterliegen der sauren Gärung, wobei namentlich Milch- und Buttersäure auftreten.

Zur dritten Gruppe gehören die Abwässer des Kohlenbergbaues, der Gaswerke und Kokereien, Kunstseide- und Sulfit-Cellulosefabriken sowie ähnlicher Betriebe und der chemischen Industrie. Sie sind fäulnisfähig.

Über neuartige Abwässer berichten unter anderen BANDT¹, BODE² und HUSMANN³.

Die Verwertung von Stoffen (vgl. S. 333 und bei SIERP⁴) aus den Abwässern unter Rückführung des auf diese Weise ganz oder teilweise gereinigten Wassers in den Betrieb ist, wenn nur irgend möglich, als erstrebenswertes Ziel zu betrachten.

Wichtig ist die Forderung der Neutralisation und der Entfärbung sowie der Entfernung von Giften und die Beseitigung oder Verwertung von Stoffen, die zu einer Verschlammung oder sonstigen späteren Verfärbung führen können (z. B. Metallsalze⁵). Schwierigkeiten können auch erst entstehen durch Vermischen von Abwässern, entweder von gewerblichen Abwässern verschiedener Herkunft oder von gewerblichen Abwässern mit häuslichen Abwässern.

Werden die gewerblichen Abwässer den städtischen zugemischt, so kann die Eigenart des Gesamtabwassers sich sehr wandeln. Namentlich die biologischen Verhältnisse können dadurch geändert werden, auch wird häufig eine Pilzwucherung (siehe unter Vorfluter) begünstigt.

BÖTTOHER⁶ legt Wert darauf, daß die gewerblichen Abwässer möglichst den städtischen Kanälen zugeführt werden, da sie durch Vermischen mit häuslichen Abwässern unschädlich bzw. auf den Riesefeldern sogar nutzbar gemacht werden.

SIERP⁷ teilt die gewerblichen Abwässer in vier Klassen ein. Er unterscheidet die Abwässer, die ohne Vorbehandlung, die nach Vorbehandlung oder nur in bestimmten Mengen, und die überhaupt nicht mit häuslichem Abwasser vermischt werden dürfen.

OEMING⁸ bespricht ebenfalls die einzelnen gewerblichen Abwässer und hält nur eine Zumischung für angängig, wenn sie sich in bestimmten Grenzen hält. Molkereiabwässer⁹ sollen z. B. nicht mehr als 25% der häuslichen Abwässer erreichen, und es darf der biochemische Sauerstoffbedarf nicht über 400 mg/Liter steigen, da sonst eine Vorbehandlung notwendig ist. Bei Metallverarbeitungsanlagen muß nach genügender Neutralisation die Cyanidkonzentration unter 1 mg/Liter in der Kläranlage bleiben. Abwässer von Zuckerfabriken¹⁰, Gerbereien¹¹, Zellstoff- u. Papierfabriken^{12, 13} sind möglichst gesondert zu ver-

¹ BANDT: Rübenblattwäschen als neue Abwasserquellen. Fischerei-Ztg. 1938, 41, 4.

² BODE: Über das Abwasser der Holzzucker verarbeitenden Betriebe. Vom Wasser 1937, 11, 260.

³ HUSMANN: Neue Abwässer durch den Vierjahresplan. Gesundh.-Ing. 1939, 62, 299.

⁴ SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 487 u. 491. 1939.

⁵ Vgl. unter anderen STOFF: Über Aufarbeitung und Beseitigung von Abfallbeizen und Abwässern der Eisenindustrie. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1937, 13, 52. — Vgl. auch Fußnote 12, S. 333.

⁶ Siehe Fußnote 1, S. 334.

⁷ SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 477. 1939.

⁸ OEMING, L. F.: Industrial wastes and their affects on municipal sewage treatment plants. (Industrielle Abwässer und ihr Einfluß auf städtische Kläranlagen.) Sewage Works Journ. 1937, 9, 503—509. Ref. Wasser u. Abwasser 1937, 35, 337.

