

H. Klut

**Untersuchung des Wassers
an Ort und Stelle**

Sechste Auflage

Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle

von

Professor Dr. Hartwig Klut

Abteilungsleiter an der Preuß. Landesanstalt
für Wasser-, Boden- und Lufthygiene
in Berlin-Dahlem

Sechste Auflage

Mit 40 Abbildungen



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH 1931

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung
in fremde Sprachen, vorbehalten.
Copyright 1931 by Springer-Verlag Berlin Heidelberg
Ursprünglich erschienen bei Julius Springer in Berlin 1931

ISBN 978-3-662-28040-9 ISBN 978-3-662-29548-9 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-662-29548-9

Vorwort zur sechsten Auflage.

Seit dem Erscheinen der 5. Aufl. im Juli 1927 sind mir auf meine Bitte hin zahlreiche Vorschläge zur Ergänzung und Erweiterung meines Buches von den verschiedensten Seiten gemacht worden, wofür ich allen recht dankbar bin. Auch sind in der verhältnismäßig kurzen Zeit von etwa dreieinhalb Jahren auf dem Gebiete der Wasserwissenschaft nicht unerhebliche Fortschritte zu verzeichnen. Soweit der Rahmen dieses Buches es zuließ, habe ich es versucht, allen diesen Wünschen und den Neuerungen hinsichtlich der Untersuchung und Begutachtung von Trink- und Brauchwasser nachzukommen. Eine ausführliche Behandlung aller dieser Vorschläge und Fortschritte war leider unmöglich. Mein Leitfaden würde alsdann sich zu einem Handbuche erweitert haben und nicht mehr gut „an Ort und Stelle“ zu benutzen sein. Ich habe deshalb das einschlägige Schrifttum genau mitgeteilt, wo im Einzelfalle näheres über Sonderfragen zu finden ist. Bei Zeitschriften, die im allgemeinen nicht leicht zu erhalten sind, habe ich auf die ausführlichen Berichte in dem Sammelblatt „Wasser und Abwasser“ — Carl Heymanns Verlag in Berlin W 8 — hingewiesen.

Im übrigen sind in der Neuauflage alle Abschnitte wieder durchgearbeitet worden und besonders wurden die Teile über Wasserstoffionenkonzentration, Bakteriologie, Biologie, Radioaktivität, Chlorung und Aggressivität der Wässer neu geschrieben, wobei ich mich der Unterstützung einer Reihe von Fachgenossen erfreuen konnte. Ich hoffe, daß es mir gelungen ist, auch in der Neuauflage wieder den heutigen Stand unserer Kenntnisse auf dem Gebiete der Untersuchung und Beurteilung von Trink- und Brauchwasser gebracht zu haben. Nach wie vor bin ich für weitere Vorschläge dankbar.

Berlin-Dahlem, im Januar 1931.

HARTWIG KLUT.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung.	1
Über den Wert der Ortsbesichtigung	2
Entnahme von Wasserproben	5
Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle.	9
Reihenfolge der Untersuchungen	9
Temperaturbestimmung.	10
Klarheit und Durchsichtigkeit	12
Prüfung auf Farbe.	17
Nachweis der organischen Stoffe	20
Ermittlung organischer Verunreinigungen im Wasser. (Praktisches Schnellverfahren.)	24
Bestimmung des Geruchs	25
Prüfung des Geschmacks	28
Prüfung auf salpetrige Säure (Nitrite)	32
Prüfung auf Salpetersäure (Nitrate)	37
Prüfung auf Ammoniakverbindungen	42
Prüfung auf Reaktion	47
Ermittlung der Wasserstoffionenkonzentration.	51
Bakteriologische Untersuchung	54
Prüfung auf Eisen	63
Kohlensäure.	70
Bestimmung der freien Kohlensäure	72
Bestimmungen des in Wasser gelösten Sauerstoffes	78
Prüfung auf Blei	90
Biologische Untersuchung des Wassers	92
Prüfung auf Mangan	98
Bestimmung der Chloride.	103
Prüfung und Bestimmung der Härte	105
Nachweis und Bestimmung von freiem Chlor, sowie Hypochloriten im Wasser.	114
Vorkommen und Nachweis von Arsen im Wasser	118
Physikalische Untersuchungsverfahren	120
1. Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit natürlicher Wässer	120
2. Das Wasser-Interferometer, ein optisches Meßinstrument	122
Radioaktivität.	123
Muster für die Untersuchung von Grund- und Oberflächenwasser	126
Über die durchschnittliche chemische Zusammensetzung von Grund- und Oberflächenwasser	128
I. Trink- und Wirtschaftswasser.	128
II. Kesselspeisewasser	130
III. Fluß-, Seewasser usw.	131
IV. Fischgewässer	133
Über angreifende Wässer sowie über Rohrmaterial, Mörtel und Boden in ihrem gegenseitigen Verhalten	137
Tabelle über die Wasserlöslichkeit einiger wichtiger chemischer Verbindungen (bei Zimmertemperatur)	174
Tafel der Grenzwerte für Mineralwässer	175
Sachverzeichnis	176

Einleitung.

Bei der Entnahme von Wasserproben aus Brunnen, Zapfstellen bei Wasserwerken, aus Quellen, Flüssen, Teichen usw. ist es von großem Wert, daß gewisse Untersuchungen sogleich von dem zugezogenen Sachverständigen an Ort und Stelle selbst eingeleitet und ausgeführt werden, da bei der späteren Untersuchung im Laboratorium bereits einige Veränderungen an der betreffenden Wasserprobe stattgefunden haben können. Verschiedene Feststellungen lassen sich an eingesandten Wasserproben nicht mehr genau machen, wie z. B. die äußere Beschaffenheit, Temperaturbestimmung, Menge des gelösten Sauerstoffes und vor allen Dingen die bakteriologische Prüfung. Zur Erzielung einwandfreier Ergebnisse sind daher einige Untersuchungen an Ort und Stelle nicht zu umgehen. Vielfach kann man neben der eingehenden örtlichen Besichtigung der Wassergewinnungsanlage schon auf Grund dieser Voruntersuchungen entscheiden, ob ein Wasser für den gewünschten Zweck geeignet, oder ob es verunreinigt ist oder nicht. — Bei dieser Art der Untersuchung ist zu berücksichtigen, daß es häufig nicht leicht ist, ausführliche und genaue Prüfungen von Wasser an der Entnahmestelle auszuführen, da man teils alle hierzu erforderlichen Reagenzien und Apparate nicht immer bei sich tragen kann, teils auch ein geeigneter Platz zur Vornahme der Untersuchungen oft nicht zur Verfügung steht.

Für die bakteriologische, biologische und physikalisch-chemische Untersuchung eines Wassers kommt natürlich in erster Linie immer der jeweilige Fachsachverständige in Betracht. So wünschenswert diese Forderung auch ist, so wird sie sich in der Praxis doch meist nicht verwirklichen lassen. Dann muß z. B. vielfach der Kreisarzt oder ein anderer Sachverständiger die Wasserproben entnehmen, der sie dann gewöhnlich einem Laboratorium zur weiteren Untersuchung übergibt. Diese Sachverständigen müssen daher auch in der Lage sein, gewisse Prüfungen an der geschöpften Wasserprobe sogleich vornehmen und einleiten zu können, wenn die erhaltenen Ergebnisse später für die Beurteilung Wert haben sollen. Es war in folgedessen wichtig, die in Frage kommenden Prüfungsverfahren so zu wählen, daß sie, abgesehen natürlich von ihrer Zuverlässigkeit, auch verhältnismäßig einfach sind und ohne besondere Schwierigkeiten bei einiger Übung und Erfahrung auch von einem Nicht-Spezial-sachverständigen sich gebrauchen lassen. Hervorgehoben muß an dieser Stelle gleich werden, daß es sich empfiehlt, soweit wie eben

noch möglich, die Ergebnisse der Untersuchung an Ort und Stelle im Laboratorium später nachzuprüfen.

In den nachstehenden Abschnitten finden sich die Arbeiten und Untersuchungen angegeben, die nach meinem Dafürhalten an der Wasserentnahmestelle für gewöhnlich auszuführen sind.

Über den Wert der Ortsbesichtigung.

Für eine abschließende hygienische Beurteilung eines zu Trink- und Wirtschaftszwecken dienenden Wassers ist die genaue Kenntnis der örtlichen Verhältnisse der Gewinnungsanlagen, z. B. des Brunnens, der Quelle, erforderlich. Vgl. H. KLUT: Wasserversorgung, in: Handbücherei für Staatsmedizin 9. Berlin 1928. Bei Bohrbrunnen sollte z. B. stets das Bohrprofil des Brunnens vorgelegt werden, das alle durchteuften Schichten nach Tiefenlage und Mächtigkeit unter besonderer Hervorhebung der in den wasserführenden Schichten gemessenen Wasserstände enthält. Vgl. E. BIESKE: Rohrbrunnen. München u. Berlin 1929. Wasserentnahmestellen müssen stets so angelegt sein, daß nachteilige äußere Beeinflussungen des Wassers, z. B. durch menschliche oder tierische Abfallstoffe, dauernd ausgeschlossen sind. Durch Trinkwasser können neben anderen Krankheiten in erster Linie Cholera, Ruhr und Typhus übertragen werden. Da die Erreger dieser Krankheiten hauptsächlich mit den menschlichen Entleerungen ausgeschieden werden, können sie bei hygienisch nicht einwandfreien Wassergewinnungsanlagen, die z. B. in der Nähe von Abortgruben sich befinden, in das Trinkwasser gelangen und zur Verbreitung der genannten Krankheiten Anlaß geben. Vgl. u. a. H. BRUNS: Typhusepidemien und Trinkwasserleitungen. Gas- u. Wasserfach 70, H. 23 (1927) und Vom Wasser 3, Berlin 1930, sowie HILGERMANN: Wasser u. Gas 17, Nr 15 (1927); ferner H. KATHE: Zbl. Hyg. 20, Nr 14/15 (1929) und M. GRÜN- WALD: Gas- u. Wasserfach 70, H. 5 (1927). Das Wasser, das zum Baden, zur Reinigung der Wäsche usw. von Personen mit diesen ansteckenden Krankheiten gedient hat, ist verseucht; gelangt nun solches Wasser in die Nähe nicht einwandfrei angelegter Brunnen, so ist eine Übertragung der Krankheitserreger ohne weiteres möglich. Ähnlich verhält es sich auch, wenn Eier von Eingeweidewürmern in das Trinkwasser hineingeraten. Vgl. u. a. QUAST im Zbl. Hyg. 1, H. 7 (1922). Nachstehende Abbildung möge die Verunreinigung eines Kesselbrunnens durch äußere schädliche Einwirkungen näher erläutern.

Auch in ästhetischer Hinsicht muß verlangt werden, daß eine Wasserentnahmestelle gegen nachteilige äußere Einflüsse, wie Hineingelangen von kleinen Tieren, Staub, Schmutz, dauernd geschützt ist. Vgl. Wasser u. Abwasser 26, H. 10, 289 (1930). Auf dem Lande namentlich lassen die Wasserversorgungsverhältnisse nicht selten noch viel zu wünschen übrig. Wenn Brunnen in der Nähe von Abortgruben und Dungstätten liegen und, wie oft, mangelhaft abgedeckt

sind, ist das Trinkwasser häufig merklich verunreinigt. Zeigt die örtliche Besichtigung schon ohne weiteres die nachteilige Beeinflussung eines Trinkwassers durch menschliche oder tierische Abgänge an, so erübrigt sich in der Mehrzahl der Fälle eine eingehendere Untersuchung solchen Wassers.

Über die durchschnittlichen hygienischen Mindestforderungen für Einzelbrunnen nach einer Reihe von den in Deutschland erlassenen Brunnenordnungen vgl. die schematische Darstellung der im Reichsgesundheitsamt angefertigten Zeichnung. Diese findet sich auch ab-

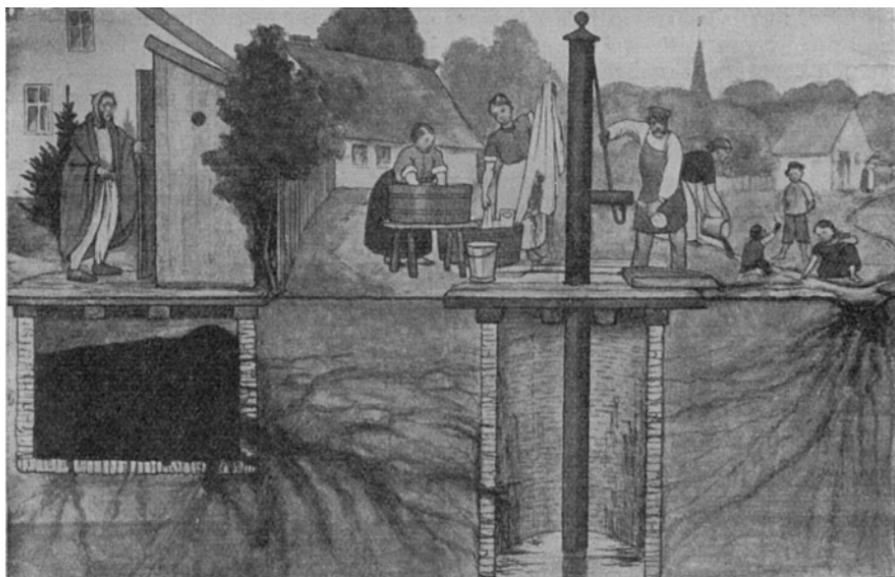


Abb. 1. Verunreinigung eines Kesselbrunnens nach ERNST FRIEDBERGER.

gebildet in dem Buche von O. SPITTA: Grundriß der Hygiene, S. 393. Berlin 1920. Es sei ferner noch auf den Entwurf betr. „Technische Vorschriften für Bau und Betrieb von Grundstücksbewässerungsanlagen“, Gas- u. Wasserfach 70, H. 28 (1927), hingewiesen.

Über die etwaige Gefährdung einer Trinkwasserversorgung durch Gifte¹, wie z. B. durch Arsenik, Barium, Blei, Zyankalium, Pikrin-

¹ Über Nachweis und Bestimmung von Giften und seltenen Stoffen auch im Wasser finden sich nähere Angaben u. a. in folgenden Büchern: AUTENRIETH, W.: Die Auffindung der Gifte. 5. Aufl. Dresden 1923. — FRESSENIUS, C. R.: Anleitung zur qualitativen und quantitativen chemischen Analyse. 4. u. 6. Aufl. Braunschweig 1910. — GADAMER, J.: Lehrbuch der chemischen Toxikologie und Anleitung zur Ausmittelung der Gifte. 2. Aufl. Göttingen 1924. — GRÜNHUT, L.: Untersuchung von Mineralwasser

säure usw., finden sich nähere Angaben bei F. FISCHER: Das Wasser, S. 29. Leipzig 1914; A. GÄRTNER: Die Hygiene des Wassers, S. 31, 914. Braunschweig 1915; L. GRÜNHUT: Trinkwasser und Tafelwasser, S. 382, 557. Leipzig 1920; W. HARTMANN: Chem.-Ztg 1925, 474; KATHE: Zbl. Hyg. 20, Nr 4 (1929); H. KLUT: Hyg. Rdsch. 1920, Nr 17, 518; H. STOOFF: Hyg. Rdsch. 1920, Nr 20, 613; ferner im J. Gasbeleucht. u. Wasserversorg. 1914, Nr 40, 911; 1915, Nr 25, 344; in der Zeitschrift Das Wasser 1914, Nr 27, 724; im Sammelblatt Wasser u. Abwasser 9, H. 7, 198, 222, 223 (1915); 10, H. 3, 65; 19, H. 5, 132 (1924); 22, H. 4, 100 (1926); 27, H. 3, 66 (1930). Im allgemeinen kann man sagen, daß Trinkwasser in großen Behältern durch Einbringen von Giften nur schwer zu einer Gefahr für die angeschlossenen Verbraucher gemacht werden kann. Über Kampfgase und Wasserversorgung vgl. bei THIESING: Wasser u. Gas 1921, Nr 12/13. — Über Verunreinigung von Grundwasser durch die Abwässer der Gasanstalten vgl. G. METGE: Internat. Z. Wasserversorg. 1914, Nr 16.

Hinsichtlich der hygienisch einwandreien Einrichtung von kleinen sowie großen Wasserversorgungsanlagen sei u. a. auf die nachstehenden Schriften verwiesen:

- ABEL, R.: Die Vorschriften zur Sicherung gesundheitsgemäßer Trink- und Nutzwasserversorgung. Berlin 1911.
 BUNTE, H.: Das Wasser. Braunschweig 1918.
 v. ESMARCH-REICHENBACH: Hygien. Taschenbuch. 5. Aufl. Berlin 1930.
 FLÜGGE u. HEYMANN: Grundriß der Hygiene. 10. Aufl. Berlin 1927.
 GÄRTNER, A.: Die Hygiene des Wassers. Braunschweig 1915.
 GÖTZE, E., u. W. KRUSE: Wasserversorgung in Weyls Handbuch der Hygiene. 2. Aufl., I 1. Leipzig 1919.
 GOTSCHLICH, E.: Handbuch der hygienischen Untersuchungsmethoden. Jena 1926.
 GROSS, E.: Handbuch der Wasserversorgung. 2. Aufl. München u. Berlin 1930.
 HEILMANN, A.: Wasserversorgung. Wittenberg 1927.
 KISSKALT: Brunnenhygiene. Leipzig 1916.
 KLUT, H.: Trink- und Brauchwasser. Berlin 1924.
 KROEBER, L.: Anleitung zur Untersuchung des Trinkwassers unter besonderer Berücksichtigung der Brunnenhygiene. München 1919.
 MEYEREN, G. v.: Überblick über die im Deutschen Reiche geltenden Vorschriften für den Bau und Betrieb von Wasserversorgungsanlagen. Gas- u. Wasserfach 73, H. 36—39 (1930) — Juristische Fragen auf dem Gebiet der Wasserversorgung. Kl. Mitt. d. Landesanstalt 6, Nr 5/6

in J. KÖNIG: Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl., 3 III. Berlin 1918. — KOBERT, R.: Lehrbuch der Intoxikationen. 2. Aufl. Stuttgart 1906 — Kompendium der praktischen Toxikologie. 5. Aufl. Stuttgart 1912. — KÖNIG, J.: Die Untersuchung landwirtschaftlich wichtiger Stoffe. 5. Aufl. Berlin 1923. — MANNHEIM, E., u. FR. X. BERNHARD: Toxikologische Chemie. 3. Aufl. Berlin u. Leipzig 1926. — SABALITSCHKA, TH.: Anleitung zum chemischen Nachweis der Gifte. Berlin 1923. — TREADWELL, F. P.: Lehrbuch der analytischen Chemie. 14. Aufl. Leipzig u. Wien 1930.