⁹ Vgl. A. PARKER: Treatment and disposal of trade waste waters. (Reinigung und Beseitigung von gewerblichen Abwässern.) Surveyor 1938, Nr. 2401, 187—190. Ref. Wasser u. Abwasser 1938, 36, 117.

¹⁰ Siehe unter anderen SANDER: Die Beseitigung gärungsfähiger gewerblicher Abwässer. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1937, 13, 58.

¹¹ STRELL: Über Gerbereiabwässer, deren Eigenschaften, Beseitigung und Reinigung. Städtereinigung 1935, 357 u. 379. — Vgl. v. D. LEEDEN (Fußnote 10, S. 333).

¹² HAUPT (Fußnote 7, S. 333).

¹³ KOBE: Utilization and disposal of sulfite waste liquor. (Ausnutzung und Beseitigung von Sulfitabwässern.) Sewage Works Journ. 1937, 9, 1019—1023. Ref. Wasser u. Abwasser 1938, 36, 113. — STÜWE: Schädliche Abwässer, im besonderen Cellulose, ihre Unschädlichmachung und landwirtschaftliche Nutzung. Deutsch. Landeskultur-Ztg. 1938, 7, 16.

arbeiten. Bei Konservenfabrikabwässern ist eine Feinabsiebung notwendig, da sonst der anfallende Schlamm in saure Gärung übergeht.

Nach JORDAN¹ ist namentlich beim Vermischen ein hoher Fettgehalt des Abwassers, das Auftreten der sauren Gärung und ein zu hoher Gehalt an giftigen Stoffen, besonders an Metallsalzen, zu vermeiden. Auch WISHART² behandelt eingehend die Wirkung der in die städtischen Kanäle aufgenommenen gewerblichen Abwässer.

Die Kanäle können namentlich durch gewerbliche Abwässer ungünstig beeinflußt werden. JORDAN¹ unterscheidet 1. die Verschlammung, 2. die Korrosion³, 3. die Vergasung und 4. hohe Temperatur.

Gerade bei gewerblichen Abwässern hat die Chemie ein entscheidendes Wort mitzusprechen. Fingerzeige hierfür geben die Ausführungen von SIERP (s. S. 337).

Von besonderer Wichtigkeit ist die Bestimmung der Reaktion (p_H -Wert) der suspendierten Stoffe, des Abdampf- und des Glührückstandes. Der Glührückstand gibt aber nicht immer ein einwandfreies Bild über die Konzentration des Wassers an organischen Stoffen. Einen besseren Anhalt⁴ gibt die Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfes, des Gehaltes an organischem Kohlenstoff und organischem Stickstoff⁵. Die übrige Prüfung richtet sich je nach dem Fabrikationsbetrieb, z. B. organische Säuren, freie Mineralsäure von Beizereiabwässern usw., gelöste Gase verschiedenster Art, Chlorid, namentlich Magnesiumchlorid, Kolloide, Cellulose, Ligninsubstanzen, Fett und Öle, Schwermetalle, Schweflige Säure, Phenole und Cyanverbindungen.

Laboratoriumsversuche über die Reinigungsmöglichkeiten von gewerblichen Abwässern schildert TILLMANS⁶.

IV. Vorfluter.

1. Zusammenfassende Bemerkungen.

Die Untersuchung des Wassers der Vorfluter ist im Abschnitt Untersuchung des Wassers eingehend mitbeschrieben worden. Auch die Beurteilung der Gewässer wurde bei der Beurteilung von Trink- und Brauchwasser zum Teil geschildert, da deren Wasser häufig für die Wasserversorgung herangezogen wird. Ebenso wurde die Untersuchung von Gewässerschlamm auf S. 169 berücksichtigt.

Nach SCHULZE-FORSTER⁷ ist die Verwendungsmöglichkeit eines Oberflächenwassers von seiner natürlichen Beschaffenheit abhängig. Diese wiederum ist bedingt durch die geologischen Verhältnisse des Zu- und Abflußgebietes. Zum Beispiel tritt eine Erhöhung des Kalkgehaltes durch kalkhaltiges Gestein und eine Erhöhung von Chlorid durch natürliche Solquellen ein. An den natürlichen Verhältnissen kann man aber kaum etwas ändern.