- (1930) — „Das Dresdner Heft“ d. Kl. Mitt. d. Landesanstalt Beihft 7. Berlin 1930.
- NIKOLAI, F.: Über die Wasserversorgung mittels Zisternen. Arch. f. Hyg. **86**, 318 (1917).
- OLSZEWSKI, W.: Chemische Technologie des Wassers. Sammlung Göschen. 1925.
- OPITZ, K.: Brunnenhygiene. Berlin 1910.
- PENDEL, W.: Der praktische Brunnenbauer. 3. Aufl. Berlin 1924.
- PRINZ, E.: Handbuch der Hydrologie. 2. Aufl. Berlin 1922.
- SCHWAAB, W.: Gas- und Wasserversorgung der Gebäude. Sammlung Göschen. 1923.
- SELTER, H.: Trinkwasserversorgung im Felde. Z. Hyg. **85**, 323 (1918).
- SMREKER, O.: Die Wasserversorgung der Städte. 5. Aufl. Leipzig 1924.
- SOLBRIG, O.: Wasser. Im Handbuch d. ärztl. Sachverständigen-Tätigkeit v. P. DITTRICH **10 II**. Berlin 1929.
- SPITTA, O., u. K. REICHL: Die Wasserversorgung. Im Handbuch der Hygiene von M. RUBNER, M. v. GRUBER u. M. FICKER. 2. Aufl., **II 2** Leipzig 1924. — SPITTA: Grundriß der Hygiene. Berlin 1920.
- STOFF, H.: Wasser. In Dammers Chem. Technologie der Neuzeit. 2. Aufl., **1**. Stuttgart 1924.
- UHLENHUTH-DOLD: Hygienisches Praktikum. 2. Aufl. Berlin 1923.
- WEYL, TH.: Die Betriebsführung von Wasserwerken. Leipzig 1909.
- WEYRAUCH, R.: Die Wasserversorgung der Städte. 2. Aufl. Leipzig 1914/15.
- Wasserversorgung der Ortschaften. 3. Aufl. Sammlung Göschen. 1921.
- Dienstvorschrift der Deutschen Reichsbahn-Gesellschaft für den Bau und die Überwachung von Bahnwasserwerken vom 1. Mai 1930.
- Grundzüge der Trinkwasserhygiene. Herausgegeben v. d. Preuß. Landesanstalt f. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene zu Berlin-Dahlem 1925.
- Kleine Mitteilungen. Herausgegeben v. d. Preuß. Landesanstalt f. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene zu Berlin-Dahlem.
- Kalender f. d. Gas- u. Wasserfach. Herausgegeben v. Deutsch. Verein v. Gas- u. Wasserfachmännern e. V.

Über die

Entnahme von Wasserproben

gebe ich nachstehend die genaue Anweisung des Fragebogens der Preußischen Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene zu Berlin-Dahlem mit einigen kleinen Anmerkungen wieder:

„Allgemeine Vorschriften. Von jeder zu untersuchenden Probe sind mindestens zwei Liter zu senden. Zur Versendung sind vollkommen reine, mit dem zu untersuchenden Wasser wiederholt (mindestens dreimal) vorgespülte Glasflaschen zu verwenden, möglichst solche mit Glasstopfen. In Ermangelung derartiger Flaschen sind die Flaschen mit neuen Korken zu verschließen. Im allgemeinen sind die Flaschen nicht zu versiegeln. Ist eine Versiegelung der Flasche angezeigt, so ist der Kork zu verschnüren und das Siegel nicht auf dem Kork, sondern an der Verschnürung anzubringen. Ort und Zeit der Entnahme sind auf den Flaschen anzugeben. Auf dem Begleitschein muß angegeben sein, wer den Auftrag zur Untersuchung erteilt, wie die Flasche bezeichnet ist und wohin das Untersuchungsergebnis zu senden ist.

Bevor das Wasser zur Untersuchung aufgefangen wird, muß der Brunnen unmittelbar vorher mindestens 20 Minuten hindurch langsam und gleichmäßig abgepumpt werden, wobei bei Kesselbrunnen¹ darauf zu achten ist, daß das ausgepumpte Wasser nicht wieder in den Brunnenkessel zurückläuft.

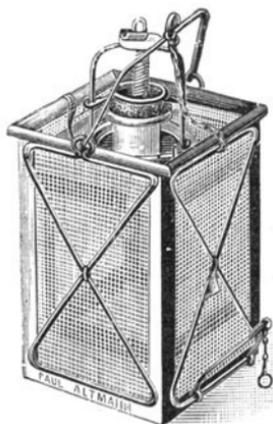


Abb. 2. Wassereutnahmearrnat nach HEYROTH.

Hat der Brunnen nur wenig Wasser, oder ist kurz vor der Entnahme zu irgendwelchen anderen Zwecken schon eine größere Wassermenge abgepumpt worden, so kann die Zeitdauer des eben geforderten Abpumpens entsprechend beschränkt werden.

Bei Wasserleitungen muß man das Wasser unmittelbar vor der Entnahme mindestens 20 Minuten lang ablaufen lassen.

Bei Brunnen ohne Pumprohr wird ein vorher sorgfältig innen und außen gereinigter, zweckmäßig unmittelbar vor der Benutzung mit heißem Wasser ausgespülter Eimer in den Brunnenkessel hinabgelassen und so zum Schöpfen des Wassers benutzt.

Quell-, Fluß-, Teichwässer werden ohne weiteres in die oben näher beschriebenen Flaschen gefüllt.“

Anmerkungen. Für die mikroskopische (biologische) Untersuchung kann es unter Umständen vorteilhaft sein, Planktonfänge auch vor dem Abpumpen zu machen.

Über die Entnahme von bakteriologischen sowie Sauerstoffproben usw. vgl. die betreffenden Artikel. Über die geeignete Entnahme von Wasserproben aus Bohrlöchern, Schürftgräben usw. hat RENK im J. Gasbel. u. Wasserversorg. 1907, Nr 44 eingehend berichtet. Einiges sei aus dem Vortrage kurz wiedergegeben. Entnahme aus Bohrlöchern: Das Wasser darf nicht im Bohrloche längere Zeit gestanden haben, ferner muß die obere Öffnung des Bohrloches verschlossen gewesen sein.

Bei neuangelegten Brunnen sollte eine Wasseruntersuchung und hygienische Begutachtung erst dann veranlaßt werden, nachdem eine gründliche Reinigung durch wiederholtes Abpumpen des angesammelten Wassers und Ausheben des beim Bau eingedrungenen Schmutzes erfolgt ist.

Entnahme aus Schürftgräben ist in einfachster Weise dadurch zu erreichen, daß man am obersten Ende jedes Schürftgrabens ein etwa 1 m langes Eisen- oder Tonrohr derart einlegt, daß wenigstens ein Teil des dort aus dem Erdboden austretenden Wassers durch das Rohr abfließen muß.

Weitere Angaben über Entnahme von Wasserproben vgl. bei SALLER im obengenannten Journal 1919, Nr 25, 343 und L. SCHWARZ: Die gesunde Stadt. Gesundheit 45, 92 (1920).

¹ Man vermeide jedoch das Abpumpen von Kesselbrunnen bis zur Erschöpfung, da sonst leicht der auf dem Boden des Kessels befindliche Schlamm aufgewirbelt wird und in die Probe gelangt.

Für die Entnahme von Wasserproben sind zahlreiche Apparate ausgeführt worden. Man vgl. hierüber beispielsweise nur einmal die vielen Abbildungen in den Preislisten der verschiedenen Firmen.



Abb. 3. Glasflasche für Wasserproben.



Beim Abschnitt „Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffes“ sind mehrere recht brauchbare Apparate beschrieben. Von den vielen sei nebenstehend eine Vorrichtung für Wasserprobe-Entnahme zur chemischen Untersuchung nach HEYROTH abgebildet (Abb. 2). Sie besteht aus einem Drahtkorb mit Deckel zur Aufnahme der Flaschen für Wasserproben: Innen ist er mit Gummipolster versehen, und zur Überwindung des Auftriebes beim Versenken im Wasser besitzt er einen



Abb. 4. Sicherheitsverschluss.

Bleiboden. Zur Befestigung der zum Versenken vorgesehenen Schnur dient ein Karabinerhaken. Um aus beliebigen Wassertiefen Proben entnehmen zu können, ist auf dem Deckel ein Federventil ange-

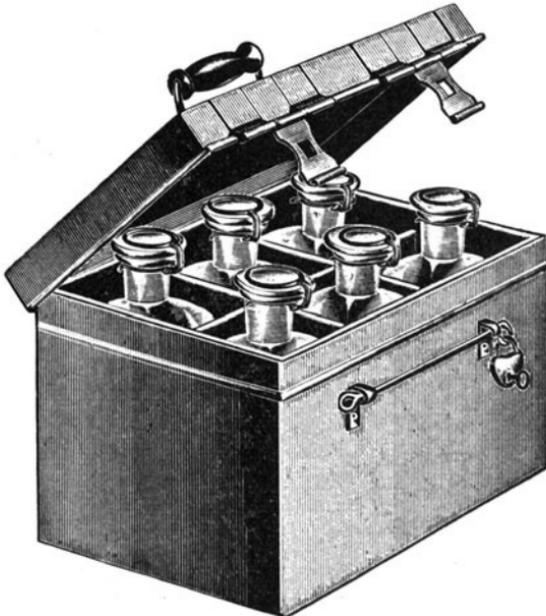


Abb. 5. Versandkasten für Wasserproben.

bracht, das den Flaschenhals verschließt und durch Zug an einer zweiten Schnur von oben geöffnet werden kann, sobald sich der Flaschenhals in der gewünschten Entnahmetiefe befindet.

Geeignete Apparate zur gleichzeitigen Wasserentnahme für die bakteriologische und chemische Untersuchung werden nach OL-SZEWSKIS Angaben¹ von der Firma Hugo Keyl in Dresden-A. in den Handel gebracht.

Zur Aufnahme der Wasserproben verwendet die Landesanstalt meist viereckige Flaschen mit eingeschlifftem Glasstopfen und 1,5 l Inhalt, mit Nummern auf Stopfen und Flasche. Eine Seite des Gefäßes ist mattgeschliffen für Bleistiftangaben (Abb. 3).

Als Sicherheitsverschluss dient eine federnde Metallklammer zum Festhalten des Glasstöpsels (Abbildung. 4).

Zur Aufnahme der entnommenen Wasserproben verwendet die Anstalt den nebenstehend abgebildeten Kasten, der völlig aus Metall hergestellt und innen zur sicheren Beförderung der Glasgefäße mit einer starken Filzauskleidung versehen ist (Abb. 5).

Von verschiedenen Seiten wurde ich aufgefordert, für die Untersuchung des Wassers am Orte der Entnahme einen einfachen

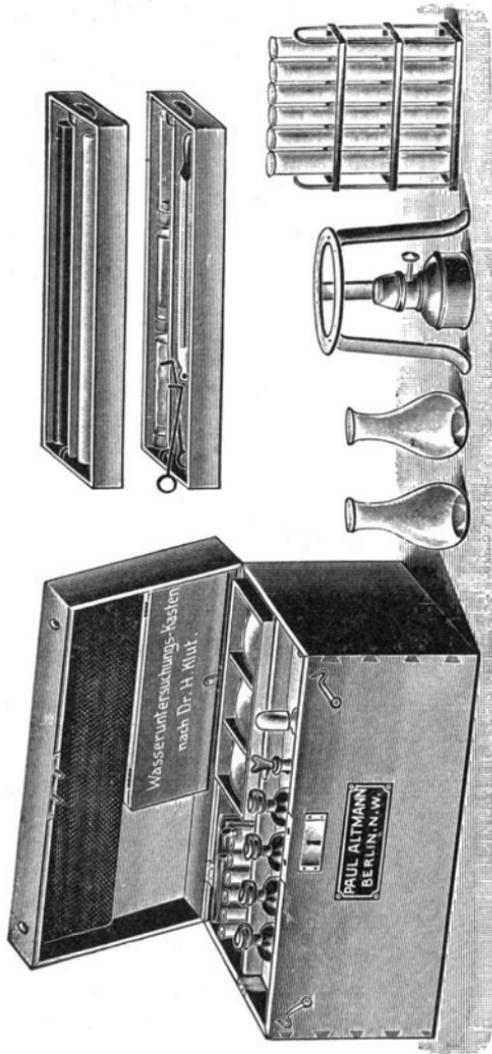


Abb. 6. Wasseruntersuchungskasten nach KLUT.

und handlichen Untersuchungskasten zusammenzustellen. Diesem Wunsche bin ich nachgekommen.

Der abgebildete „Wasserkasten“ (vgl. Abb. 6) enthält die Apparate nebst Reagenzien in flüssiger Form zur physikalischen und

¹ Pharm. Zentralhalle 70, Nr 12, 189 (1929).

chemischen Vorprüfung eines Wassers an Ort und Stelle. Aus den Ergebnissen dieser Untersuchungen erhält man in vielen Fällen schon ausreichende Anhaltspunkte über die Beschaffenheit und Brauchbarkeit eines Wassers.

Der Wasseruntersuchungskasten nebst Reagenzien ebenso wie die anderen erwähnten Apparate sind durch die Firma Paul Altmann, Berlin NW 6, Luisenstraße 47, erhältlich.

Nähere Angaben über das analytische Gerät des Wasserchemikers finden sich bei H. BACH: Chem. Fabrik 1927, Nr 6.

Untersuchung des Wassers¹ an Ort und Stelle.

Reihenfolge der Untersuchungen.

Es würde sich im allgemeinen empfehlen, die Untersuchungen in nachstehender Reihenfolge auszuführen:

- Bestimmung der Temperatur,
- „ „ Klarheit und Durchsichtigkeit,
- „ „ Farbe (auch als Nachweis der organischen Stoffe),
- Ermittlung organischer Verunreinigungen,
- Bestimmung des Geruches,
- „ „ Geschmackes,
- Prüfung auf salpetrige Säure,
- „ „ Salpetersäure,
- „ „ Ammoniak,
- „ der Reaktion,

¹ Nachstehend seien außer den bereits mitgeteilten noch einige ausführlichere, neuere Werke über Untersuchung von Wasser angegeben:

- BEYTHIEN, A., C. HARTWICH u. M. KLIMMER: Handbuch der Nahrungsmitteluntersuchung I. „Wasser“. Leipzig 1913.
- BUJARD-BAIERS Hilfsbuch für Nahrungsmittelchemiker. 4. Aufl. Berlin 1920.
- CZENSNY, R.: Die zu den wichtigsten chem. Methoden der Wasseruntersuchung benötigten Gerätschaften u. Chemikalien sowie ihre Anwendung auf der Reise u. im Labor. Z. Fischerei 24, 435 (1926).
- DOST-HILGERMANN: Grundlinien für die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser. 2. Aufl. Jena 1919.
- GRÜNHUT, L.: Trinkwasser und Tafelwasser. Leipzig 1920.
- KÖNIG, J.: Die Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe. 5. Aufl. Berlin 1923 — Chemie der menschlichen Nahrungsmittel und Genußmittel. 4. Aufl., III 3. Berlin 1919.
- OEHLMÜLLER, W., u. O. SPITTA: Die Untersuchung und Beurteilung des Wassers und des Abwassers. 4. Aufl. Berlin 1921.
- PROSKAUER, B., u. P. BORINSKI in H. BUNTE: Das Wasser. Braunschweig 1918.
- RÖTTGERS Lehrbuch der Nahrungsmittelchemie. 5. Aufl. Leipzig 1926.
- TILLMANS, J.: Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser. Halle a. d. S. 1915.
- WINKLER, L. W.: Trink- und Brauchwasser. In G. LUNGE u. E. BERL: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. 7. Aufl. I. Berlin 1921.

Ermittlung der Wasserstoffionenkonzentration,
 Einleitung der bakteriologischen Untersuchung,
 Prüfung auf Eisen,
 „ „ Kohlensäure und ihre Bestimmung (Kalkbedarf),
 Bestimmung des gelösten Luftsauerstoffes.
 In gewissen Fällen noch:
 Bestimmung der Chloride,
 „ „ Härte,
 Prüfung auf Blei,
 mikroskopische Prüfung und Probenahme für die biologische
 Untersuchung,
 Prüfung auf Mangan,
 Nachweis und Bestimmung von freiem Chlor sowie Hypochloriten
 im Wasser,
 Nachweis von Arsen,
 Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit,
 „ „ Radioaktivität,
 Untersuchung mit dem Interferometer.

Temperaturbestimmung.

Die Temperatur eines Trinkwassers liegt, wenn es ein Genußmittel sein soll, am besten zwischen 7° und 11° C. Nur reines kühles Wasser ist wohlschmeckend und erfrischend. Doch wird von den meisten Menschen auch Wasser mit einer Temperatur zwischen 5° und 7° und 12° und 15° C noch nicht unangenehm empfunden. Dagegen erfrischen Wässer mit höheren Wärmegraden nicht mehr, und es ist dies ein Hindernis für ihre Verwendung. Trinkwässer unter 5° C sind für viele Menschen geradezu gesundheitsschädlich.

Kaltes Wasser ist auch nachteilig beim Tränken des Viehes, z. B. wird beim Rindvieh die Milcherzeugung hierdurch ungünstig beeinflusst.

Die Ermittlung der Temperatur eines Wassers gibt häufig wertvolle Aufschlüsse über seine Herkunft. Grund- und Quellwässer haben eine gleichmäßige, von den Jahreszeiten wenig beeinflusste Temperatur. Auffällig hohe oder niedere Temperaturen sind oft ein Anzeichen dafür, daß das Wasser aus geringer Tiefe unter der Oberfläche stammt und somit vielleicht eine ungenügende Filtration im Boden erfahren hat. Darauf bezieht sich auch der Ministerialerlaß vom 23. April 1907, betr. Leitsätze für die Beschaffung hygienisch einwandfreien Wassers, in welchem es in § 6 heißt: „Größere Temperaturschwankungen weisen beim Grund- und Quellwasser darauf hin, daß Oberflächenwasser rasch und in erheblicher Menge dem unterirdischen Wasser zufließt. Das Gleichbleiben der Temperatur aber schließt das Vorhandensein solcher Zuflüsse noch nicht mit Sicherheit aus.“

Nach E. PRINZ und R. WEYRAUCH sind für die Temperatur des unterirdischen Wassers von ausschlaggebender Bedeutung: Die

Herkunft des Wassers, die geologische Beschaffenheit und Mächtigkeit des Wasserträgers, und zwar sowohl in lotrechter als auch in waagerechter Richtung, die Überlagerung des Grundwasserspiegels, die Geschwindigkeit der Wasserbewegung, die Nachbarschaft von Oberflächenwasser, die Höhenlage gegen den Meeresspiegel und die geographische Breite.

Über den Einfluß der Fortleitung des Wassers auf seinen Wärmegrad vgl. die näheren Angaben bei L. GRÜNHUT: Trinkwasser und Tafelwasser, S. 481. Leipzig 1920.

Über die Bewertung der Temperatur bei Versorgung mit Oberflächenwasser vgl. die Ausführungen von E. GÖTZE in Weyls Handbuch der Hygiene. 2. Aufl., I 1, Wasserversorgung, S. 24. Leipzig 1919.

Messung der Temperatur. Da, wie bereits erwähnt, die Temperatur nicht selten Auskunft zu geben vermag über die Herkunft des Wassers und darüber, ob das Wasser nachteiligen äußeren Einflüssen ausgesetzt ist, so sind Temperaturmessungen von großem Wert. Alle dazu dienenden Thermometer sollten deshalb stets vor ihrem Gebrauch auf ihre Genauigkeit geprüft werden. Am einfachsten geschieht dies durch einen Vergleich mit einem Normalthermometer. Man benutze, wenn irgend möglich, zur Temperaturbestimmung Thermometer aus Jenaer Normalglas, da diese im Laufe der Zeit ihren Null- und Siedepunkt nicht oder kaum verändern. Für praktische Zwecke genügen meist Thermometer, die halbe Grade anzeigen, für genauere Untersuchungen solche mit Einteilung in Zehntelgraden. Maximum- und Minimumthermometer sind für Wärmemessungen auch recht geeignet. Für fortlaufende Messungen verwendet man am besten selbstregistrierende Thermometer.

Zur Bestimmung der Temperatur bei Brunnen- oder Leitungswässern hält man das Thermometer in das fließende Wasser und beobachtet so lange, bis eine Veränderung der Temperatur nicht mehr stattfindet. Bei einem Oberflächenwasser nimmt man für die Temperaturbestimmung zweckmäßig eine große Probe (z. B. einen Eimer voll), taucht das Thermometer ganz in das Wasser und beobachtet bis zum gleichmäßigen Stand. Zum Vergleich mißt man in allen Fällen auch noch die bei der Entnahme der Wasserprobe herrschende Lufttemperatur.

Fehlerhaft ist es, wenn die Temperatur außerhalb des fließenden Wassers abgelesen wird, da hierdurch, besonders bei windigem Wetter, die Bestimmung ungenau wird.

Für genauere Bestimmungen von Grund- und Oberflächenwässern hat K. THUMM nach seinen Angaben von der Firma Paul Altmann,

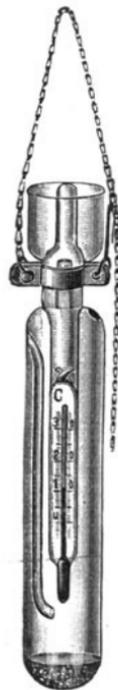


Abb. 7. Durchflußthermometer für Wasserwerke nach K. THUMM.

Berlin NW 6, ein auf dem Durchflußgrundsatz beruhendes Durchflußthermometer herstellen lassen, das besonders bei umfassenderen Untersuchungen recht zu empfehlen ist. Umstehende Abb. 7 zeigt ein solches Thermometer.

Klarheit und Durchsichtigkeit.

Trinkwasser soll klar und durchsichtig sein. Schwebestoffe dürfen nicht oder nur in äußerst geringer Menge darin enthalten sein. Selbst leicht getrübe Wasser stören schon beim Genuß. Der Laie hält vielfach trübes Wasser für gesundheitsschädlich. Wenn gleich die ungelösten Bestandteile häufig keine gesundheitlichen Schädigungen bedingen, z. B. Sand-, Lehm-, Tonpartikelchen, Eisenhydroxyd, Karbonate usw., so machen sie doch ein solches Wasser zum mindestens unappetitlich. Bei neuen Fassungsanlagen muß deshalb die Entsandung stets so weit getrieben werden, daß das geförderte Wasser klar und durchsichtig ist. Vielfach werden aber Trübungen des Wassers auch durch andere Stoffe, z. B. organischen Detritus, Stoff- und Holzfasern, Pilzfäden, Strohreste usw., hervorgerufen, die in der Regel dann Anzeichen der Verunreinigung des fraglichen Wassers durch äußere Einflüsse, zurückgebliebene Verschmutzungen vom Bau des Brunnens — schlechte Brunnenabdeckung¹, Nähe von Wohnstätten usw. — sind.

In dem gemeinsamen Erlaß des Ministers der geistlichen, Unterrichts- und Medizinalangelegenheiten sowie des Innern vom 23. April 1907, betr. die Gesichtspunkte für Beschaffung eines brauchbaren, hygienisch einwandfreien Trinkwassers, heißt es in § 5: „Trübungen in einem Quell- oder Grundwasser, die auf Erdteilchen beruhen, sind an sich ungefährlich; aber sie können, ähnlich wie die Bakterien, andeuten, daß ungenügend filtriertes Wasser eindringt. Feste Gesteine geben trübende Teilchen in der Regel nicht ab. Ebenso können kleine Wasserpflanzen und -tiere oder Luftblasen ein Anzeichen für ungenügende Bodenfiltration sein.“

Die Bestimmung der Klarheit und Durchsichtigkeit eines Wassers an Ort und Stelle selbst ist meist von gewisser Bedeutung; so sind beispielsweise eisenhaltige Grundwässer frisch geschöpft fast durchweg klar, aber schon nach kurzer Zeit beobachtet man im allgemeinen eine stetig zunehmende Opaleszenz, und schließlich erfolgt Ausscheidung feiner gelbbrauner Flöckchen von Eisenoxydhydrat². Das in dem Wasser anfangs gelöste Eisenbikarbonat wird durch den Zutritt von Luftsauerstoff in unlösliches Ferrihydroxyd verwandelt. Ferner kann bei Wässern mit hohem Gehalte an Kalziumbikarbonat

¹ Sehr lehrreich sind die verschiedenen Abbildungen über schlechte Brunnenabdeckungen in dem kleinen Buche von KISSKALT: Brunnenhygiene. Leipzig 1916.

² Es ist daher wichtig, anzugeben, ob die frisch geschöpfte Probe nach ganz kurzem Stehen einen Bodensatz zeigt und ob dieser bedeutend oder gering, fein oder flockig, gefärbt usw. ist.

durch Abspaltung der halbgebundenen Kohlensäure kohlensaurer Kalk ausgeschieden und hierdurch eine Trübung des Wassers bedingt werden. Auch bei Oberflächenwässern — wie Talsperren, Seen, Flüssen — kann einwandfrei die ursprüngliche äußere Beschaffenheit oft nur an der frisch entnommenen Probe festgestellt werden, da beim Versand und bei der späteren Prüfung durch biologische Vorgänge usw. bereits Veränderungen eingetreten sein können.

Zur Bestimmung der Klarheit eines Wassers hält man am einfachsten die frisch geschöpfte Probe in einem farblosen Glasgefäße von etwa 1—2 l Inhalt gegen das Licht und beobachtet. Besser aber verwendet man ca. 30 cm hohe und 3—5 cm weite farblose Glaszylinder mit ebenem Boden, die mit dem zu prüfenden Wasser bis zum Rande gefüllt werden; hierbei läßt sich eine etwaige Trübung des Wassers leicht feststellen, besonders bei auffallendem Licht. Durch Vorhalten einiger Finger gegen das Licht kann man auch eine teilweise Dunkelfeldbeleuchtung schaffen und auf diese Weise eine feinere Untersuchung der ungelösten Bestandteile ermöglichen. Bei Zuhilfenahme eine Lupe für diese Zwecke empfiehlt sich eine 10- bis 15malige Vergrößerung.

Als Grade der Klarheit wählt man zweckmäßig folgende Bezeichnung: klar, schwach opalisierend, opalisierend, schwach trübe, trübe und stark trübe. Als Maßstab für den Grad der Opaleszenz und Trübung einer Flüssigkeit seien hier zum Vergleich die von H. THOMS in Berlin nachstehend angegebenen Zahlenwerte mitgeteilt [vgl. Arch. Pharmaz. 1926, H. 7/8 u. F. HEBLER: Pharm. Ztg 71, Nr 98, 1541 (1926)].

Unter Opaleszenz versteht man eine Trübung, wie sie auftritt, wenn 10 ccm einer Mischung von 1 ccm n/100-Salzsäure und 99 ccm destilliertes Wasser mit 1 ccm n/10-Silbernitratlösung versetzt werden.

Opalisierende Trübung entspricht einer Trübung, die dadurch entsteht, daß 10 ccm einer Mischung von 2 ccm n/100-Salzsäure und 98 ccm destilliertes Wasser mit 1 ccm n/10-Silbernitratlösung versetzt werden.

Unter Trübung versteht man den Grad einer Trübung, die entsteht, wenn 10 ccm einer Mischung von 4 ccm n/100-Salzsäure und 96 ccm destilliertes Wasser mit 1 ccm n/10-Silbernitratlösung versetzt werden. Vgl. auch die Angaben im Deutschen Arzneibuch. 6. Ausgabe. 1926.

Enthält ein Wasser — z. B. aus einem Fluß¹ — ziemlich viele Schwebestoffe, und soll seine Durchsichtigkeit² gemessen werden, so wird am besten das unfiltrierte, gut durchgeschüttelte Wasser

¹ Eine gewisse Trübung, meist durch tonige und erdige Beimengungen, hat jedes Flußwasser — vgl. u. a. E. GÖTZE in Weyls Handbuch der Hygiene. 2. Aufl., I 1, „Wasserversorgung“, S. 15. Leipzig 1919.

² Vgl. auch N. P. MARASUJEFF: Über die Bestimmung des Durchsichtigkeitsgrades von Trink- und Gebrauchswässern. Z. Unters. Nahrungsmitt. usw. 17, 798 (1914); ferner GUILLERD: Ann. Hyg. publ. 1928, Nr 8; ferner Wasser u. Abwasser 25, H. 7 u. 8, 203 u. 234 (1929).

in einen mit ebenem Boden versehenen, aus farblosem Glase hergestellten, mit Zentimereinteilung und seitlichem, verschließbarem Bodenabflußrohr ausgestatteten Zylinder — Durchsichtigkeitszylinder (Abb. 8) — gegossen und der letztere über die beigegebene Snellensche Schriftprobe¹ Nr. I

1,0.

Der Jüngling, wenn Natur und Kunst ihn
anziehen, glaubt mit einem lebhaften Streben
bald in das innerste Heiligtum zu dringen.

5 4 1 7 8 3 0 9

gehalten. Durch Öffnen des Verschlusses des Abflußrohres läßt man schnell so lange Wasser abfließen, bis man die einzelnen Buchstaben und Zahlen der Leseprobe deutlich zu erkennen vermag.

Die Höhe der in dem Zylinder zurückgebliebenen Flüssigkeitsschicht, in Zentimetern ausgedrückt, wird als Durchsichtigkeitsgrad des Wassers betrachtet. Man muß besonders darauf achten, daß das fragliche Wasser in dem Zylinder sich nur ganz kurze Zeit aufhält, um ein Festsetzen ungelöster Bestandteile an den Wandungen und am Boden des Gefäßes möglichst zu vermeiden.

Um die Durchsichtigkeit bei Oberflächenwässern zu bestimmen, genügt oftmals für die Praxis folgende einfache Methode:

Man versenkt eine reine weiße Scheibe (Abb. 9), am besten aus Porzellan, in das Wasser. Diejenige Tiefe, gemessen von der Wasseroberfläche an, bei der die Scheibe eben für das Auge verschwindet, ist der Maßstab für die Durchsichtigkeit. Bei starker Wellenbewegung unterbleibt diese Art der Bestimmung besser, falls man nicht

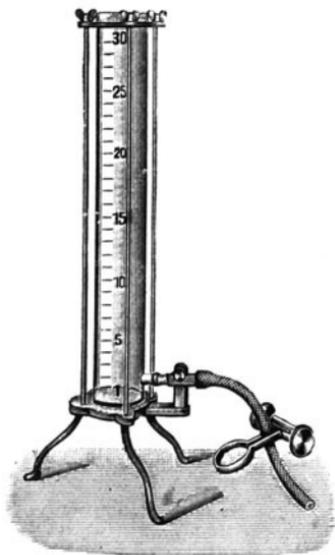


Abb. 8. Durchsichtigkeitszylinder.

für diese Untersuchung mit einem Wassergucker² (Abb. 10) ausgerüstet ist. Um hier einige Werte zu nennen, sei bemerkt, daß die Scheibe bei stärkerer Trübung des Wassers bei etwa 25–50 cm Tiefe

¹ Die betr. Schriftprobe ist bei der Firma Paul Altmann, Berlin NW 6, erhältlich.

² Vgl. R. KOLKWITZ: Biologische Probeentnahme- und Untersuchungsinstrumente. Mitt. Prüfungsanst. Wasserhyg. Berl. 1907, H. 9, 111. Ferner Pflanzenphysiologie. 2. Aufl. Taf. X. Jena 1922.

verschwindet; in klaren Gewässern dagegen erst bei einigen Metern unter der Wasseroberfläche. Die Farbe des Wassers spielt hierbei im allgemeinen eine untergeordnete Rolle.

Für genaue Bestimmungen der Klarheit von Wässern ist das von J. KÖNIG, Münster i. W., vorgeschlagene Diaphanometer¹ zu empfehlen, dessen Einrichtung auf der Anwendung von Tauchröhren und der Vergleichung durch ein Lummer-Brodhunsches Prisma beruht. Als einheitliches Maß für den Ausdruck der trüben Beschaffenheit können die mit diesem Apparate ermittelten Werte dienen.



Abb. 9. Sichtscheibe.

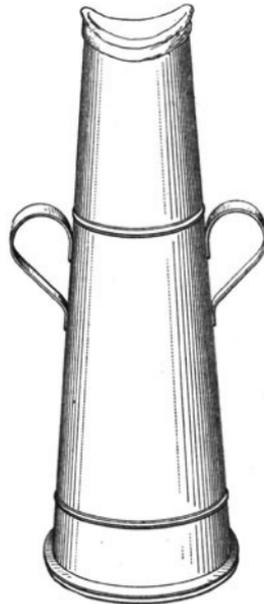


Abb. 10. Wassergucker.

Von weiteren Verfahren zur genaueren Bestimmung des Durchsichtigkeits- oder Trübungsgrades von Wässern seien genannt:

Das Normal-Trübungsmaß des U. S. geological Survey Department² von ALLEN HAZEN und GEORGE C. WHIPPLE, das auch bei uns in Deutschland viel benutzt wird. Bei dieser Bestimmung wird ein Maßstab in das zu prüfende Wasser eingetaucht, der an seinem unteren Ende einen Platinstift von 1 mm Stärke trägt. Die

¹ KÖNIG, J.: Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl., **31**, 131. Berlin 1920. Das Diaphanometer wird von dem optischen Institut A. Krüß in Hamburg angefertigt.

² Vgl. auch Z. Unters. Nahrungsmitt. usw. **6**, 566 (1903) u. J. Gasbeleucht. u. Wasserversorg. **1902**, Nr 38, 710.

Tauchtiefe, bei der die Platinnadel für das Auge eben unsichtbar wird, gilt als Maß der Trübung. Die Einteilung geschieht nach bestimmten Trübungsgraden. Als Vergleichsflüssigkeit dient eine Aufschwemmung von reiner Kieselsäure in Wasser. Als „Einheit der Trübung“ gelten 100 Teile Kieselsäure (SiO_2) zu einer Million Teilen Wasser in feinsten Verteilung. Ausführlich ist dieses Verfahren unter Beigabe von Abbildungen und Zahlentafeln beschrieben bei A. GÄRTNER¹ und O. SPITTA².

An Stelle der Kieselsäure hat man auch die durch das Mastixharz sich im Wasser bildende Trübung³ als Vergleich vorgeschlagen.

JACKSONS Kerzen-Trübungsmesser (Candle Turbidimeter) wird besonders in Amerika für stärkere Trübungen im Wasser benutzt. Die Vorrichtung besteht aus einem eingeteilten, in eine Metallhülse eingeschlossenen Glaszylinder mit ebenem Boden. Unter dem Zylinder steht in einem Abstand von 7,6 cm eine Normkerze. Von dem zu untersuchenden Wasser wird so lange in den Glaszylinder eingegossen, bis das Bild der Flamme beim Durchblicken von oben gerade verschwindet. Nähere Angaben über die Bestimmung des Trübungsgrades auf Grund von Zahlentafeln finden sich bei O. SPITTA⁴.

K. KISSKALT⁵ bringt das zu prüfende Wasser in eine 20 cm lange und 7 cm weite Glasröhre, die mit einem Metallmantel umgeben ist. Auf die oben offene und unten mit einer Glasplatte verschlossene Röhre läßt man Licht von bestimmter Stärke (am besten elektrisches Glühlicht) fallen, und zwar von oben durch die Wassersäule auf einen weißen Gegenstand. Die Ermittlung der Lichtstärke geschieht mit dem Weberschen Photometer. Die Prüfung geschieht in einem dunklen Raume.

W. MECKLENBURG und VALENTINER⁶ benutzen zur Messung von Trübungen ein besonderes optisches Verfahren, bei dem der Grad der Trübung die Helligkeit des Tyndallstreifens bedingt. Das Tyndallphänomen⁷ wird in der Flüssigkeit von einem eindringenden Lichtbündel erzeugt. Das „Tyndallmeter“ liefert die Firma Franz Schmidt & Haensch, Berlin S 42. Auch das Nephelometer nach KLEINMANN [Biochem. Z. **99**, 130 (1919)] kommt für diese Zwecke in Betracht.

¹ GÄRTNER, A.: Die Hygiene des Wassers, S. 52. Braunschweig 1915.

² OHLMÜLLER-SPITTA: Die Untersuchung und Beurteilung des Wassers und des Abwassers. 4. Aufl., S. 8. Berlin 1921. — Vgl. auch ILZHEFER: Arch. f. Hyg. u. Bakt. **101**, H. 1 (1929).

³ DERNBY, K. G. im J. Gasbeleucht. u. Wasserversorg. **1916**, Nr 51, 642.

⁴ OHLMÜLLER-SPITTA: a. a. O. S. 11.

⁵ KISSKALT: Eine neue Methode zur Bestimmung der sichtbaren Verunreinigung von Fluß- und Abwasser. Hyg. Rdsch. **1904**, Nr 21, 1036.

⁶ MECKLENBURG u. VALENTINER: Ein Apparat zur Messung von Trübungen (Tyndallmeter). Z. Instrumentenkde **1914**, 209.

⁷ Über das Tyndallphänomen s. bei E. LAMLA: Grundriß der Physik. 5. Aufl., S. 143. Berlin 1925.

Von neueren Apparaten seien noch erwähnt: das Tubido-Kolorimeter (Trübungs- und Tönungsmesser) nach H. DOLD, Marburg a. L., das in der Chem.-Ztg 49, 842 (1925) näher beschrieben ist, und der Trübungs- und Farbmesser für Wasseruntersuchungen nach OLSZEWSKI-ROSENMÜLLER, Dresden, das ebenfalls in der Chem.-Ztg 50, 694 (1926) eingehend beschrieben ist.

Ein photoelektrischer Trübungsmesser. HAASE, L. W., und H. THIELE: Gas- u. Wasserfach 71, 414 (1928). Weitere Angaben finden sich in Wasser u. Abwasser 26, H. 3, 79, 80 (1929). Eine zusammenfassende Arbeit über Trübungsmessung findet sich bei E. NAUMANN im Jb. Vom Wasser 3. Berlin 1929.

Prüfung auf Farbe.

Vollkommen farbloses Grundwasser findet man in der Natur nur selten, jedoch ist im allgemeinen die Färbung so gering, daß sie praktisch nicht in Betracht kommt. Die chemisch reinem Wasser eigene Farbe¹ ist in 5 m hoher Schicht rein himmelblau. Oberflächenwasser² ist dagegen fast stets mehr oder weniger deutlich gefärbt. Bedingt kann eine Färbung von Wasser sein durch Auslaugungsprodukte des Bodens, z. B. Huminstoffe, oder auch durch Zuführung mancher organischer Verunreinigungen. Findet eine direkte Zuführung von Farbstoffen statt, so zeigt sich für gewöhnlich ein gelblicher bis gelbbrauner Farbenton des Wassers. Hygienische Bedeutung gewinnt die Färbung eines Wassers nur dann, wenn sie durch menschliche oder tierische Abfallstoffe hervorgerufen wird. Ein durch natürliche Beeinflussung gefärbtes Wasser, z. B. aus Moor-gegenden, ist zwar an sich gesundheitlich unbedenklich, regt jedoch zum Genusse nicht gerade an³.