Eine eingehende Kenntnis der Vorfluterverhältnisse bei verschiedenen Jahreszeiten in trockenen und nassen Jahren muß stets als Grundlage für die Beurteilung dienen. Besonders zu berücksichtigen ist, daß in einer Reihe von trockenen Jahren die Verhältnisse anders als in normalen Zeiten werden können. Über die in verschiedenen Jahren beobachteten Wasserstände und die zugängigen Abflußmengen berichten die Jahrbücher der Ämter für Gewässerkunde⁸.

¹ Siehe Fußnote 4, S. 337.

² WISHART: The chemistry of sewage containing trade wastes. (Die Chemie des gewerblichen Abwässer enthaltenden Kanalwassers.) Surveyor 1935, 87, 309—310. Ref. Wasser u. Abwasser 1936, 34, 113.

³ Siehe besonders STOFF: Korrosionsschäden durch industrielle Abwässer und ihre Verhütung. Vom Wasser 1935, 10, 129. — Vgl. auch SIERP S. 472.

⁴ Siehe auch S. 169, 293, 294 und 297.

⁵ LOVETT: Strength of sewage. (Konzentration des Abwassers.) Surveyor 1935, 88, 601—603. Ref. Wasser u. Abwasser 1936, 34, 84.

⁶ TILLMANS: Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser, S. 232—234. Halle a. Saale: Wilhelm Knapp 1932.

⁷ SCHULZE-FORSTER: Die Reinhaltung unserer Flüsse und der zweite Vierjahresplan. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1937, 13, 89.

⁸ Vgl. unter anderen FICKERT: Jahrbuch des Amtes für Wasserkunde des Landes Sachsen. Zu beziehen durch Wasserbaudirektion Amt für Gewässerkunde, Dresden. Ab 1937 wird statt der Jahrbücher der Länder ein einziges reichsdeutsches gewässerkundliches Jahrbuch herausgegeben.

Man muß auch die eventuelle Nutzung des Vorflutwassers und damit die wirtschaftlichen Verhältnisse kennen sowie die hydrographischen und flußbautechnischen Vorbedingungen berücksichtigen. Man achte darauf, den Vorfluter möglichst unter verschiedensten Verhältnissen zu sehen.

Zu besonderen Maßnahmen zwingen die Beeinflussungen, die der Wasser-schatz (Vorfluter) im Zusammenhang mit den menschlichen Siedlungen und der Industrie erfährt.

Weshalb die Gewässer rein gehalten werden müssen, betont überzeugend SCHULZE-FORSTER¹.

Die Einleitung von Abwässern in die Vorfluter bedarf einer Genehmigung durch die in Betracht kommenden Behörden.

Näheres siehe unter anderen HOLTHÖFER², WILKE³ und WÜSTHOFF⁴.

In Anlehnung an die Wasser- und Abwassergenossenschaften, die die zur Reinhaltung der Flüsse usw. erforderlichen Maßnahmen, wie Bau von Kläranlagen usw., selbst durchführen, hat man für besonders gefährdete Flußgebiete Flußwasser-Untersuchungs- (Überwachungs-) Ämter errichtet⁵.

In Bayern gibt es jedoch keine Flußwasseruntersuchungsämter⁶. Unter anderen wünscht HEILMANN⁶ eine Umwandlung der Flußwasser-Untersuchungsämter in Reichsstellen.

BÜRGER⁷ verlangt aus hygienischen Gesichtspunkten die Einleitung von Abwässern in fließende Gewässer nicht oberhalb von Ortschaften, Wasserentnahmestellen, Bade- und Waschanstalten, und zwar möglichst im „Stromstrich“.

Bei einem Rückstau oder bei einer Flut soll die Flutwelle nicht von der Einlaufstelle bis zur nächsten Ortschaft hinaufgelangen können.