In dem bereits erwähnten gemeinsamen Erlaß der Minister der geistlichen, Unterrichts- und Medizinalangelegenheiten sowie des Innern vom 23. April 1907, betr. die Gesichtspunkte für Beschaffung eines brauchbaren, hygienisch einwandfreien Trinkwassers heißt es in § 3 bei der Wahl des Wassers:

„Das Wasser soll möglichst farblos, klar, gleichmäßig kühl, frei von fremdartigem Geruch oder Geschmack, kurz von solcher Beschaffenheit sein, daß es gern genossen wird.“

Da eine Färbung in einem ursprünglich farblosen Wasser auch nachträglich durch bestimmte Veränderungen, wie beispielsweise Aus-

¹ Vgl. K. A. HOFMANN: Lehrbuch der anorganischen Chemie. 6. Aufl., S. 60. Braunschweig 1928. — OETTLINGER, E.: Die Farbe des Wassers. Berlin 1919. — SPLITTGERBER, A.: Die Farbe von Wässern. Wasser u. Gas 1922, Nr 34.

² Vgl. H. BUNTE: Das Wasser, S. 166, 215. Braunschweig 1918. — HALBFASS, W.: Das Süßwasser der Erde, S. 40. Leipzig 1914. — MULSOW, K.: Die Farbe der Gewässer. Allg. Fischerei-Ztg 1913, 194.

³ Vgl. FINGER: Die Wasserversorgung in den Marschen des Reg.-Bez. Stade. Klin. Jb. 19. Jena 1908. — GÄRTNER, A.: Die Hygiene des Wassers, S. 47. Braunschweig 1915.

scheiden von Eisenhydroxyd, erfolgen kann, so empfiehlt es sich, zur Erlangung einwandfreier Befunde die Farbe möglichst sogleich nach der Entnahme festzustellen. Läßt sich eine Färbung des Wassers nicht ohne weiteres schon in dem Schöpfgefäße erkennen, so prüft man am einfachsten auf die Weise, daß man einen farblosen Glaszylinder von 20–25 mm l. W., nicht unter 40 cm Länge und plattem Boden, mit dem zu prüfenden Wasser anfüllt. Zur Fernhaltung der seitlich einfallenden, störenden Lichtstrahlen ist ein Überzug von schwarzem Papier, Lack oder Metallhülse usw. erforderlich. Die Beobachtung der Wassersäule geschieht am besten von oben her über einer dem freien Tageslichte ausgesetzten weißen Unterlage (Porzellanplatte). Zum Vergleiche kann man sich eines gleich großen, mit destilliertem Wasser gefüllten Zylinders bedienen. In den meisten Fällen wird man hierbei eine Färbung des Wassers beobachten können.

Wasser, das durch ungelöste Stoffe, wie Sand-, Ton- und Lehm-partikelchen usw. gefärbt erscheint, wie man es oft bei neuen Bohrbrunnen beobachtet, muß vorher filtriert werden.

Zur genaueren kolorimetrischen Bestimmung der Farbe eines Wassers sind eine Reihe von Verfahren¹ bekannt. Meist wird die Färbung durch Huminstoffe bedingt (Moorwässer). Der Farbenton solcher Wässer ist je nach der Menge dieser Stoffe gelblich bis gelbbraun; er hat dann viel Ähnlichkeit mit der Farbe verdünnter Karamellösungen, weshalb man diesen Farbstoff als Vergleichsflüssigkeit zur annähernden Bestimmung der Färbung² eines Wassers besonders früher oft benutzt hat.

Bereitung der Karamellösung. 1 g chemisch reiner Rohrzucker wird in 50 ccm destillierten Wassers gelöst, hierzu 1 ccm verdünnter Schwefelsäure (1+2) getan und das Gemisch genau 10 Minuten lang im schwachen Sieden erhalten; darauf wird 1 ccm 33proz. Natronlauge hinzugefügt und wiederum 10 Minuten lang gelinde kochen gelassen. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit auf 1 l gebracht. Von dieser Lösung entspricht alsdann jedes Kubikzentimeter 1 mg Karamel. Die Lösung ist gut verschlossen und vor Licht geschützt aufbewahrt haltbar.

Ausführung der Bestimmung. Das, falls trübe, zu filtrierende Wasser bringt man in den oben beschriebenen Zylinder bis zu einer Höhe von 40 cm. In dem zweiten gleich großen Zylinder wird zu dem destillierten Wasser so lange — ebenfalls in 40 cm Höhe — vorsichtig von der Karamellösung kubikzentimeterweise zugesetzt, bis beide Farbtöne gleich oder fast gleich sind. Die angewandte

¹ Eine nähere Beschreibung der verschiedenen Verfahren findet man bei J. KÖNIG: Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl., 31, 135. Berlin 1920 und bei G. u. H. KRUESS: Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse. 2. Aufl. Hamburg u. Leipzig 1909.

² Vgl. auch OHLMÜLLER-SPITTA: Wasser und Abwasser. 4. Aufl., S. 12. Berlin 1921.

Menge Farblösung gibt den Grad der Färbung des betreffenden Wassers an (Verfahren nach KUBEL-TIEMANN).

In Amerika bedient man sich zur Farbenbestimmung der Wässer einer Vergleichslösung, die durch Mischung einer Kaliumplatinchloridlösung mit Kobaltchloridlösung hergestellt wird. Die Vergleichslösung, welche die Farbe 500 hat, wird dadurch erhalten, daß man 1,245 g Kaliumplatinchlorid = 0,5 g Pt und 1,01 g krist. Kobaltchlorür = 0,25 g Co in 100 ccm Salzsäure (d:1,19) löst und mit destilliertem Wasser zu 1 l auffüllt. Durch Verdünnen dieser Lösung werden Vergleichslösungen hergestellt, deren Farbe mit 5 – 10 – 15 – 20 – 25 – 30 – 35 – 40 – 50 – 60 – 70 bezeichnet wird. Die Zahlen entsprechen Milligramm Platin im Liter (Platin-Kobalt-Verfahren nach ALLAN HAZEN und WHIPPLE).

An Ort und Stelle der Wasserentnahme verwendet man statt dieser Lösungen zweckmäßig Kobalt-Kaliumplatinchloridglasplatten¹, die entsprechend gefärbt sind und als Verschuß am Ende einer Aluminiumröhre angebracht werden, so daß sie mit einer in einem 20 cm hohen Aluminiumrohre untergebrachten Schicht des zu prüfenden Wassers verglichen werden können. Mit diesem Apparat hat man fast durchweg günstige Ergebnisse erhalten.

Für die Bestimmung der Farbe von Oberflächenwässern versenkt man gleichfalls, wie bei der Bestimmung der Klarheit angegeben, eine weiße Scheibe. Dabei wird es im allgemeinen genügen, wenn diese einige Dezimeter bis einige Meter tief unter die Wasseroberfläche versenkt wird. Die hierbei eintretende oft bedeutende Farbenveränderung der weißen Scheibe gibt eine für die Praxis ausreichende Bestimmung der Farbe des Wassers. Eine genaue Angabe des Farbentons ist nur erreichbar durch Vergleichung mit bestimmt getönten Flüssigkeiten oder Glasscheiben².

Mit Hilfe des von J. KÖNIG, Münster, vorgeschlagenen Diaphanometers läßt sich auch die Farbe der Wässer genau feststellen. Der Apparat kann als Kolorimeter für Farbstofflösungen verschiedenster Art benutzt werden³.

Neuerdings verwendet man auch mit gutem Erfolge den Ostwaldschen Farbnormenatlas in Verbindung mit 40 cm langen Schau- röhren (Lieferant: Verlag Unesma in Leipzig). Besonders in der Seenkunde verwendet man zur Bestimmung der Farbe die Forel-Ule-Skala. Vgl. W. ULE: Physiogeographie des Süßwassers. Leipzig u. Wien 1925.

Die Farbe des nicht getrübbten, natürlichen Wassers im durchfallenden Lichte ist blau, blaugrün, grün, gelb oder braun je nach

¹ Dieses Verfahren empfiehlt besonders A. GÄRTNER in seinem Handbuch der Hygiene des Wassers, S. 56. Braunschweig 1915. Der Apparat wird von ihm unter Beigabe von Abbildungen genau beschrieben. Lieferant Paul Altmann, Berlin NW 6.

² KOLKWITZ, R.: Pflanzenphysiologie. 2. Aufl., S. 226. Jena 1922.

³ KÖNIG, J.: Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel **31**. Allgemeine Untersuchungsverfahren. 4. Aufl., S. 131. Berlin 1920.

dem Gehalte an färbenden organischen Stoffen. Durch die Vegetationsfarbe infolge Anwesenheit zahlreicher gefärbter Lebewesen kann die Eigenfarbe verdeckt werden, z. B. in „Blutseen“ durch *Euglena sanguinea*. Farbige Abbildungen, die die vorstehenden Darlegungen wiedergeben, finden sich bei R. KOLKWITZ¹. In dieser Arbeit ist auch darauf hingewiesen, daß der Kaliumpermanganatverbrauch (Bestimmung der organischen Stoffe) in blauen Seen etwa 1—3 mg für 1 l beträgt; in großen grünen Seen 6—14 mg; in gelben Seen 30—40 mg und in braunen (moorigen) Seen meist über 50 mg KMnO_4 für 1 l.

Danach darf ein natürliches Oberflächenwasser, welches in einer größeren Flasche von etwa 1,5 l einen gelblichen Farbenton zeigt, nicht viel weniger als etwa 14 mg KMnO_4 für 1 l zur Oxydation der organischen Stoffe verbrauchen.

Für klare Grundwässer ergeben sich ähnliche Farbenabstufungen wie für klare, natürliche Oberflächenwässer.

Nachweis der organischen Stoffe.

Die Bestimmung der organischen Stoffe eines Wassers führt man fast durchweg durch Kochen einer bestimmten Wassermenge mit einer Kaliumpermanganatlösung von genau bekanntem Gehalt aus (Oxydierbarkeitsbestimmung). Der Verbrauch eines Wassers an Kaliumpermanganat ist ein Maßstab für die Menge der oxydierbaren Stoffe. Man drückt die Menge der organischen Stoffe in einem Wasser am besten durch Angabe der verbrauchten Milligramm Kaliumpermanganat für 1 l aus oder auch, wie öfters üblich, als Sauerstoffverbrauch in Milligramm. Die Angabe als organische Substanzen, wie dies mitunter noch geschieht, ist wissenschaftlich nicht richtig, da die organischen Stoffe sehr abweichende Werte bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefern. Es werden durch gleiche Mengen verschiedener organischer Substanzen unter denselben Bedingungen ganz unterschiedliche Mengen von Kaliumpermanganat reduziert². Aus dem Ausfall der Kaliumpermanganatprobe lassen sich nur bedingt allgemeine Schlüsse auf die Menge der in einem Wasser vorhandenen organischen Stoffe ziehen. Die Kaliumpermanganatmethode läßt nur einen allgemeinen Rückschluß zu, da gleiche Gewichtsmengen verschiedener organischer und stickstoffhaltiger organischer Stoffe wechselnde Mengen von Kohlenstoff oder Kohlenstoff und Stickstoff enthalten. Dennoch ist diese Bestimmung bei der Wasseruntersuchung und Beurteilung

¹ Die Farbe der Seen und Meere. Dtsch. Vjschr. öff. Gesdh.pfl. **42**, H, 2 (1910). Vgl. auch R. KOLKWITZ: Pflanzenphysiologie. 2. Aufl. Taf. IX, S. 226. Jena 1922. — VON UND ZU AUFSSESS, OTTO Freih.: Die Farbe der Seen. Inaug.-Diss. München 1903. — BLOCH, W.: Die Eigenfarbe des Wassers. Das Wasser **1918**, Nr 17, 201.

² Beispielsweise sind zur Oxydation von 1 g Fett und 1 g Zucker ganz verschiedene Mengen von Kaliumpermanganat erforderlich.

von gewisser praktischer Bedeutung. Um vergleichbare Werte zu erhalten, hat man nach J. KÖNIG¹ folgende Vereinbarung getroffen: 40 ccm 1/100 Normal-Kaliumpermanganatlösung = 12 mg Kaliumpermanganat = 3 mg Sauerstoff = 63 mg organische Stoffe. Zu berücksichtigen² ist, daß Kaliumpermanganat auch auf anorganische Verbindungen einwirkt. Bei Wasser kommt für gewöhnlich Eisenoxydul, salpetrige Säure und Schwefelwasserstoff in Betracht:

1 Teil FeO	verbraucht zur Oxydation	0,44	Teile	KMnO ₄
1 „ N ₂ O ₃	„ „ „	1,66	„ „	„
1 „ H ₂ S	„ „ „	1,86	„ „	„

Für die Praxis ist jedoch meist eine Korrektur nicht nötig, da die hierdurch bedingten geringen Mengen Mehr-Kaliumpermanganatverbrauch für die Beurteilung nur selten von größerer Bedeutung sind.

Reine Trinkwässer haben für gewöhnlich einen Kaliumpermanganatverbrauch unter 12 mg KMnO₄ für 1 l. Verunreinigtes Wasser hat fast immer einen höheren Kaliumpermanganatverbrauch. Man darf aber nicht jedes Wasser mit viel organischen Stoffen ohne weiteres als verunreinigt ansehen, wie dies manchmal geschieht. Es gibt viele Trinkwässer, die hygienisch ganz einwandfrei sind und einen oft nicht unwesentlich höheren Kaliumpermanganatverbrauch³ aufweisen, z. B. die der Grundwasserversorgung der Stadt Berlin. Die meisten Wässer aus moorigem Untergrunde usw. haben einen höheren Gehalt an organischen Stoffen, der nur selten eine gesundheitliche Bedeutung erlangt (Humussubstanzen). Letztere stellen schwer völlig zu oxydierende Verbindungen dar. Nach E. WOLLNY⁴ enthalten die Humusstoffe dieselben Bestandteile wie die Pflanzen- und Tierreste, aus denen sie entstanden sind, aber in einem teilweise anderen Mengenverhältnis, je nach dem Grade und den äußeren Ursachen der Zersetzung. Indem der Humus fortwährend Umwandlungen unterliegt, bildet er eine Substanz, die keine bestimmte chemische Zusammensetzung hat und auch kein Gemisch von bestimmten chemischen Verbindungen darstellt, sondern aus einer Gruppe veränderlicher und noch unzulänglich erforschter Zersetzungsgebilde besteht. Alle Bemühungen, die darauf gerichtet waren, aus dem Humus Verbindungen von stets gleicher Zusammensetzung

¹ Die Verunreinigung der Gewässer, deren schädliche Folgen sowie die Reinigung von Trink- und Schmutzwasser. 2. Aufl., 1, 54. Berlin 1899.

² Vgl. auch L. W. WINKLER: Beitrag zur Bestimmung des Reduktionsvermögens natürlicher Wässer. Z. anal. Chem. 1914, 561.

³ Vgl. u. a. FINGER: Die Wasserversorgung in den Marschen des Reg.-Bez. Stade. Klin. Jb. 19 (1908).

⁴ Die Zersetzung der organischen Stoffe und die Humusbildungen, S. 214. Heidelberg 1897; ferner P. EHRENBURG: Die Bodenkolloide. Dresden u. Leipzig 1915. — RAMANN, E.: Bodenkunde. 3. Aufl. Berlin 1918. — STREMMER, H.: Grundzüge der praktischen Bodenkunde. Berlin 1926. — STEBUTT, A.: Lehrbuch der allgemeinen Bodenkunde. Berlin 1930.

zu gewinnen, müssen als mehr oder weniger verfehlt angesehen werden. Die aus dem Humus rein dargestellten Bestandteile wie Ulmin, Ulminsäure, Humin, Huminsäure¹, Quellsäure, Quellsatzsäure usw. haben fast ausschließlich wissenschaftliche Bedeutung.

Nach BR. TACKE, Bremen, kann man allgemein Humusstoffe als überwiegend organische, aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff gebildete kolloidhaltige Mineralien bezeichnen, die wechselnde Mengen anderer Bestandteile wie Schwefel, Phosphor, namentlich Asche enthalten und meist dunkel gefärbt sind. In erdfeuchtem Zustande sind sie stark wasserhaltig und schrumpfen beim Austrocknen in wechselnder Stärke zusammen. Beim Wiederbenetzen nimmt die lufttrockene Masse in verschiedener Stärke Wasser auf, ohne jedoch stets den ursprünglichen Sättigungsgrad zu erreichen. Sie bildet mehr oder weniger weiche, erdige und krümelige Massen. Nähere Angaben hierüber finden sich bei TACKE: *Neuzeitliche Moorkultur* H. 1. Berlin: P. Parey.

Sind Verunreinigungen des Grundwassers durch tierische und pflanzliche Stoffwechsel- oder Umsetzungsgebilde ausgeschlossen, so zeigt der Kaliumpermanganatverbrauch in der Mehrzahl der Fälle sog. Humusstoffe (Huminstoffe) an.

Bestimmte Reaktionen auf Humusstoffe² sind, wie auch nach Vorstehendem anzunehmen ist, nicht bekannt, dürften auch wohl kaum bei der sehr verschiedenartigen Zusammensetzung dieser Verbindungen gefunden werden. Als allgemeine Merkmale können angesehen werden je nach dem Gehalte der Wässer an Huminstoffen:

Farbe: gelblich bis gelbbraun,

Geruch: schwach bis stark dumpfig-moorig,

Geschmack: eigenartig, fade,

Reaktion: vielfach schwach bis deutlich sauer gegen Lackmus.

„In gesundheitlicher Hinsicht sind Huminstoffe³ im Wasser belanglos, stellen aber einen Schönheits-, zuweilen auch einen Geschmacksfehler dar, der durch Filtration des Wassers wohl gebessert, aber nicht immer beseitigt werden kann.“ Nach TIEMANN-GÄRTNER: *Handbuch der Untersuchung und Beurteilung der*

¹ Über Humussäuren (Huminsäuren) vgl. u. a. S. ODÉN: *Die Huminsäuren*. Dresden 1919. — BÜLOW, K. v.: *Handbuch der Moorkunde*. Berlin 1930; ferner bei BR. TACKE u. seinen Mitarbeitern: *Landw. Jb.* **45**, 195 (1913).

² Über Nachweis und Bestimmung von Humusstoffen s. bei C. BLACHER: *Das Wasser in der Dampf- und Wärmetechnik*. Leipzig 1925.

³ Gemeinsamer Erlaß der Minister der geistl. Unterrichts- und Medizinalangelegenheiten und des Innern vom 23. April 1907, betr. die Gesichtspunkte für Beschaffung eines brauchbaren, hygienisch einwandfreien Wassers, zu Nr. 7, Erläuterungen. *Minist.bl. Med.- u. med. Unterrichtsangel.* **1907**, Nr 11, 169. — GÄRTNER, A.: *Die Hygiene des Wassers*, S. 444. Braunschweig 1915.

Wässer (4. Aufl. Braunschweig 1895), sind die Humussubstanzen nicht giftig; selbst Wässer, die verhältnismäßig größere Mengen davon enthalten, wirken, auch wenn sie andauernd genossen werden, nicht gesundheitsschädlich. Wässer mit größerem Gehalt an Huminstoffen beeinträchtigen das gute Aussehen und den Geschmack und sind daher, wenn angängig, als Genuß- und Gebrauchswasser zu vermeiden. Im Hausgebrauch stört Moorwasser besonders beim Waschen durch Gelbfärben und Muffigwerden der Wäsche.

Für gewerbliche Zwecke, wie Bleicherei, Färberei, Papierherstellung usw., ist gelbes Wasser störend. Zu Kesselspeisezwecken sind Torf- und Moorwässer mit viel Huminstoffen nicht geeignet, da sie die Kessel stark angreifen.

Nach E. PRINZ¹ sollte der Hydrologe von der Verwendung huminstoffreicher Wässer möglichst abraten, da solche meist technisch schwer zu entfärben sind.

Zur Entfärbung solcher Wässer werden häufig mit Erfolg Chemikalien, wie Aluminiumsulfat (z. B. in Hamburg, Neiß, Stralsund, in Verbindung mit Kalk Plauen, Bremen), Aluminiumchlorid, Eisenverbindungen, Kaliumpermanganat (z. B. in Senftenberg-Lausitz), Ozon, Chlor usw. verwendet. Nähere Angaben hierüber finden sich in meinem Buche: Trink- und Brauchwasser. Berlin 1924.

Die Oxydierbarkeitsbestimmung eines Wassers durch Kaliumpermanganat ist am Orte der Entnahme infolge des Kochens der Probe usw. mehr oder weniger unbequem und zeitraubend. Nach meinen Untersuchungen kann diese Bestimmung bei Trinkwässern sowie bei nicht durch organische Stoffe allzu stark verunreinigten Oberflächenwässern später im Laboratorium noch gut ausgeführt werden. Die erhaltenen Unterschiede sind fast stets praktisch ohne Belang, sofern dafür Sorge getragen wird, daß die betreffenden Wasserproben in möglichst gefüllten und gut verschlossenen, reinen Flaschen der betreffenden Untersuchungsstelle unverzüglich zugesandt werden. Daß die Proben beim Versand kühl aufzubewahren sind, darf wohl als selbstverständlich angesehen werden.

Wässer mit einem höheren Gehalt an organischen Stoffen² kann man oft schon daran leicht erkennen, daß die frisch geschöpfte Probe — etwa 1 l Wasser — schwach bis deutlich gelblich gefärbt aussieht. Sehr häufig kann man beobachten, daß Wässer mit einem Verbrauch von 14 mg KMnO_4 für 1 l aufwärts in dem bei dem Artikel Farbe angegebenen Glaszylinder — frisch geschöpft — schwach gelblich bis gelb, je nach dem KMnO_4 -Verbrauch³, erscheinen. Somit kann man am Orte der Entnahme aus der Stärke der Färbung vielfach ungefähr auf den Gehalt eines natürlichen Wassers an organischen Stoffen schließen.

¹ PRINZ, E.: Handbuch der Hydrologie. 2. Aufl. Berlin 1923.

² Vgl. auch K. MULSON in Wasser und Abwasser 7, Nr 617, 351 (1913/14).

³ Vgl. auch R. KOLKOWITZ: l. c. — Dtsch. Vjschr. öff. Gesdhpfl. 42, H. 2 (1910) — Pflanzenphysiologie. 2. Aufl., S. 226 (1922).

Über die in der Praxis üblichen Verfahren zur Bestimmung der organischen Substanz im Wasser vgl. die beiden Arbeiten von CZENSNY in Z. Fischerei **26**, H. 4 (1928). und KEISER in Arch. Hyg. **100**, 40 (1928).

Ermittlung organischer Verunreinigungen im Wasser. (Praktisches Schnellverfahren.)

Verunreinigte Wässer kennzeichnen sich vielfach schon durch ihr nicht klares Aussehen, ihren Geruch und ihre mehr oder weniger gelbliche bis gelbe Farbe, die durch den Gehalt des Wassers an organischen Stoffen bedingt sein kann, sofern es sich nicht um ausgedehntes Eisenhydroxyd (Eisenoxyd) handelt. Die organischen Stoffe sind sowohl menschlicher oder tierischer als auch pflanzlicher Herkunft und sind im Wasser teilweise als hydrophile, d. h. wasser-aufnehmende Kolloide, gelöst vorhanden; sie haben nun die Eigenschaft, beim Schütteln eines solchen Wassers Blasen- und Schaumbildung zu erzeugen. Hierauf beruht das von BECK und J. v. DARANYI ausgearbeitete Verfahren zur einfachen und schnellen Feststellung der Verschmutzung von Wasser. Die genannten Forscher fanden, daß selbst nur geringfügig verunreinigtes Wasser durch mehrere Sekunden langes Schütteln im Reagenzglas Blasen und Schaum an der Oberfläche des Wassers entstehen läßt, die erst nach kürzerer oder längerer Zeit verschwinden.

Einwandfrei läßt sich diese Prüfung jedoch nur mit frischem Wasser sogleich am Orte der Entnahme ausführen, da die im Wasser gelösten Bestandteile bei längerem Stehen ihre Eigenschaften zum Teil ändern.

Bei Moorwässern ist infolge ihres hohen Gehaltes an organischen, sog. Huminstoffen bei der Anwendung dieses Verfahrens Vorsicht geboten, da diese beim Schütteln ebenfalls Schäumen verursachen können, ohne daß solche Wässer an sich verschmutzt zu sein brauchen.

Zur Ausführung der Probe verwendet man Reagenzgläser, die mit dem Untersuchungswasser zuvor mehrmals ausgespült sind. Zur Prüfung wird das Reagenzglas zu etwa $\frac{3}{4}$ mit dem betreffenden Wasser angefüllt und 10 Sekunden lang in waagerechter Richtung gleichmäßig kräftig hin und her geschüttelt.

Um die Blasenbildung deutlicher zu erkennen, kann man nach dem Vorschlage von BECK vor dem Schütteln der Wasserprobe 2 Tropfen Methylenblaulösung oder 2 Tropfen Alizarintinte (Pelikan-tinte) hinzufügen. Das Untersuchungsergebnis wird durch die beiden Farbstofflösungen weit deutlicher ausgeprägt. Die Methylenblaulösung wird zweckmäßig nach der Vorschrift von SELIGMANN hergestellt. (1 g Methylenblau med., 20 g Alkohol abs., 29 ccm dest. Wasser werden mit keimfreiem Wasser auf das 120fache verdünnt.)

Je nach der Stärke des Schaums und der Dauer seines Bestehenbleibens über dem Wasser wird der Befund als negativ, wenig, stark oder sehr stark positiv bezeichnet. Im ersten Falle verschwindet der Schaum bereits nach 1—2 Sekunden nach Aufhören des Schüt-

telns wieder, im andern Falle bleibt der Schaum mehrere Sekunden und noch länger stehen und geht nach und nach in Perlen über, die am Rande des Reagenzglases sich ansetzen und hier einige Zeit halten. Ist die Probe negativ, so verschwinden diese Perlen auch nach kürzester Zeit und sind in diesem Falle kleinblasig, während sie bei positivem Befunde großblasig aussehen.

Weitere ausführliche Angaben hierüber finden sich in folgenden Veröffentlichungen:

BECK, M. (Stade): Über eine einfache Art zur Feststellung der Verschmutzung und der Härte von Gebrauchswässern beim Gebrauch zu Desinfektionslösungen. *Z. Desinf.* **17**, H. 5 (1925).

DARANYI, J. v. (Budapest): Die Anwesenheit von hydrophilen Kolloiden im Trinkwasser. *Dtsch. med. Wschr.* **51**, Nr 1 (1925).

FREUNDLICH, H.: Grundzüge der Kolloidlehre. Leipzig 1924.

LIESEGANG, RAPH. ED.: Kolloidchemie. 2. Aufl. Dresden u. Leipzig 1926.

WEDEKIND, E.: Kolloidchemie. Sammlung Göschen. Berlin u. Leipzig 1925.

Über den besonderen chemischen Nachweis fäkaler Verunreinigungen im Wasser vgl. die Veröffentlichung von R. SCHMIDT in *Gas- u. Wasserfach* **70**, H. 4 (1927).

Bestimmung des Geruchs.

Zu den Anforderungen, die man an die hygienische Trinkwasseruntersuchung zu stellen hat, gehört auch die Geruchsbestimmung¹. Von einem zu Genußzwecken dienenden Wasser verlangt man mit Recht, daß es geruchlos oder so gut wie geruchlos ist; insbesondere ist das Fehlen jedes Fäulnisgeruches ohne weiteres Bedingung. Jeder fremdartige Geruch macht ein Wasser meist widerlich und zum Genuß ungeeignet. Bei Ziehbrunnen und alten Kesselbrunnen wird das Wasser nicht selten durch morsches Holz der Abdeckung, Wandbekleidung oder des Pumpenkolbens usw. nachteilig beeinflußt. In nicht gefaßten oder mangelhaft gefaßten Quellen, in offenen oder schlecht abgedeckten Schachtbrunnen kann durch Absterben der von außen in das Wasser gelangten und dort weiterentwickelten Tier- und Pflanzenwelt an diesem häufig ein dumpfiger, muffiger Geruch wahrgenommen werden. Auch durch Auslaugungsstoffe des umgebenden Erdreiches kann Wasser riechende Stoffe aufnehmen. Bei Oberflächenwässern², wie Bächen, Flüssen, Seen usw., kann unangenehmer Geruch auf Verunreinigung durch menschliche Abfallstoffe, in Zersetzung befindliche Pflanzen und Tierreste, Teerzeugnisse, Petroleum, Chlor, Moder usw. hinweisen. Grundwässer mit verhältnismäßig viel organischen Stoffen — namentlich mit Huminverbindungen — lassen häufig einen eigenartigen moorigen Ge-

¹ Vgl. H. HENNING: *Der Geruch*. 2. Aufl. Leipzig 1924. — RUZICKA, L.: Die Grundlagen der Geruchschemie. *Chem.-Ztg* **1920**, Nr 14 u. 19, 93 u. 129. — Nach A. TSCHIRCH (*Pharm. Ztg* **1921**, Nr 62, 654) ist der Geruch ein chemischer Sinnenreiz; ferner W. LEYBOLD im *J. Gasbel. u. Wasserversorg.* **1919**, Nr 45 — Wasser u. Abwasser **16**, H. 10, 291 (1922).

² GÄRTNER, A.: *Die Hygiene des Wassers*, S. 65. Braunschweig 1915.

ruch erkennen. Stark eisenhaltige Wässer verraten sich ebenfalls häufig durch den Geruch. In Wässern aus tiefen Bodenschichten beobachtet man neben hohem Eisengehalt oft auch Schwefelwasserstoff¹, der, wie später noch gezeigt werden soll (vgl. Ammoniaknachweis), durch Umsetzung von Schwefeleisen und Kohlensäure entstehen kann. Bei Berührung eines solchen Wassers mit Luft verschwindet der Geruch in der Regel sehr schnell, da der Schwefelwasserstoff sich bei Sauerstoffzutritt leicht in elementaren Schwefel und Wasser verwandelt: $\text{H}_2\text{S} + \text{O} = \text{S} + \text{H}_2\text{O}$. Die Umsetzung ist oft auch biologischer Natur und dann durch Schwefelbakterien (*Beggiatoa*, *Thiothrix*) erzeugt². Der Geruch nach diesem Gase ist für Enteisungsanlagen im allgemeinen kennzeichnend. Bei Flachbrunnen bemerkt man bisweilen einen deutlichen Geruch des Wassers nach Leuchtgas³, der darauf zurückzuführen ist, daß die in der Nähe befindlichen Gasröhren nicht ganz dicht sind. Der chemische Nachweis dieser Verunreinigung ist sehr schwer zu erbringen, wie überhaupt flüchtige Stoffe im Wasser, abgesehen von der Geruchsprüfung, chemisch nur selten festzustellen sind.

An Endsträngen im Leitungsnetz oder an wenig benutzten Anschlußleitungen beobachtet man zuweilen ein Faulwerden des Wassers infolge längeren Stehens in der Leitung. Der Sauerstoff des Wassers wird in solchen Fällen, durch die Anwesenheit von Kleinlebewesen, z. B. Eisenbakterien, allmählich verbraucht. Durch das Absterben der sauerstoffliebenden Bakterien treten alsdann Zersetzungs Vorgänge unter störender Geruchsentwicklung im Wasser auf.

Zur Ermittlung, ob ein Wasser riechende Bestandteile aufweist, prüfe man den Geruch zuerst an der frisch geschöpften — im Winter bei Zimmertemperatur, darauf an der auf 40—50° erwärmten — Probe; bei diesem Wärmegrad läßt sich das Glasgefäß gerade noch mit der Hand halten. Man verwende nicht zu geringe Mengen von dem zu untersuchenden Wasser. Im allgemeinen soll man nicht unter 200 ccm nehmen. Als Gefäße eignen sich hierzu mit Glasstopfen versehene Glaskolben oder Flaschen mit weitem, kurzem Halse am besten, die aber höchstens bis zur Hälfte angefüllt sein dürfen. Am deutlichsten ist ein etwaiger Geruch des Wassers in der Wärme beim Umschütteln zu bemerken. Überhaupt ist bei erhöhter Temperatur diese Prüfung des Wassers ganz erheblich schärfer als in der Kälte. A. GÄRTNER⁴ gießt zur Geruchsbestimmung aus der mit dem zu prüfenden Wasser angefüllten Glasflasche etwa ein Drittel aus, erwärmt, wenn nötig, auf 20—40° C, schüttelt kräf-

¹ Über das Vorkommen von Schwefelwasserstoff im Wasser vgl. bei E. PRINZ: Handbuch der Hydrologie. 2. Aufl. Berlin 1923; ferner R. WEY-RAUCH: Die Wasserversorgung der Städte. 2. Aufl., 1, 25. Leipzig 1914.

² BAVENDAMM, W.: Die farblosen und roten Schwefelbakterien des Süß- und Salzwassers. Jena 1924; ferner Wasser u. Abwasser 25, H. 4, 118 (1928).

³ Vgl. auch A. GÄRTNER: a. a. O. S. 67, 444. — REGENSTEIN: Chem.-Ztg 51, 737 (1927).

⁴ GÄRTNER, A.: a. a. O. S. 68.

tig — 1 bis 2 Minuten lang —, lüftet den Stopfen und riecht sogleich an der Flaschenöffnung. Um in schwefelwasserstoffhaltigen Wässern¹ gleichzeitig noch vielleicht vorhandene andere Gerüche erkennen zu können, muß man den Schwefelwasserstoff durch Hinzufügen einiger Kriställchen Kupfersulfat zu dem betreffenden Wasser entfernen, wobei Bildung von geruchlosem Schwefelkupfer vor sich geht. Bei empfindlichem Geruchsinn können manche Personen noch $\frac{1}{5000}$ mg H_2S riechen, aber die Schärfe des Geruchs schwankt bei verschiedenen Menschen in weiten Grenzen. Wir besitzen in der Geruchsprüfung ein wichtiges Hilfsmittel für die Beurteilung eines Wassers.

Bei Ermittlung des Geruchs beachte man ferner, daß derselbe unter Umständen auf die in dem Wasser befindlichen Lebewesen² zurückgeführt werden kann; so kann z. B. *Asterionella* zu einem fischigen, *Synura* zu einem nach frischen reifen Gurken³ ähnlichen Gerüche Veranlassung geben. Die Geruchsprüfung gibt in solchen Fällen wertvolle Fingerzeige für die mikroskopische Untersuchung.

Will man Schwefelwasserstoff chemisch nachweisen, so genügt für die Praxis gewöhnlich folgendes einfache Verfahren:

Etwa 100 ccm des betreffenden Wassers werden in einem Glaskolben erwärmt, und ein angefeuchteter Bleiazetatpapierstreifen wird über die Mündung des Kölbchens gehalten. Eine Braun- oder Schwarzfärbung des Streifens zeigt die Gegenwart von freiem Schwefelwasserstoff an⁴. Noch empfindlicher gestaltet sich der Nachweis durch Hinzufügen einer alkalischen Bleisalzlösung zu dem in Frage kommenden Wasser. In diesem Falle muß aber die Ausscheidung von Kalzium- und Magnesiumverbindungen verhindert, oder es müssen diese Stoffe aus dem Wasser vorher entfernt werden.

Über den sehr empfindlichen Nachweis von Schwefelwasserstoff mit p-Amidodimethylanilin nach H. CARO und E. FISCHER vgl. die näheren Angaben bei G. FENDLER und W. STÜBER in der Z. Unters. Nahrungsmitt. usw. **22**, 196 (1911).

Zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffes im Wasser am Orte der Entnahme genügt im allgemeinen das kolorimetrische Verfahren von L. W. WINKLER mit Natriumsulfid [Z. anal. Chem. **52**, 641 (1913)].

In einigen Wässern, besonders schwefelhaltiger Mineralquellen (namentlich Ungarns), findet sich mitunter in sehr geringer Menge

¹ Über Schwefelwasserstoffbildung in Wässern auf biologischem Wege vgl. am besten W. OMELIANSKI in F. LAFARS: Handbuch der technischen Mykologie **3**, 214—244. Jena 1904—1906; ferner PH. STOCK in Wasser u. Abwasser **9**, 284 (1915).

² Vgl. auch R. KOLKWITZ u. F. EHRLICH: Chem.-biolog. Untersuchungen der Elbe und Saale. Mitt. Prüfungsanst. Wasserversorg. usw. **1907**, H. 9, 22, 51, 107 — Wasser u. Abwasser **16**, H. 10, 291 (1922).

³ KOLKWITZ, R.: Pflanzenphysiologie. 2. Aufl., S. 187. Jena 1922; ferner A. GÄRTNER: a. a. O. S. 66.

⁴ Bildung von Schwefelblei.

Kohlenoxysulfid¹ oder Karbonsulfid (COS). Zum Nachweise dieses Gases² benutzt man alkalische Bleilösung und auch Palladchlorid. Der Geruch des Kohlenoxysulfides erinnert etwas an den aromatischen Geruch der Harze und teilweise an Schwefelwasserstoff. Nach einigem Stehen einer solchen Wasserprobe spaltet sich das Kohlenoxysulfid³ in Schwefelwasserstoff und Kohlensäure. $\text{COS} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$.

Die Beseitigung des Geruches aus Wässern ist, vom Schwefelwasserstoff abgesehen, der sich durch Belüften des Wassers leicht entfernen läßt, meist schwer. Nicht selten sind dazu neben Filtration des Wassers chemische Mittel, wie z. B. Aluminiumsulfat, Chlor, Kaliumpermanganat, Kupfersulfat, Ozon, Kohle, erforderlich. Nähere Angaben hierüber findet man bei A. GÄRTNER: a. a. O. S. 69 und G. R. SPALDING: Wasser u. Abwasser 28, 2, 43 (1930).

Prüfung des Geschmacks.

Daß ein zu Genußzwecken dienendes Wasser frei von jedem unangenehmen Beigeschmack⁴ sein muß, darf wohl als selbstverständlich vorausgesetzt werden. Was man im Einzelfalle unter einem nicht angenehmen Geschmacke eines Trinkwassers versteht, ist häufig schwer zu sagen; denn hier gehen die Ansichten weit auseinander. Die Feinheit des menschlichen Geschmacksinnes wird ja durch verschiedene Umstände, wie Trockenheit der Zunge, kalte und höhere Wärmegrade usw., nicht unwesentlich beeinflußt. Man wird bei der Entscheidung der Frage, ob ein Wasser als wohlschmeckend anzusehen ist oder nicht, auch das Urteil Ortsangehöriger berücksichtigen müssen, da die Geschmacksempfindung im allgemeinen auch durch die Gewohnheit beeinflußt wird⁵. Für die Beurteilung des Geschmacks eines Trinkwassers ist seine Temperatur von großer Bedeutung. Nur kühles Wasser schmeckt erfrischend. Ein Wasser, dessen Wärme 14 °C übersteigt, wird im allgemeinen wenig schmackhaft gefunden. Dieser Einfluß der Temperatur auf den Geschmack des Wassers macht sich bei salzreichen Wässern besonders bemerkbar.