Besonders schwierig gestalten sich die Verhältnisse beim Einleiten von Abwässern in einen Binnensee, da bei einem Flußlauf durch gelegentliche Hochwässer eine Abspülung der abgelagerten Schlamm-massen erfolgen kann. Es muß daher für eine möglichst gute Reinigung der Abwässer gesorgt werden, damit der Verdünnungsfaktor einwandfrei in Erscheinung tritt.

Über Schwierigkeiten durch Einleiten von Abwässern in Talsperren oder Seen berichten unter anderen BRINTZINGER, SCHLEGEL und BUBAN⁸, VON GONZENBACH⁹ sowie WASER und BLÖCHLIGER¹⁰.

BÜRGER⁷ verlangt für stehende Gewässer, daß nur eine der Größe des Sees entsprechende Abwassermenge hinreichend weit vom Ufer eingeleitet wird, und zwar nicht in der Nähe von Ortschaften, Bädern, Muschel- oder Austernbänken.

Nach HILLAND¹¹ treten in den Vereinigten Staaten von Amerika scharfe Bedingungen der Abwasserreinigung in Kraft, wenn der Schutz von Badeplätzen oder Austernbänken in Gefahr kommt, in besonderem Maße bei kleinen Vorflutern, die zum Trinkwassereinzugsgebiet gehören.

¹ SCHULZE-FORSTER: Warum müssen unsere Gewässer rein gehalten werden? Volksgesundheit, fachliches Schulungsblatt der DAF. 1938, 3, 106.

² HOLTHÖFER: Deutsche Gesetzgebung über Wasser. Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 699. 1939.

³ WILKE: Der Schutz des Reiches gegen die Verunreinigung der Wasserläufe. Deutsch. Kultur-Ztg. 1938, 7, 25.

⁴ WÜSTHOFF: Die Wasserrechte der Zuckerfabriken und das neue Reichswassergesetz. Deutsch. Zuckerind. 1938, 63, 963.

⁵ SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 465—470. — VON MEYEREN, STÖVE, PRÜTZ u. SEIFERT: Über Flußwasser-Untersuchungsämter und Reinhaltungsgenossenschaften. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1934, 10, 1—77.

⁶ HEILMANN: Städtereinigung und Vierjahresplan. Gesundh.-Ing. 1937, 60, 363.

⁷ Siehe Fußnote 16, S. 332.

⁸ BRINTZINGER, SCHLEGEL u. BUBAN: Die Bedeutung von Talsperren für die Flußwasser-verbesserung. Chem.-Ztg. 1936, 60, 207.

⁹ VON GONZENBACH: Wissenschaftliche Erforschung des Zürichsees. Verlag der Wasserversorgung der Stadt Zürich 1936.

¹⁰ WASER u. BLÖCHLIGER: Untersuchung des Zürichsees 1936—1938. (Untersuchung der öffentlichen Gewässer des Kantons Zürich, V.) 1939.

¹¹ HILLAND: Chemisches aus dem Betriebe der Abwasserkläranlagen amerikanischer Großstädte. Vom Wasser 1929, 3, 191.

STREETER¹ gibt die Gesichtspunkte für Maßstäbe für die Reinheit von Flüssen und Seen in den Vereinigten Staaten an. Eingehende Versuche unter Berücksichtigung der amerikanischen Arbeiten über die Selbstreinigung von Gewässern hat unter anderen MAHR² ausgeführt.

Durch Abwassereinleitung kann eine Verkrautung (vgl. S. 170) und Verpilzung³ hervorgerufen werden. Durch die Verkrautung und Verpilzung tritt aber leicht eine sekundäre Verschmutzung (s. S. 170) ein. Außer der bakteriologischen und chemischen Untersuchung sind daher auch die biologischen Verhältnisse zu klären (vgl. S. 321).

Die biologische Untersuchung macht aber eine chemische Untersuchung nicht entbehrlich, da diese erst für manche auffällige Erscheinungen in der Flora und Fauna der Gewässer die Hinweise gibt.