¹ HINTZ, E., u. L. GRÜNHUT im Handbuch der Balneologie, Medizinischen Klimatologie und Balneographie von DIETRICH u. KAMNER 1, 328. Leipzig 1919; ferner E. SCHMIDT: Ausführliches Lehrbuch der pharm. Chemie. 6. Aufl., 1, 575. Braunschweig 1919.

² GRÜNHUT, L.: Untersuchung von Mineralwasser in J. KÖNIG: Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. 3III, 621. Berlin 1918; ferner Chem.-Ztg 1914, 1073, 1123.

³ HOFMANN, K. A.: Lehrbuch der anorganischen Chemie. 2. Aufl., S. 320. Braunschweig 1919.

⁴ Vgl. den Erlaß vom 23. April 1907, betr. die Gesichtspunkte für Beschaffung eines brauchbaren, hygienisch einwandfreien Wassers. Minist. bl. Med. u. med. Unterrichtsangel. 7, Nr 11, 158 (1907). — Über die Anwendung etwaiger Geschmacksverbesserungsmittel bei Trinkwässern vgl. u. a. Pharm. Ztg 1921, 664, 687.

⁵ Vgl. auch A. GÄRTNER: Die Hygiene des Wassers, S. 59, 66, 444. Braunschweig 1915.

Über Geschmacksverbesserungsmittel für Trinkwasser vgl. die näheren Angaben in der Pharm. Ztg **73**, Nr 62 (1928) und Pharm. Ztrhalle **70**, Nr 38 (1929).

Das Schmecken ist im übrigen etwas rein Persönliches. Jüngere Menschen haben meist schärfere Geschmacksempfindungen als ältere. Bei Rauchern und auch Weintrinkern ist der Geschmackssinn für Wasser in der Regel mehr oder weniger stark abgestumpft.

Die Geschmacksprüfung ist am besten bei einer Wassertemperatur von 8–12° vorzunehmen; in gewissen Fällen, z. B. bei Oberflächenwässern mit Rücksicht auf die Erwärmung im Sommer auch bei höherer Temperatur. Die Art der Geschmacksprüfung selbst hat sich im übrigen möglichst den besonderen praktischen Verhältnissen anzupassen. M. RUBNER¹ stellt die Geschmacksprobe in der Weise an, daß er Mengen von 50–60 ccm Wasser im Munde herumbewegt und dann erst schluckt. Soll auf die Geschmacksprüfung eines Wassers ein besonderes Gewicht² gelegt werden, so erwärme man es auch noch auf 25–35°. Hierdurch tritt der Geschmack wesentlich schärfer hervor. Liegt auch nur die Möglichkeit der Verseuchung eines Wassers vor, so ist natürlich von der Geschmacksprobe abzusehen.

Ein unangenehmer Geschmack des Wassers wird hervorgerufen z. B. durch Leuchtgas, Fäulnisstoffe — von Pflanzen und Tieren herührend —, Moder usw.; ferner durch häusliche und gewerbliche Abwässer³. Wässer, die mit Torf- oder Braunkohlenschichten in Verbindung stehen (humushaltige Grundwässer), schmecken meist nicht angenehm⁴ (torfig). Harte Wässer schmecken im allgemeinen besser als weiche; diese haben meist einen faden Geschmack. Den Härtegrad eines Wassers lediglich durch den Geschmack festzustellen, ist kaum möglich⁵. Die häufig vertretene Ansicht, daß freie Kohlensäure und auch Luft dem Wasser einen angenehmen Geschmack⁶

¹ RUBNER, M., in der Vjschr. gerichtl. Med., III. F. **24**, Suppl.-H. 2, 77. Berlin 1902.

² Nachstehend seien einige neuere Veröffentlichungen über Geschmacksprüfungen mitgeteilt: ABEL, R.: Das Wasser **1917**, Nr 1, 10. — DUNBAR: Gesdh.ing. **1921**, Nr 15, 165 — Wasser u. Abwasser **10**, H. 10, 307 (1916). — TJADEN: ebenda **11**, H. 3, 94 (1917); ferner ebenda **10**, H. 10, 312 (1916) — Beiträge zur Kaliabwässer-Frage. Bremen 1921. — MARZAHN, W.: Mitt. Landesanst. Wasserhyg. Berl. **1915**, H. 20, 37. — THUMM, K.: ebenda **1921**, H. 26, 179, H. 27, 168, 174. — Ferner H. KLUT: ebenda **1919**, H. 25, 150, 177, 188. — STOOFF, H.: ebenda **1917**, H. 22, 194 — Gas- u. Wasserfach **65**, H. 4 (1922).

³ Vgl. u. a. H. STOOFF in der Chem.-Ztg **1920**, Nr 97.

⁴ Vgl. u. a. C. TH. BECKER u. R. O. HERZOG: Zur Kenntnis des Geschmacks. Hoppe-Seylers Z. **52**, H. 5/6, 496 (1907).

⁵ Vgl. auch K. B. LEHMANN: Die Methoden der praktischen Hygiene. 2. Aufl., S. 196, 237, 241, 265. Wiesbaden 1901.

⁶ Vgl. auch W. KRUSE: Wasserversorgung in Weyls Handbuch der Hygiene. 2. Aufl., I 1, 243, 247. Leipzig 1919; ferner A. GÄRTNER: a. a. O. S. 609.

verleihen, trifft nur in Ausnahmefällen — bei verhältnismäßig hohem Gehalt an diesen Gasen — zu.

Bei der Chlorung von Trinkwasser — zur Abtötung von Krankheitserregern — liegt die Geschmacksgrenze¹ zwischen 0,2–0,5 mg wirksamen Chlors im Liter.

Neuerdings hat das Mitglied der Landesanstalt für Wasserhygiene H. STOFF² eingehende Prüfungen über den Geschmack von Salzen und anderen Stoffen im Trinkwasser angestellt. Bei der Wichtigkeit dieser Frage seien seine Ergebnisse nachstehend im Wortlaut wiedergegeben:

Bei den meisten Salzen und Hydroxyden konnte hinsichtlich ihrer Wirkung auf den Geschmack (Nachgeschmack) des Leitungswassers unterschieden werden eine unterste Grenze der Empfindung („Empfindungsschwelle“), bei der man beginnt, eben etwas zu schmecken, ohne daß der sinnliche Eindruck klar und deutlich erfaßt wird, ferner eine Grenze der Wahrnehmung („Wahrnehmungsschwelle“), endlich eine „Grenze der Genießbarkeit“, bei der der Geschmackseindruck als „schlecht“, „unangenehm“, „widerlich“ usw. abgelehnt wird.

Ordnet man die geprüften Salze und Hydroxyde nach steigenden Mengen der den einzelnen Kationen entsprechenden Anionen und legt für jedes dieser Anionen auf Grund der Versuchsergebnisse die eben beschriebenen drei „Schwellenwerte“ fest, so lassen sich verschiedene Regelmäßigkeiten erkennen, nämlich:

1. Die Grenzen der Empfindung und der Wahrnehmung lagen am niedrigsten bei Ferro-, am höchsten bei Kaliumsalzen.

2. Von den einzelnen Anionen hat sich die Hydroxylgruppe (OH) am ehesten durch den Geschmack (Nachgeschmack) im Leitungswasser bemerkbar gemacht, dann die Nitrat- (NO_3), die Chlorid- (Cl), die Hydrogencarbonat- (HCO_3), schließlich die Sulfatgruppe (SO_4).

3. Unter chemisch verwandten Kationen war im allgemeinen Natrium leichter im Leitungswasser herauszuschmecken als Kalium, Magnesium leichter als Kalzium, Eisen (Ferro-Ion) leichter als Mangan (Mangano-Ion).

4. Ammonium-Ion war in allen Salzen durch eine niedrige „Empfindungsschwelle“ ausgezeichnet.

5. Das Hydroxyd des Kaliums war im Gegensatz zu seinen Salzen im Geschmack (Nachgeschmack) des Leitungswassers eher zu erkennen als das Hydroxyd des Natriums.

Freie Kohlensäure (CO_2) beeinflusste — in Mengen über 100 mg im Liter — derart den Geschmack (Nachgeschmack) des Leitungswassers, daß die beigefügten Salze kaum bemerkt wurden.

Zum Vergleich der hauptsächlichsten vorstehend zusammengefaßten Versuchsergebnisse mit denen früherer Beobachter sind in

¹ KLUT, H.: Mitt. Landesanst. Wasserhyg. Berl. **1913**, H. 17, 109.

² STOFF, H.: Mitt. Landesanst. Wasserhyg. Berl. **1917**, H. 22, 194; **1919**, H. 25, 274; ferner Wasser u. Gas **10**, Nr 13, 514 (1920).

Vergleich der Versuchsergebnisse mit denen früherer Beobachter.
mg/l des betr. Stoffes.

Berechnungsformel des betr. Stoffes	BOSSERT	ASSMANN	GLOWBACH	RUENNER	STOOFF		
					„Grenze der Empfindung“ („Empfindungsschwelle“)	„Grenze der Wahrnehmung“ (Wahrnehmungsschwelle“)	„Grenze der Genießbarkeit“
NaCl	800—1000	312,5	150	350	165	495	660
KCl	—	—	—	—	420	—	525
NH ₄ Cl	—	—	—	—	40	—	150
CaCl ₂	—	—	—	500	470	550	625
(entspr. D. H.)	—	—	—	(25,2)	(23,7)	(27,7)	(31,6)
MgCl ₂	500	1250	—	28	135	400	535
(entspr. D. H.)	(29,4)	(73,7)	—	(1,6)	(7,9)	(23,6)	(31,6)
FeCl ₂	—	—	—	—	0,35	0,9	—
(entspr. Fe)	—	—	—	—	(0,15)	(0,4)	—
MnCl ₂	—	—	—	—	1,8	3,5	—
(entspr. Mn)	—	—	—	—	(0,8)	(1,5)	—
Na ₂ SO ₄	—	—	300	—	150	450	—
K ₂ SO ₄	—	—	—	—	650	935	1080
(NH ₄) ₂ SO ₄	—	—	—	—	70	275	345
CaSO ₄	unter 500	—	51,25	500	70	140	—
(entspr. D. H.)	(unter 20,6)	—	(2,1)	(20,6)	(2,9)	(5,8)	—
MgSO ₄	1000—1500	312,5	300	500	250	625	750
(entspr. D. H.)	(46,8—70,2)	(14,6)	(14,0)	(23,4)	(11,7)	(29,2)	(35,0)
Al ₂ (SO ₄) ₃	—	—	—	—	—	25	—
FeSO ₄	75 ?	1,22	1,77	—	1,6	4,8	—
(entspr. Fe)	(28) ?	(0,46)	(0,66)	—	(0,6)	(1,8)	—
MnSO ₄	—	—	—	—	15,7	—	—
(entspr. Mn)	—	—	—	—	(5,7)	—	—
CuSO ₄	unter 5	6,3	1,75	—	3,3	—	—
(entspr. Cu)	(unter 1,2)	(1,5)	(0,42)	—	(0,8)	—	—
NaNO ₃	800—1000	1250	300	—	70	205	345
KNO ₃	300—500	625	300	—	245	325	410
NH ₄ NO ₃	—	—	—	—	130	—	—
Ca(NO ₃) ₂	—	312,5	300	—	200	330	—
(entspr. D. H.)	—	(10,5)	(10,0)	—	(6,7)	(11,2)	—
NaHCO ₃	200—300	2500	—	—	415	480	—

der vorstehenden Tabelle die von jenen für Chloride, Sulfate, Nitrate und Hydrokarbonate erhaltenen „Schwellenwerte“ mit denen des Verfassers vereinigt.

Durch die neuen Schmeckversuche in der Landesanstalt für Wasserhygiene glaubt StooFF die Richtigkeit der bisher bewährten Grundsätze für die Beurteilung eines Trinkwassers in geschmacklicher Hinsicht aufs neue erwiesen zu haben. Er schlägt deshalb vor, bei denjenigen Schmeckstoffen, die sich durch eine niedrige „Empfindungsschwelle“ („Grenze der Empfin-

„dung“) auszeichnen, wie sämtliche geprüften Natriumsalze (außer NaHCO_3), Ammoniumsalze, Gips, Magnesiumchlorid, die geprüften Aluminium-, Eisen-, Mangan- und Kupfersalze, ferner die Hydroxyde, die geschmackliche Bewertung des Trinkwassers nach dieser Grenze gelten zu lassen. Dagegen kann bei NaHCO_3 , bei sämtlichen geprüften Kaliumsalzen, bei Kalziumchlorid und -nitrat wie bei Magnesiumsulfat, die weniger empfindlich auf den Geschmack (Nachgeschmack) wirken, die „Grenze der Wahrnehmung“ („Wahrnehmungsschwelle“) der genannten Trinkwasserbeurteilung zugrunde gelegt werden. Selbstverständlich müssen Salz-, Laugen- und andere Stoffmengen, die im Geschmack (Nachgeschmack) die „Grenze der Genießbarkeit“ erreichen, als ein Trinkwasser entwertend angesehen werden.

Mit der Festsetzung von „Erträglichkeits-“ und ähnlichen Grenzen, die, ohne nähere Analyse der Geschmacksempfindungen, allein auf die „Gewöhnung“ Rücksicht nehmen, wird nach Ansicht des Verfassers der bisher von Wissenschaft und Praxis anerkannte Begriff eines guten Trinkwassers („frei von fremdartigem Geschmack“ und „gern genossen“) umgestoßen. Ein „erträgliches“ Trinkwasser ist kein gutes mehr.

Prüfung auf salpetrige Säure.

Vorkommen. Salpetrige Säure findet man in Grund- und Oberflächenwässern, die zu Trink- und Brauchzwecken herangezogen werden, nicht selten¹. Ihre Menge ist aber meist recht gering — 0,01—1 mg N_2O_3 im Liter. Größere Mengen — bis zu mehreren Milligramm N_2O_3 im Liter — trifft man nur vereinzelt an. Regenwasser enthält fast stets Spuren bis geringe Mengen von Nitriten; es wurden Mengen von 0,01—1,7 mg N_2O_3 im Liter nachgewiesen. Im Meerwasser wurden Mengen von 0,07 mg N_2O_3 im Liter festgestellt. Auch destilliertes Wasser enthält fast immer Spuren von salpetriger Säure, wenn es einige Zeit mit der Laboratoriumsluft in Berührung gewesen ist.

Entstehung. Die salpetrige Säure im Wasser entsteht entweder durch die Reduktion vorhandener Salpetersäure oder durch unvollständige Oxydation von Ammoniak. Die Bildung der salpetrigen Säure kann sowohl auf biologischem als auch auf chemischem Wege erfolgen.

Durch die Tätigkeit bestimmter Kleinlebewesen, „Nitrobakterien“, besonders im Boden, entstehen durch Oxydation von organischen Stickstoffverbindungen oder Ammoniak Nitrite. Andererseits gibt es auch Bakterienarten, welche die Fähigkeit besitzen, Nitrate zu reduzieren und daraus Nitrite zu bilden. Dahin gehören von bekannteren Arten z. B. der Choleravibrio, das Bacterium coli commune und der Typhusbazillus.

¹ In der Hyg. Rdsch. 1916, Nr 2, 33 habe ich hierüber unter Beigabe des einschlägigen Schrifttums näher berichtet.

Bei der Zersetzung organischer Stoffe, namentlich solcher, die von menschlichen und tierischen Abgängen stammen, entsteht, vorwiegend durch biologische Vorgänge bedingt, neben anderen Verbindungen auch salpetrige Säure. Da die Nitrite im Wasser fast durchweg leicht löslich sind, so gelangen sie ohne weiteres in das Wasser, welches solche Bodenschichten durchläuft oder bei dem ein Zutritt von nitrithaltigen menschlichen oder tierischen Abfallstoffen möglich ist.

Vorwiegend auf chemischem Wege durch Reduktion von Nitraten bei mangelndem Luftsauerstoff entstehen in Moorböden neben Ammoniakverbindungen als Zwischenprodukt salpetrigsaure Salze. Man findet deshalb auch öfters in Wässern, die aus Moorboden stammen, Spuren bis geringe Mengen von Nitriten.

Das Vorkommen von salpetriger Säure in Oberflächenwässern (Flüssen, Seen, Talsperren usw.) kann außer durch die genannten Umstände auch dadurch bedingt sein, daß besonders durch elektrische Entladungen bei Gewittern die Luft und somit das Meteorwasser nitrithaltig werden.

Auch Sonnenlicht¹ verwandelt Nitrate im Wasser teilweise in Nitrite.

Wird ammoniakhaltiges Tiefenwasser in der üblichen Art und Weise (durch offene oder geschlossene Anlagen) von seinem Eisengehalt befreit, so beobachtet man mitunter, daß das aus der Enteisungsanlage austretende Wasser Spuren von salpetriger Säure neben Salpetersäure enthält, während Ammoniakverbindungen nicht oder kaum mehr vorhanden sind. Bei dieser Behandlung des Wassers ist das Ammoniak zu Nitrat oxydiert worden, und als Zwischenprodukt hat sich etwas Nitrit gebildet. Im Schrifttum ist es übrigens schon seit Jahren bekannt, daß Eisenhydroxyd Ammoniak in Nitrit überführen kann.

Da die Nitrite unbeständige Verbindungen sind, so gehen sie leicht, besonders in diesen starken wässrigen Verdünnungen, durch Oxydation in Nitrat über. Durch diese rasche Umsetzung erklärt es sich auch, weshalb man bei Wasserleitungen in dem aus weiter von dem Werke entfernten Zapfhähnen entnommenen Wasser salpetrige Säure gewöhnlich nicht mehr findet, die in dem Wasser gleich hinter der Enteisungsanlage noch in Spuren nachweisbar war.

Einen hohen Gehalt an Nitraten und Nitriten beobachtet man öfters in Wässern aus neu angelegten, an sich hygienisch einwandfreien Kesselbrunnen, die aus Zementbeton hergestellt oder in Zementmörtel gemauert sind. Das Auftreten genannter Stickstoffverbindungen kann, wenn diese im Grundwasser selbst nicht vorhanden sind, auf Verunreinigungen des Brunnens, besonders beim Bau, oder aber auch auf Auslaugungen der Wandflächen des Brunnens zurückzuführen sein. Bei längerem Gebrauch des Brunnens verlieren sich die Nitrate und Nitrite allmählich aus dem Wasser.

¹ Vgl. MOORE in Wasser u. Abwasser 14, H. 7, 214 (1920).

Durch rein chemische Vorgänge läßt sich die Entstehung von salpetriger Säure im Wasser in den nachstehend aufgezählten Fällen erklären:

Beim Bau eines Brunnens mit Hilfe von Dynamitsprengungen wurden in dem sonst völlig einwandfreien Grundwasser auffallend große Mengen von salpetriger Säure festgestellt, die nach längerem Abpumpen des Brunnens bald verschwanden.

Bei Tiefbrunnenwässern findet man neben Ammoniak zuweilen salpetrige Säure in geringer Menge, deren Bildung sich dadurch erklären läßt, daß das Grundwasser durch undurchlässige Bodenschichten wie Letten, Ton usw. von dem Luftsauerstoff abgeschlossen ist. Die der langsamen Oxydation zugängigen organischen Stoffe entnehmen alsdann den ihnen notwendigen Sauerstoff aus den salpetersauren und schwefelsauren Salzen, wobei sie diese reduzieren. Nach den Untersuchungen von H. KURTH¹ kann in Gegenden, wo das tiefere Grundwasser reichlich Ammoniak enthält, die salpetrige Säure in Mengen bis zu 2 mg im Liter im Brunnenbereich des Grundwassers sich ansammeln.

In eisen- und manganhaltigen Wässern, die einige Zeit in der Leitung gestanden haben, findet man häufig ebenfalls Nitrite, die vorwiegend aus Stickstoffverbindungen durch katalytische Wirkungen bei Gegenwart von Eisen oder Mangan im Wasser entstehen können.

Bei der Behandlung nitrathaltiger Wässer mit ultravioletten Strahlen² beobachtet man nach den Untersuchungen von M. LOMBARD eine Reduktion der Nitrate zu Nitriten.

Wässer, die freie Kohlensäure und Nitrate gelöst enthalten, reduzieren die salpetersauren Salze bei längerem Verweilen in zinkhaltigem Leitungsmaterial³ teilweise zu Nitriten.

Hygienische Bedeutung. Die oben besprochenen Entstehungsweisen der salpetrigen Säure dürften zeigen, daß ihr Vorkommen im Wasser nicht immer ohne weiteres als Zeichen einer Verunreinigung anzusehen ist, wie das leider noch oft bei der Beurteilung eines Wassers geschieht. Es ist also in allen Fällen, in denen salpetrige Säure im Wasser nachgewiesen ist, nach der Ursache ihrer Entstehung zu forschen. Bei der hygienischen Begutachtung eines Wassers ist auch aus diesem Grunde die genaue Kenntnis der örtlichen Verhältnisse der Wassergewinnungsanlage von großer Bedeutung. Wasserentnahmestellen müssen stets so angelegt sein, daß nachteilige

¹ KURTH, H.: Über die gesundheitliche Beurteilung der Brunnenwässer im bremischen Staatsgebiet mit besonderer Berücksichtigung des Vorkommens von Ammoniumverbindungen und deren Umwandlungen. *Z. Hyg.* **19**, 32, 41, 48 (1895).

² LOMBARD, M.: Chemische Wirkung der ultravioletten Strahlen. *Chem. Zbl.* **1**, 1482 (1910).

³ KLUT, H.: *Mitt. Landesanst. Wasserhyg. Berl.-Dahlem* **1913**, H. 17, 39; ferner J. VAN EICK: *Wasser u. Abwasser* **1**, 40 (1909). — EISSFELDT, P. F.: *Zink im Trinkwasser. Inaug.-Diss.*, S. 24. Rostock 1914.

äußere Beeinflussungen des Wassers, z. B. durch menschliche oder tierische Abfallstoffe, dauernd ausgeschlossen sind. Daß Wasser, die durch in der Nähe befindliche Abort- und Dunggruben verunreinigt sind, sehr häufig neben einem hohen Gehalt an organischen Stoffen, Chloriden und Nitraten auch Nitrite aufweisen, lehrt die praktische Erfahrung und ist auch bereits oben bei der Bildungsweise der salpetrigen Säure näher besprochen worden; in solchen Fällen kann also die Anwesenheit von Nitriten im Wasser einen wichtigen Hinweis auf die gesundheitlich bedenkliche Beschaffenheit des Wassers bilden.

An sich sind natürlich die Mengen von salpetriger Säure, wie sie im Wasser vorkommen, völlig unschädlich¹.

Beim Kochen von Fleisch, in erster Linie von Rindfleisch, wird häufig die Beobachtung des Eintritts einer Rosa- bis Rotfärbung des Fleisches² gemacht. Diese Erscheinung ist auf das Vorhandensein von salpetriger Säure im Wasser zurückzuführen, und zwar genügen nach angestellten Untersuchungen³ schon recht geringe Mengen — unter 1 mg N_2O_3 im Liter Wasser — zur Erzeugung der Färbung. Diese Fleischfärbung ist ziemlich beständig; gesundheitlich ist sie unbedenklich. In den Fällen, wo bei Vorhandensein von zinkhaltigem Rohrmaterial, wie bereits oben erwähnt, die geschilderten Fleischverfärbungen beim Kochen beobachtet werden, empfiehlt es sich, zur Vermeidung von solchen Vorkommnissen das Leitungswasser bei der Entnahme aus den Zapfhähnen zunächst einige Zeit ablaufen zu lassen, also für den Haushalt nur das Wasser zu verwenden, das nicht längere Zeit im Rohr gestanden hat.

Bedeutung in Gewerbebetrieben. Nitrit-haltige Wässer sind besonders für die Textilindustrie nicht geeignet. Die salpetrige Säure greift nicht nur die meisten Farben an, indem sie ihren Ton verändert, sie greift sogar die tierischen Gespinnstfasern, wie Wolle, Seide, selbst an unter Gelbfärbung: Bildung von Diazverbindungen.

Im Gärungsgewerbe stört die Anwesenheit von salpetriger Säure im Wasser ebenfalls. Nitrite im Wasser verursachen beim Mischen Verzögerung des Verzuckerns.

Nachweis der salpetrigen Säure. Zum Nachweis der salpetrigen Säure im Wasser werden im allgemeinen folgende Reagenzien⁴ angewendet:

¹ ABEL, R.: Die Vorschriften zur Sicherung gesundheitsgemäßer Trink- und Nutzwasserversorgung. S. 16. Berlin 1911; ferner A. GÄRTNER: Die Hygiene des Wassers, S. 75. Braunschweig 1915. — STARKENSTEIN, ROST u. POHL: Toxikologie, S. 235. Berlin u. Wien 1929.

² KISSKALT, K.: Über das Rotwerden des Fleisches beim Kochen. Arch. f. Hyg. 35, 11, 14, 16 (1899) — Z. öff. Chem. 1918, 276.

³ KLUT, H.: Mitt. Landesanst. Wasserhyg. Berl.-Dahlem 1913, H. 17. 36.

⁴ Eingehend wird diese Frage behandelt von H. BERGER: Kritische Studien über den Nachweis der salpetrigen Säure im Trinkwasser. Z. Unters. Nahrungsmitt. usw. 40, H. 9/10, 225 (1920).

Indol,
 Jodzinkstärkelösung,
 Metaphenylendiamin,
 α -Naphthylamin-Sulfanilsäure.

Für hygienische sowie für die meisten Zwecke der Praxis, besonders am Orte der Entnahme, genügt in der Regel die Reaktion mit Jodzinkstärkelösung. Über Bereitung und Prüfung dieser Lösung vgl. die Angaben im Deutschen Arzneibuch. 6. Ausgabe, S. 584. Berlin 1926.

Für quantitative Bestimmungen mit dem Kolorimeter nach AUTHENRIETH-KÖNIGSBERGER verwendet man eine Lösung von Naphthol und α -Naphthylamin. Die in NH_3 -haltigen Lösungen entstehenden Rotfärbungen werden mit einem Standardkeil verglichen.

Zur Prüfung auf salpetrige Säure wird ein Reagenzglas bis zu Dreiviertel seines Inhaltes mit dem Wasser angefüllt. Zum Freimachen der salpetrigen Säure aus ihren Salzen werden 3–5 Tropfen 25proz. Phosphorsäurelösung hinzugefügt und darauf 10–12 Tropfen Jodzinkstärkelösung. Ist salpetrige Säure zugegen, so tritt je nach ihrer Menge sogleich oder innerhalb einiger Zeit Blaufärbung des Gemisches ein.

Die Reaktion beruht darauf, daß salpetrige Säure unter Reduktion zu Stickoxyd aus Zinkjodid sowie Jodwasserstoff Jod frei macht, das die Stärke bläut.

Da Sonnenlicht die Reaktion stört — durch Jodabspaltung —, so ist bei der Prüfung das Reagenzglas mit der betreffenden Probe am besten in zerstreutes Tageslicht oder in den Schatten zu stellen.

Zur ungefähren Ermittlung des Gehaltes an salpetriger Säure in einem Wasser bei Ausführung der vorstehenden Reaktion diene die nachstehende von L. W. WINKLER¹ aufgestellte Tabelle:

Die Flüssigkeit bläut sich: 1 l enthält N_2O_3 :

sofort	0,50	mg oder mehr
nach 10 Sekunden etwa	0,30	„
„ 1/2 Minute	„ 0,20	„
„ 1 „	„ 0,15	„
„ 3 Minuten	„ 0,10	„
„ 8 „	„ 0,05	„
„ 10 „	Spuren.	

Die Reaktion tritt, wenn salpetrige Säure vorhanden ist, gewöhnlich innerhalb 10 Minuten ein. Länger als 10 Minuten zu warten, empfiehlt sich schon aus dem Grunde nicht, weil eine später eintretende Bläung der Flüssigkeit auch durch andere Einflüsse, z. B. durch Eisenoxydverbindungen und Manganperhydroxyde als durch Einwirkung der salpetrigen Säure herbeigeführt werden kann.

¹ WINKLER, L. W. (Budapest): Nachweis und jodometrische Bestimmung der salpetrigen Säure in damit verunreinigten Wässern. Z. Unters. Nahrungsmitt. usw. **29**, H. 1, 10, 13 (1915).

Wird, wie oben empfohlen, zum Ansäuern des Wassers — statt, wie bisher allgemein üblich, Schwefelsäure — Phosphorsäure angewandt, so stören im allgemeinen die etwa im Wasser gleichfalls vorhandenen Eisenoxydverbindungen in der angegebenen Zeit die Reaktion nicht.

Prüfung auf Salpetersäure.

Die Prüfung eines Wassers auf Nitrate am Orte der Probenahme ist nach dem Vorhergehenden ebenfalls zweckmäßig, da es vorkommt, daß infolge der Tätigkeit von Kleinlebewesen im Wasser Veränderungen vor sich gehen, die bei der späteren Untersuchung im Laboratorium einen anderen Befund bedingen, zumal wenn es sich nur um Spuren von Salpetersäure handelt. Die Salpetersäure stellt den Endpunkt der Oxydation aller stickstoffhaltigen organischen Stoffe im Boden dar (Mineralisierungsvorgang). In reinen Grundwässern findet man sie im allgemeinen nur in sehr geringer Menge. Frisch geschöpfte, eisenhaltige (Ferrobikarbonat) Grundwässer der norddeutschen Tiefebene sind fast stets nitratfrei. Nach der Enteisung solcher Wässer durch Regenfall oder Rieselung verwandelt sich das in ihnen enthaltene Ammoniak in Nitrat — zum Teil auch in Nitrit¹. Gleichwohl kommen auch Brunnenwässer mit einem Gehalt von 10—30 mg Salpetersäure im Liter und auch noch mehr vor, ohne daß dieser Befund zu Bedenken Veranlassung geben könnte, weil die sonstige Beschaffenheit des betreffenden Wassers und die örtliche Lage der Brunnen hygienisch einwandfrei sind. Selbst ein noch höherer Gehalt an Nitraten im Wasser kann unter Umständen bei einem im übrigen guten Wasser in gesundheitlicher Hinsicht ohne Bedeutung sein. So haben z. B. die Leitungswässer von nachstehend aufgeführten Städten² einen verhältnismäßig hohen Gehalt an Nitraten:

Opladen	39 mg N ₂ O ₅ im Liter
Hilden (Rhld.)	45 „ „ „ „
Weinheim (Hessen).	78 „ „ „ „
Bingen (Rhein)	81 „ „ „ „
Ingelheim (Nieder-Ingelheim)	92 „ „ „ „
Radebeul-Dresden	123 „ „ „ „

So großer Gehalt an Nitraten im Wasser, daß er Verdauungsstörungen hervorrufen könnte³, wird wohl nur selten vorkommen.

¹ Vgl. auch L. DARAPSKY: Das Gesetz der Eisenabscheidung aus Grundwässern, S. 34. Leipzig 1906.

² Vgl. K. THUMM: Die chemische Wasserstatistik der deutschen Gemeinden. Sonderdruck aus der Wochenschr. Das Gas- u. Wasserfach 1929. Dieser Sonderdruck kann durch die Preuß. Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene in Berlin-Dahlem bezogen werden.

³ RUBNER, M.: Lehrbuch der Hygiene. 7. Aufl., S. 328 (1903). — Man gibt z. B. Kaliumnitrat nach RABOW u. SCHREIBER: Arzneiverordnungen — 54. Aufl. Leipzig 1927 — in einer Menge von 500—1500 mg mehrmals täglich.

Nitrate an sich sind unbedenklich, sie sind, wie auch die anderen Stickstoffverbindungen, lediglich ein Anzeichen für eine stattgefundene Verschmutzung¹ des in Frage stehenden Wassers. Ihr Vorhandensein ist also, wenn sie in größerer Menge in einem Wasser festgestellt wird, und wenn sie nicht auf die geologische Beschaffenheit des Untergrundes zurückgeführt werden kann, als ungünstig und als Zeichen von Verunreinigung des betreffenden Bodens durch organische Stoffe anzusehen. Gewöhnlich geben dann aber auch die übrigen in einem solchen Wasser ermittelten Befunde Anhaltspunkte für die Annahme einer nachteiligen Beeinflussung des Wassers durch menschliche oder tierische Abfallstoffe. K. B. LEHMANN² hält einen hohen Gehalt eines Wassers an Salpetersäure für ein Anzeichen „starker, aber alter Bodenverunreinigung“.

Wässer mit hohem Nitratgehalt sind nach J. KÖNIG³ für Gärungsgewerbe und Zuckerfabriken nicht besonders geeignet, auch haben sie metallangreifende Eigenschaften.

Zum Nachweise der Salpetersäure im Wasser genügen für die Praxis die nachstehenden Verfahren:

1. Nachweis mit Diphenylamin.

Diphenylamin, $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, bildet farblose, monokline, bei 54°C schmelzende Kristalle von schwach aromatischem, blumenähnlichem Geruche. Es wird am besten in einem braunen Glasstöpselgefäße vorrätig gehalten. Ein auch nur schwach gefärbtes Präparat ist unbedingt zu verwerfen. Diphenylamin ist ein empfindliches Reagens auf Salpeter- wie salpetrige Säure.

Zur Prüfung eines Wassers auf Salpetersäure verfährt man meines Erachtens am besten nach den Angaben von E. KOPP: In eine mit konzentrierter Schwefelsäure sorgfältig gereinigte und mehrere Male mit dem zu untersuchenden Wasser ausgespülte kleine weiße Porzellanschale bringt man etwa 1 ccm des zu untersuchenden Wassers, setzt einige Kriställchen Diphenylamin hinzu und darauf in kurzen Zwischenräumen zweimal je 0,5 ccm reine konzentrierte Schwefelsäure. Tritt Blaufärbung des Gemisches ein, so ist Salpetersäure zugegen, vorausgesetzt, daß salpetrige Säure in dem fraglichen Wasser fehlt. Bei Gegenwart von viel Salpetersäure tritt schon sogleich beim ersten Schwefelsäurezusatz starke Bläuung ein. Enthält ein Wasser nur wenig Nitrate, so tritt die Färbung erst nach dem zweiten Säurezusatz, und zwar je nach der Menge sogleich oder innerhalb 2—3 Minuten, ein. Bei einem Gehalte über 10 mg N_2O_5 in einem Liter Wasser erfolgt die Blaufärbung nach dem ersten

¹ Vgl. auch A. GÄRTNER: Die Hygiene des Wassers, S. 74. Braunschweig 1915.

² LEHMANN, K. B.: Die Methoden der praktischen Hygiene. 2. Aufl., S. 242, 245 (1901); ferner OEHLMÜLLER-SPITTA: Wasser u. Abwasser. 4. Aufl., S. 331. Berlin 1921.

³ KÖNIG, J.: Verunreinigung der Gewässer. 2. Aufl., 1, 96. Berlin 1899. — KLUTZ, H.: Gas- u. Wasserfach 67, H. 2, 3 u. 6 (1924).

Säurezusatz, bei 7,5 mg N_2O_5 dagegen erst nach dem zweiten. Aus dem Eintreten und der Stärke der Reaktion kann man somit einen ungefähren Maßstab über die in einem Wasser enthaltene Salpetersäuremenge ableiten. Unter 7 mg N_2O_5 in einem Liter lassen sich in dieser Weise meist nicht mehr nachweisen.

Die zu diesem Zwecke zu verwendende konzentrierte Schwefelsäure muß chemisch rein und natürlich in erster Linie selbst völlig frei von den Oxyden des Stickstoffes sein; nötigenfalls sind diese aus der Schwefelsäure durch Erhitzen mit etwa 0,5% Ammonsulfat (Pelouze) oder Sättigen der Schwefelsäure mit gasförmiger Salzsäure und darauffolgendes Erhitzen auf 100° (K. A. HOFMANN) zu entfernen. Die Reaktion von Diphenylamin auf Nitrate ist ziemlich scharf und durch ihre prachtvolle blaue Färbung sehr gut und deutlich sichtbar. Daß auch andere oxydierende Stoffe, wie beispielsweise freies Chlor, unterchlorige Säure, Chlor-, Brom-, Jod-, Chrom-, Übermangansäure, auf Diphenylamin reagieren, dürfte für Grund- und Oberflächenwasser kaum in Betracht kommen. Störend wirkt aber bei diesem Nachweise besonders die Gegenwart der salpetrigen Säure. Enthält ein Wasser z. B. verhältnismäßig viel Nitrite, so ist Diphenylamin schlecht zu gebrauchen, da ja die eintretende Blaufärbung durch Nitrite noch schneller und wesentlich schärfer als die von Salpetersäure geliefert wird. Man kann sich nun in der Weise helfen, daß man die Nitrite im Wasser durch Harnstoff¹ in elementaren Stickstoff und Kohlendioxyd nach der Gleichung:



zerlegt. Am Orte der Entnahme der Probe würde sich dieses Verfahren aber im allgemeinen nicht empfehlen, da die salpetrige Säure durch Harnstoff nicht gleich, sondern erst allmählich — meist nach mehreren Stunden — völlig zerstört wird.

2. Nachweis mit Bruzin.

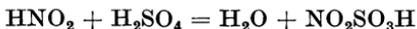
Das Alkaloid Bruzin bildet kleine farblose, wasserhaltige, monokline Kristalltäfelchen. Es ist ein äußerst empfindliches Reagens auf Salpetersäure und schärfer als Diphenylamin. Versuche zeigten, daß 1 mg N_2O_5 in 1 l destillierten Wassers mit Bruzin sich noch nachweisen läßt. Nebenbei sei bemerkt, daß Bruzin giftige Eigenschaften hat, weshalb bei der Handhabung von Bruzin etwas Vorsicht geboten ist. Da Bruzin mit Strychnin in Alkaloidform in der Brechnuß von Strychnos Nux vomica gemeinsam vorkommt, wird vielfach angenommen, es sei ebenso giftig wie Strychnin. Diese Ansicht ist aber unzutreffend. Nach R. KOBERT² bedingt nur das Strychnin die gefährlichen Giftwirkungen. Für die Aufbewahrung

¹ TILLMANS, J.: Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser. S. 33. Halle a. d. S. 1915.

² KOBERT, R.: Kompendium der praktischen Toxikologie. 5. Aufl. S. 216. Stuttgart 1912.

des Bruzins gilt das gleiche wie das bei dem Diphenylamin Gesagte, also Luft- und Lichtschutz. Ein nicht schneeweiß aussehendes Präparat darf nicht verwendet werden.