Neben der Belichtung und der Einhaltung sonstiger Faktoren muß die Sauerstoffzehrung im richtigen Verhältnis zum Sauerstoffgehalt des Vorfluters stehen. Es muß daher nach SCHNITZLER⁴ eine Bewirtschaftung der Selbstreinigungskraft der Gewässer erfolgen.

SCHMITT⁵ will mit Rücksicht auf die wirtschaftliche Lage der Gemeinden tunlichst die Selbstreinigungskraft der Gewässer ausnutzen und hält eine dauernde Überwachung des gesamten Sauerstoffhaushaltes der Gewässer für dringend nötig (vgl. S. 293 und 343).

Besonders starke Schädigungen können durch gewerbliche Abwässer einsetzen. Hierüber berichten unter anderen WELDELT und KOHLSCHÜTTER⁶, PRÜTZ⁷, NOLTE⁸ und CARL⁹. Siehe auch S. 169 und 322.

Da ein gewerbliches Unternehmen die Kosten für die Reinigung seiner Abwässer in den meisten Fällen selbstübernehmen muß, wird das Interesse an der Reinigung, wie SIERP¹⁰ ausführt, erst dann größer, wenn mehrere Werke an einem Vorfluter liegen und der Unterlieger unter einem Wasser eines Oberlieggers zu leiden hat.

Namentlich die Fischerei hat gegen die Verschmutzung durch gewerbliche Betriebe lebhaft Klage geführt¹¹. Siehe auch S. 297, 316, 318, 321 und 322.

Als Beispiel sei auf den Abbau von Sulfid-Celluloseabwässern hingewiesen. Nach HAUPT¹² gibt der Kaliumpermanganatverbrauch mit Sulfid-Celluloseabwässern vermischten Flußwassers ein falsches Bild. WITTMANN und WOHLFAHRT¹³ halten aber den Kaliumpermanganatverbrauch nach wie vor als wichtigen Befund im Rahmen der gesamten chemischen Wasserprüfung, wenn man die Schädigung des Vorfluters nicht nur von der biologischen Seite betrachtet. Siehe ferner S. 156.

¹ STREETER: Tendencies in standards of river and lake cleanliness. (Gesichtspunkte für Maßstäbe für die Reinheit von Flüssen und Seen.) Sewage Works Journ. 1934, 6, 721—733. Ref. Wasser u. Abwasser 1935, 33, 80.

² MAHR: Versuche zur Selbstreinigung von Abwässern. Vom Wasser 1936, 11, 198.

³ Vgl. unter anderen TIEGS: Abwasserpilze und Wasserbeschaffenheit. Vom Wasser 1938, 13, 78.

⁴ SCHNITZLER: Über die Beseitigung der gewerblichen Abwässer. Gesundh.-Ing. 1935, 58, 432.

⁵ SCHMITT: Vom Wasser 1936, 11, 210.

⁶ WELDELT u. KOHLSCHÜTTER: Die Verunreinigung der deutschen Wasserläufe, der Vierjahresplan und die Flußwasser-Untersuchungsämter. Deutsch. Kultur-Ztg. 1938, 7, 5.

⁷ PRÜTZ: Die Verunreinigung der Wasserläufe durch Kaliabwasser. Deutsch. Kultur-Ztg. 1938, 7, 11.

⁸ NOLTE: Die Verunreinigung der Flüsse durch phenolhaltige Abwässer. Deutsch. Kultur-Ztg. 1938, 7, 14.

⁹ CARL: Die Landwirtschaft braucht saubere Gewässer. Deutsch. Kultur-Ztg. 1938, 7, 23.

¹⁰ SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 471. 1938.

¹¹ SCHIEMENZ: Fischereilich-praktische Betrachtungen über die Abwässer. Fischerei-Ztg. 1936, 39, 277 u. 393. — WUNDSOH: Die Schädigung der Fischerei durch Verunreinigung der Wasserläufe. Deutsch. Kultur-Ztg. 1938, 7, 18. — Vergiftete Fische. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1935, 11, 113.

¹² HAUPT: Die Permanganatzahl bei der Beurteilung der Zellstoff-Fabrikabwässer. Vom Wasser 1935, 10, 60.

¹³ WITTMANN u. WOHLFAHRT: Die Beeinflussung der Zwickauer Mulde durch Abwässer. Gesundh.-Ing. 1937, 60, 682 u. 699.

Nach ZÜNCKEL¹ wird in sauerstoffhaltigen Wässern der Hauptanteil an gelöster organischer Substanz der Kocherablaugen nicht abgebaut. Bei Sauerstoffleere, die infolge stark zehrender Stoffe der Sulfit-Zellstoffabwässer besonders in den unteren Schichten eines tiefen Stausees unter Mitwirkung ausfallenden Schlammes leicht eintritt, setzen sich die in dem Vorfluter verbliebenen, bei Gegenwart von Sauerstoff nicht abbaubaren schwefelhaltigen gelösten Stoffe der Kocherablaugen unter starker Schwefelwasserstoffbildung um. Bei Durchmischung des Stauseewassers im Herbst kann es so weit kommen, daß die in der Tiefe aufgespeicherten Schwefelwasserstoffmengen den gesamten Sauerstoff bis an die Oberfläche des Sees aufzehren. Auch LIEBMANN² macht hierüber nähere Ausführungen.

Über den schädlichen Einfluß der Abwässer von Papierfabriken auf die Ufervegetation, die besonders unter der sekundären Verunreinigung durch Pilzwachstum leidet, berichtet unter anderen die südböhmische heimatkundliche Gesellschaft³.

PRÜSS⁴ stellt eine zunehmende, schon äußerlich erkennbare Verschmutzung der Ruhr durch gewerbliche Abwässer fest. Der Chloridgehalt stieg von 10 mg/Liter bis auf 38 mg/Liter. Die Zunahme des Sulfatgehaltes betrug 85,6 mg/Liter. Während im oberen Gebiet das Ruhrwasser eine Härte von 4,8° hatte, stieg diese bis zur Mündung auf 9,5° unter erheblicher Umwandlung der Carbonathärte in Nichtcarbonathärte. Das Lennewasser wird durch Einleiten eisenhaltiger Grubenwässer und Beizereibwässer verunreinigt. Der Eisengehalt betrug meist 25 mg/Liter, stieg jedoch auch bis 50 mg/Liter Fe, während der p_H-Wert oft bis auf 5,5 herunterging.

HUSMANN⁵ hat eine weitere starke Versalzung und Verhärtung des Lippewassers festgestellt. Die Gesamthärte stieg von 14° bei Lipborg auf 24,7° in Galen. Auf der gleichen Strecke stieg der Chloridgehalt von 149 auf 1482 mg/Liter Cl.

Nach WITTMANN und WOHLFAHRT⁶ sind zur einwandfreien Untersuchung von Vorflutern umfassende Reihenuntersuchungen in Verbindung mit genauer Kenntnis aller Abwassereinleitungen unentbehrlich.

ILZHÖFER⁷ schlägt vor, für die Beurteilung einer durch chemische Untersuchungen nachzuweisenden Flußverunreinigung nur die bei Niederwasser gefundenen Ergebnisse heranzuziehen und empfiehlt zur Beurteilung folgende Einteilung:

1. Vorhandene Zersetzung: Durchsichtigkeit S. 22, Ammoniumverbindungen S. 61, Nitrit S. 65, Sauerstoffdefizit S. 74. Die Größe des Sauerstoffdefizits läßt unter Umständen Rückschlüsse auf die Größe der Verunreinigung zu.

2. Zersetzungsfähigkeit: Fäulnisfähigkeit S. 97, Kaliumpermanganatverbrauch S. 78, Chlorzahl S. 87, Verhältnis von Kaliumpermanganatverbrauch zur Chlorzahl S. 306, Chlorzehrung S. 86, Sauerstoffzehrung S. 75, Biochemischer Sauerstoffbedarf S. 75.