Durch die wertvollen Untersuchungen von G. LUNGE und L. W. WINKLER¹ ist festgestellt, und bei der Nachprüfung in der Landesanstalt ist das gleiche Ergebnis erzielt worden, daß Bruzin in schwefelsaurer Lösung bei großem Überschusse an Schwefelsäure nur Salpetersäure, dagegen nicht salpetrige Säure anzeigt. Letztere wird hierbei in Nitrosulfonsäure:



verwandelt, welche die Reaktion nicht beeinflusst. Es ist daher auch nach unseren Wahrnehmungen an Ort und Stelle dem Bruzin vor dem Diphenylamin der Vorzug zu geben. Im übrigen reagiert es sonst ebenfalls wie Diphenylamin mit den meisten oben angegebenen Oxydationsmitteln, die ja aber, wie schon gesagt, für die in Frage kommenden Zwecke nur höchst selten in Betracht kommen dürften.

Zur Ausführung der Prüfung empfehle ich auf Grund meiner Feststellungen das WINKLERsche² Verfahren, das genau innezuhalten ist: Man mischt nach Augenmaß mindestens 3 ccm konzentrierte Schwefelsäure in einem Reagenzglas tropfenweise mit 1 ccm von dem zu untersuchenden Wasser. Die hierbei sich stark erwärmende Flüssigkeit kühlt man sorgfältig auf die ursprüngliche Wassertemperatur wieder ab, da die Reaktion nur in der Kälte in der obigen Weise verläuft. Jetzt werden unter Umschütteln einige Milligramm Bruzin hinzugefügt. Enthält das Wasser Nitrate, so erfolgt sogleich oder nach ganz kurzer Zeit Rotfärbung des Gemisches. Aus der Stärke lassen sich ungefähre Schlüsse auf den Salpetersäuregehalt eines Wassers ziehen. Leichter als das feste Bruzin läßt sich eine 5proz. Bruzinlösung in Chloroform handhaben. Die Lösung ist in brauner Flasche haltbar³.

Beträgt nämlich die Salpetersäuremenge im Liter 100 mg N_2O_5 , so entsteht kirschrote Färbung, die ziemlich schnell in Orange und schließlich in Gelb umschlägt; bei 10 mg N_2O_5 färbt sich die Flüssigkeit schön rosenrot, nach längerem Stehen blaßgelb; bei 1 mg in 1 l schwach rosarot. Die Reaktion tritt hierbei nicht sogleich, sondern erst nach einigen Augenblicken ein.

Diese Farbentöne sind bei Betrachtung der Proben gegen einen weißen Hintergrund schön wahrnehmbar. Zu berücksichtigen ist hierbei aber stets, daß nur in dem kalten Säuregemisch diese Unterschiede erfolgen. In der heißen Flüssigkeit tritt fast sogleich der gelbe Farbenton ein.

¹ Z. angew. Chem. **1902**, 170, 241; ferner A. CLASSEN: Ausgew. Methoden der analyt. Chemie **2**, 97, 288 (1903).

² WINKLER, L. W.: Trink- und Brauchwasser. In G. LUNGE u. E. BERL: Chem.-techn. Untersuchungsmethoden. 6. Aufl., **2**, 246 (1919).

³ HAASE, L. W.: Chem.-Ztg **50**, 372 (1926).

3. Nachweis mit Diphenylamin bei Gegenwart von Chloriden oder Salzsäure.

Zum Nachweise sehr geringer Mengen von Salpetersäure im Wasser — bis zu 0,1 mg N_2O_5 in 1 l — haben neuerdings J. TILLMANS und W. SUTHOFF¹ nachstehendes Verfahren veröffentlicht, das im wesentlichen darauf beruht, daß Diphenylamin bei Gegenwart von Chloriden auf Nitrate weit schärfer reagiert.

Das Reagens für die Prüfung auf Salpetersäure wird wie folgt bereitet: 0,085 g Diphenylamin werden in einen 500 ccm-Meßkolben gebracht und 190 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 + 3) Vol. aufgegossen. Darauf wird konzentrierte Schwefelsäure zugegeben und umgeschüttelt. Dabei erwärmt sich die Flüssigkeit so stark, daß das Diphenylamin schmilzt und sich löst. Man füllt mit konzentrierter Schwefelsäure weiter auf, fast bis zur Marke; dann wird abgekühlt, nach dem Abkühlen mit konzentrierter Schwefelsäure aufgefüllt und gemischt. Das Reagens ist, in einer geschlossenen Flasche aufbewahrt, gut haltbar².

Zur Prüfung eines Wassers auf Anwesenheit von Salpetersäure mit diesem Reagens füllt man 4 ccm davon in einen kleinen Meßzylinder, setzt alsdann einen Tropfen Salzsäure und 1 ccm des zu untersuchenden Wassers hinzu und schüttelt durch. Bei Gegenwart von Nitraten entsteht Blaufärbung. Aus der Schnelligkeit, mit der die Reaktion eintritt, sowie der Tiefe der Blaufärbung lassen sich ungefähre Schlüsse auf den Salpetersäuregehalt des Wassers ziehen. Bei geringem Gehalt tritt die Blaufärbung erst nach einiger Zeit und nur schwach auf, verstärkt sich aber allmählich; bei einem hohen Gehalt erfolgt bereits beim Durchschütteln tiefe Bläuung. Selbst bei einem Gehalt unter 1 mg N_2O_5 im Liter ist nach Verlauf einer Stunde eine schwache Blaufärbung vorhanden.

Die blaue Farbe ist nicht sehr beständig. Nachdem nach einer Stunde die stärkste Blaufärbung erreicht ist, schlägt die Farbe etwa nach weiteren 1—2 Stunden nach und nach um. Sie nimmt einen mehr helleren blauen Ton an und geht dann nach längerer Zeit schließlich über Grünlich in Gelb über.

Salpetrige Säure wirkt in gleicher Weise ein auf dieses Nitratreagens wie Salpetersäure, nur tritt die Reaktion schneller auf. Ein weiterer Unterschied ist der, daß für salpetrige Säure die Chloride überflüssig sind; die Reaktion tritt mit derselben Schärfe in völlig chloridfreiem Wasser auf. Über die Entfernung der salpetrigen Säure durch Harnstoff siehe oben.

Wie schon in der Einleitung hervorgehoben, ist es immer empfehlenswert, im Laboratorium später die Prüfung auch auf Nitrate zu wiederholen. Notwendig erweist sie sich in allen denjenigen Fällen,

¹ Z. anal. Chem. **1911**, H. 8, 473. — TILLMANS, J.: Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser, S. 33, 241. Halle a. d. S. 1915.

² Vgl. auch FR. HAUN: Über die Herstellung von Diphenylamin-Schwefelsäure. Z. Unters. Nahrungsmitt. usw. **39**, H. 11/12, 355 (1920).

bei denen es sich um stark eisenhaltige Wässer handelt, da letztere die Reaktion mit Diphenylamin wie die mit Brzuin mehr oder weniger nachteilig beeinflussen. Die störenden Eisenverbindungen müssen in solchen Wässern vorher zweckmäßig erst entfernt werden, z. B. durch Natriumhydroxyd, Ammoniak usw.

Man filtriere übrigens Wässer bei der Prüfung auf Nitrate nicht durch Filtrierpapier, da die meisten Papiere etwas Salpetersäure, auch Ammoniak enthalten.

Prüfung auf Ammoniakverbindungen.

Das Vorkommen von Ammoniakverbindungen im Wasser ist auf Reduktionsvorgänge zurückzuführen, die teils rein chemisch-physikalisch, teils unter dem Einfluß von Kleinlebewesen vor sich gehen. Im ersteren Fall ist die Gegenwart von Ammoniak im Wasser im allgemeinen ohne gesundheitliche Bedeutung¹. Sehr häufig beobachtet man nämlich in eisenhaltigen Grundwässern Ammoniak², dessen Entstehung in folgender Weise zu erklären ist: Das Oberflächenwasser löst beim Durchfließen der oberen Erdschichten die darin enthaltenen Nitrate und Nitrite auf und absorbiert die im Boden auch stets vorhandene Kohlensäure. Dieses mit Kohlensäure und salpetersauren Salzen angereicherte Grundwasser sickert weiter in die Tiefe und kommt hier mit Schwefeleisen, das in der Natur als Schwefelkies (FeS₂) sehr verbreitet ist, in Berührung, worauf sich etwa folgende chemisch-physikalischen Vorgänge abspielen: Die Kohlensäure des Wassers verwandelt unter Mitwirkung des Druckes der über ihr lagernden, vielfach sehr hohen Bodenschicht das Schwefeleisen in Ferrobikarbonat und Schwefelwasserstoff nach der Gleichung:



Da Schwefelkies meistens auch noch wechselnde Mengen elementaren Eisens enthält, so entsteht hierbei nebenbei Wasserstoff:

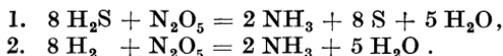


Schwefelwasserstoff sowie Wasserstoff sind, zumal in statu nascendi, kräftige Reduktionsmittel, die den Nitraten und Nitriten den ge-

¹ HUG, J.: Die Bedeutung des Ammoniakgehaltes bei der chemischen Beurteilung unserer Trinkwässer. Das Wasser **1911**, 887; ferner OHLMÜLLER-SPITTA: Wasser u. Abwasser. 4. Aufl., S. 331. Berlin 1921. — WERVEKE, B. VAN: Über das Vorkommen von Ammoniak im Trinkwasser. Mitt. d. Geol. Landesanstalt von Elsaß-Lothringen **10**, H. 1, 93. Straßburg i. E. 1916.

² KÖNIG, J.: Die Verunreinigung der Gewässer. 2. Aufl., **1**, 53 (1899). — SALZMANN, H.: Chem.-Ztg Rep. **1895**, 127. — RUBNER, M.: Lehrbuch der Hygiene. 7. Aufl., S 311, 313 (1903). — KLUT, H.: Beitrag zur Frage der Entstehung von Ammoniak in eisen- und manganhaltigen Tiefenwässern. Mitt. Prüfungsanst. Wasserversorg. usw. Berl. **1909**, H. 12, 225 — Z. angew. Chem. **23**, 689 (1910). — GRÜNHUT, L.: Trinkwasser und Tafelwasser, S. 571. Leipzig 1920.

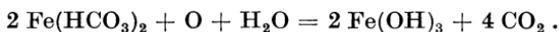
samtan Sauerstoff entziehen und somit als Enderzeugnis Ammoniak bilden:



Das entstehende Ammoniak vereinigt sich mit der freien Kohlensäure zu Ammoniumkarbonat, das auch im Wasser leicht löslich ist. Das Ferrokarbonat an sich ist im Winter nicht löslich, verhält sich aber ähnlich den Erdalkalikalcarbonaten, d. h. es geht als Bikarbonat in Lösung:



Diese Eisenverbindung oxydiert sich sehr leicht bei Luftzutritt und erzeugt die bekannten kennzeichnenden Eisenausscheidungen im Wasser (Eisenocker):



Wird solch ein eisenhaltiges Wasser enteiset, so verschwindet das Ammoniak in der Regel fast völlig. Auf diese Tatsache hat zuerst PROSKAUER¹ hingewiesen.

Einen manchmal erheblichen Gehalt an Ammoniakverbindungen trifft man ferner in Grundwässern an, die aus humusreichen Bodenschichten — Moorgegenden — stammen. Solche Wässer sind meist schon äußerlich durch ihre mehr oder weniger gelbliche Farbe, ihren moorigen Geruch sowie durch ihre oftmals saure Reaktion gegen Lackmuspapier und Rosolsäurelösung gekennzeichnet. Zurückzuführen ist der Ammoniakgehalt in diesen Fällen auf Reduktionsvorgänge. Die Humusstoffe, vorwiegend Huminkörper — kohlenstoffreiche Verbindungen — reißen mit Begierde Sauerstoff an sich, um schließlich als Endpunkt ihrer Oxydation Kohlendioxyd zu bilden. Ist Sauerstoff im Boden anderweitig nicht vorhanden, so entziehen sie ihn den im Wasser gelösten Nitraten und Nitriten und reduzieren diese zu Ammoniak. Die Reduktion geht unter Umständen sogar so weit, daß selbst die Sulfate in Sulfide übergeführt werden. Der in moorigen Wässern oft beobachtete Geruch nach Schwefelwasserstoff dürfte auf diese Weise zu erklären sein. Die durch den Mineralisierungsvorgang der Huminstoffe entstehende Kohlensäure verwandelt das in der Erde sehr verbreitete Eisen in Ferrokarbonat, und diese Eisenverbindung ist in kohlensäurehaltigem Wasser verhältnismäßig leicht löslich. Wir finden deshalb in Moorwässern im allgemeinen auch sehr oft Eisen, teils als Bikarbonat, teils in organischer Bindung gelöst.

Sonst wird in reinen Trinkwässern Ammoniak nicht oder nur in Spuren gefunden. Stammt ein Wasser also nicht aus Boden, in welchem moorige Bestandteile vorhanden sind, so ist das Vorkommen von Ammoniumverbindungen, besonders wenn es sich um mehr als nur Spuren davon handelt, meist ein ungünstiges Anzeichen,

¹ PROSKAUER, B.: Z. Hyg. **9**, 148 (1890).

denn dann ist anzunehmen, daß sie bei der Fäulnis von stickstoffhaltigen, organischen Substanzen entstanden oder als Stoffwechsel-erzeugnisse von Kleinlebewesen in das Wasser hineingekommen sind. Ein solches Wasser ist also wahrscheinlich durch menschliche oder tierische Abfallstoffe nachteilig beeinflußt worden und somit auch krankheitsverdächtig.

Die Prüfung eines für den Genuß dienenden Wassers auf Ammoniak gleich an Ort und Stelle ist daher wegen des häufigen Abspiels biologischer Vorgänge angezeigt.

Zum Nachweise von Ammoniak im Wasser kommt für die Praxis fast ausschließlich das NESSLERSche Reagens in Betracht, welches ein in konzentrierter Alkalilauge gelöstes Doppelsalz von Kaliumjodid und Quecksilberjodid $2 \text{ KJ} + \text{HgJ}_4$ ist.

Mit NESSLERS Reagens lassen sich, wie durch Versuche festgestellt wurde, in einem Wasser bequem $0,1 \text{ mg NH}_3$, ja bei einiger Übung noch $0,05 \text{ mg}$ in einem Liter nachweisen. Demnach ist dies ein sehr empfindlicher Nachweis.

NESSLERS Reagens. Zur Darstellung dieses Reagens sind verschiedene Vorschriften bekannt. Zu empfehlen ist die nachstehende Bereitungsweise: FRERICHS und MANNHEIM haben Untersuchungen zur einwandfreien Bereitung von NESSLERS Reagens¹ angestellt, sie geben nachstehende Vorschrift:

2,5 g Kaliumjodid,
3,5 g Quecksilberjodid und
3,0 g destilliertes Wasser

werden in einem Kolben oder Arzneiglas von etwa 100 ccm Inhalt zusammengebracht. Nach der Auflösung des Quecksilberjodids, welche ohne Erwärmen in wenigen Augenblicken erfolgt, werden

100 g Kalilauge (15% KOH)

zugesezt, die Lösung alsdann einige Tage stehengelassen bis zum Absetzen des geringen Niederschlages, der durch Spuren von Ammoniak hervorgerufen wird, welche in der Kalilauge meistens enthalten sind. Von dem Bodensatz wird die Lösung klar abgegossen. Um den Bodensatz dichter zu machen, kann man der Lösung etwas Talkum — etwa $0,5 \text{ g}$ — zusetzen. Will man die Lösung sofort gebrauchsfertig machen, so filtriert man sie nach dem Zusatz von Talkum durch ein kleines Sandfilter. Letzteres erhält man, indem man in einen Trichter ein Bäuschchen Glaswolle oder Asbest bringt, eine etwa 3 cm hohe Schicht reinen Sandes aufschüttet und einige Male mit destilliertem Wasser auswäscht. Durch ein solches Filter erhält man die Lösung, wenn man die anfangs etwas trübe durchlaufenden Anteile wieder zurückgießt, in kurzer Zeit vollständig klar.

¹ FRERICHS, G., u. E. MANNHEIM: Nessler's Reagens. Apotheker-Ztg 29, Nr 102/103, 972 (1914); ferner L. W. WINKLER: Z. Unters. Nahrungsmitt. usw. 49, H. 4 (1925).

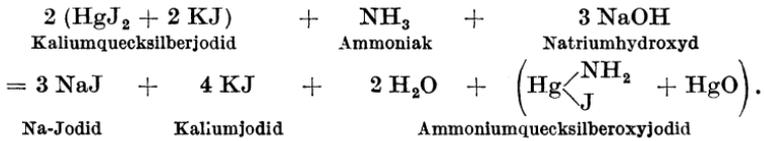
NESSLERS Reagens bildet eine schwach gelbe, stark ätzende Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1,28. Vor Licht und Luft möglichst geschützt aufbewahrt, ist das Reagens gut haltbar. Die Lösung setzt trotzdem bei dieser Art der Aufbewahrung nach einiger Zeit einen geringen Bodensatz ab, wird dadurch aber im allgemeinen nicht unbrauchbar. Man verwende zur Wasseruntersuchung aber stets nur die klare Flüssigkeit. Zum etwaigen Filtrieren des Reagens dient Asbest. Um das Einkitten der Glasstopfen bei dieser stark alkalischen Flüssigkeit zu verhüten, ist Einfetten mit Paraffinsalbe zu empfehlen.

Zur Prüfung eines Wassers auf Ammoniak versetzt man in einem Reagenzglas etwa 10 ccm mit 3–4 Tropfen NESSLERS Reagens. Ist Ammoniak zugegen, so entsteht je nach seiner Menge sogleich oder nach ganz kurzer Zeit eine mehr oder weniger starke Gelbfärbung der Flüssigkeit, ja bei viel Ammoniak ein orange- bis braunroter Niederschlag von Ammoniumquecksilberoxyjodid. Eine Färbung des Wassers erkennt man am besten, wenn man das Reagenzglas schräg gegen eine weiße Unterlage hält und von oben durch die Flüssigkeitssäule blickt. Nach dem Grade der Färbung oder des Niederschlages hat man allgemein für die Gegenwart von Ammoniak folgende Bezeichnungen: Spuren, deutliche Reaktion, starke Reaktion, sehr starke Reaktion. Enthält ein Wasser mehr als Spuren Ammoniak — über 0,1 mg in 1 l —, so empfiehlt es sich, dieses später im Laboratorium quantitativ zu bestimmen.

Man halte sich übrigens ziemlich genau an die oben angegebene Tropfenzahl beim Zusatz des NESSLERSchen Reagens, da dieses ja an sich gelblich gefärbt ist und somit unter Umständen im Überschuß zugesetzt leicht zu Täuschungen Anlaß geben kann. Bei schwach gelblich gefärbten Wässern, wie z. B. Morrwassern und Flußwässern, ist es mitunter nicht leicht, geringe Mengen Ammoniak mit Sicherheit nachzuweisen. Man hilft sich in solchen Fällen am einfachsten in der Weise, daß man zum Vergleich in ein zweites Probierglas die gleiche Menge des ursprünglichen, nicht mit Nessler-Reagens versetzten Wassers bringt und die beiden Gläser nebeneinander gegen einen weißen Untergrund hält, wodurch sich etwaige Farbenunterschiede meist ohne weiteres feststellen lassen.

Ist dennoch ein Unterschied schwer zu erkennen, oder ist ferner das zu untersuchende Wasser an sich trübe, z. B. durch Tonteilchen, so empfiehlt es sich, die störenden Bestandteile durch Aluminiumsulfat niederzuschlagen; und zwar werden 100 ccm von dem Wasser mit ca. 1 