3. Ausreichende Verdünnung (für gelöste anorganische Bestandteile): elektrolitische Leitfähigkeit S. 31, Gehalt an Chlorid S. 89, besonders an Magnesiumchlorid S. 124 usw.

Bezüglich des Zersetzungsgrades gaben die stärksten Ausschläge die Bestimmung des Ammoniaks, geringe dagegen die der Durchsichtigkeit und der suspendierten Stoffe. Bei der Prüfung auf Zersetzungsfähigkeit war die beste die Sauerstoffzehrung. Der Kaliumpermanganatverbrauch gab nur geringe Ausschläge, etwas stärker die Chlorzahl sowie die Chlorzehrung. Zur Feststellung der Verdünnung des Wassers war der Chloridgehalt besser geeignet als der Abdampfrückstand.

¹ ZÜNCKEL: Vom Wasser 1936, 36, 209.

² LIEBMANN: Die Wirkung von Sulfit-Zelluloseabwässern auf den Chemismus der Bleichsperrre. Vom Wasser 1938, 13, 58.

³ Südböhmische Gesellschaft für Heimatkunde bei dem Städtischen Museum in Böhmisches-Budweis. Studie über die Verunreinigung des Wassers der oberen Moldau, 1937.

⁴ PRÜSS: Jahresbericht 1937 des Ruhrverbandes, Essen.

⁵ HUSMANN: Der augenblickliche Salz- und Mineralstoffgehalt des Wassers der Lippe und seine Eignung als Trink- und Brauchwasser. Gas- u. Wasserfach 1939, 82, 182.

⁶ Siehe Fußnote 13, S. 341.

⁷ ILZHÖFER: Zur Methodik der Flußwasseruntersuchung. Gesundh.-Ing. 1930, 53, 209.

In den meisten Fällen bietet aber die Sauerstoffzehrung oder der biochemische Sauerstoffbedarf (s. unten) den besten Beurteilungsmaßstab.

Ein besonderes Augenmerk ist auf den Nachweis und die Bestimmung von gelösten Stoffen aus gewerblichen Abwässern zu richten, z. B. Säuren, Phenole, Cyanverbindungen usw. (vgl. Beurteilung der gewerblichen Abwässer S. 337).

2. Sauerstoffzehrung und biochemischer Sauerstoffbedarf.

Nach ARDENEY¹ spielt sich der Abbauvorgang der organischen Stoffe so ab, daß sich hauptsächlich Kohlensäure, Ammoniak und Wasser sowie organische Stoffe, die die Eigenschaft von Humus und Torf haben, bilden. In der zweiten Stufe wird das Ammoniak zu Nitrat oxydiert oder als Carbonat gebunden.

Im Grunde genommen bildet nach SCHULZE — FORSTER² die Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfs (BSB.) nur die folgerichtige Nutzenanwendung des SPITTAschen³ Verfahrens zur Bestimmung der Sauerstoffzehrung (vgl. S. 75).

MEYER⁴ hat darauf hingewiesen, daß die Verbrennungswärmen von Zucker, Milchsäure, Buttersäure und m-Kresol als cal/mg wiedergegeben ziemlich die gleichen Werte ergeben wie der BSB. dieser Stoffe in 2 und 5 Tagen als mg Sauerstoff pro mg Substanz.

SCHULZE-FORSTER und GAD⁵ geben eine aufschlußreiche Zusammenstellung verschiedener Stoffe hinsichtlich des theoretischen Sauerstoffbedarfs nach der Verbrennungsformel, des BSB. nach 5 und 20 Tagen und des Kaliumpermanganatverbrauches. Das Verhältnis des aus dem Kaliumpermanganatverbrauch berechneten Sauerstoffverbrauches und des BSB. nach 20 Tagen ist bei Essigsäure, Buttersäure, Kaliumpalmitat, Bernsteinsäure und Benzoesäure ungefähr 1:1000 bis fast 1:2000, bei den einfachen Alkoholen etwa 1:100.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, die Selbstreinigungskraft eines Vorfluters auf Grund des BSB. zu berechnen. Sie können jedoch nur Anhaltspunkte geben, da sie sich meist nur auf die jeweiligen örtlichen Verhältnisse gründen. Nach WEBER⁶ wird als „benötigter BSB.“ der Sauerstoff in mg/Liter bezeichnet, der notwendig ist, um die vorhandenen Schmutzstoffe ohne Fäulnis abzubauen. Er gibt hierfür eine Berechnungsformel an. Eine andere Berechnungsformel für die Sauerstoffaufnahme gibt IMHOFF⁷. SIERP⁸ referiert ausführlich über diese Berechnungsformeln und bringt außerdem ein Referat über die Arbeit von KEHR⁹, die über ein zeichnerisches Verfahren zum Nachweis des Verlaufes des Sauerstoffhaushaltes im Fluß während der Zeit der Abwasserarbeit berichtet.

¹ ARDENEY, W. E.: The bio-chemical, bio-physical and physical principles underlying the self-purification of crude sewage liquor. (Die biochemischen, biophysikalischen und physikalischen Vorgänge bei der Selbstreinigung von Abwasser.) Surveyor 1932, 91—94. Ref. Wasser u. Abwasser 1932, 30, 182. — Siehe auch dieses Handbuch S. 76.

² SCHULZE-FORSTER: Schrifttum über den biochemischen Sauerstoffbedarf. Kleine Mitt. Ver. Boden-, Wasser- u. Lufthygiene 1938, 14, 227.

³ SPITTA: Untersuchungen über die Verunreinigung und Selbstreinigung von Flüssen. Arch. Hygiene 1900, 38, 233.

⁴ MEYER, H. J.: Die Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfs als Maßstab für den Reinigungsgrad von Zuckerfabrikabwässern. Vom Wasser 1929, 3, 239.

⁵ SCHULZE-FORSTER u. GAD: Der biochemische Sauerstoffbedarf und der Kaliumpermanganatverbrauch organischer Verbindungen. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1938, 14, 214.

⁶ WEBER, FR.: Beitrag zur rechnerischen Ermittlung der Selbstreinigung von Flüssen. Gesundh.-Ing. 1936, 59, 532.

⁷ IMHOFF: Taschenbuch der Stadtentwässerung. München: R. Oldenbourg 1936.

⁸ SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 249 u. 252. 1939.

⁹ KEHR: Die Sauerstofflinie. Ein Beitrag zur Berechnung der zulässigen Belastung eines Flusses mit Abwasser. Gesundh.-Ing. 1935, 58, 256.

Lebenslauf

Am 9. Februar 1886 wurde ich in Gut Friedenthal bei Loetzen (Ostpreußen) geboren. Nach Besuch der Volks- und Mittelschule trat ich 1903 in die pharmazeutische Ausbildung ein; das pharmazeutische Hochschulstudium schloß ich an der Universität Kiel im Juni 1909 durch Ablegung der pharmazeutischen Hauptprüfung ab. Die Approbation als Apotheker erhielt ich im November 1911.

Neben dem pharmazeutischen Studium und nach dessen Abschluß widmete ich mich der Weiterbildung als Chemiker und legte an der Universität Kiel die beiden Verbandsprüfungen für Chemiker ab (Diplom-Chemiker).

Im Dezember 1913 bestand ich die Hauptprüfung für Nahrungsmittelchemiker und war im Anschluß daran, wie auch schon vorher, mehrere Jahre in verschiedenen amtlichen und privaten Anstalten der Lebensmittelchemie tätig.

Im Oktober 1920 wurde mir die Leitung des Laboratoriums der Wasserwerke der Stadt Dresden übertragen, wo ich jetzt noch tätig bin (Stadtamtsrat). Meine fachliche Tätigkeit hat veranlaßt, daß ich seit 1933 den Vorsitz der Fachgruppe für Wasserchemie des Vereins Deutscher Chemiker ausübe.
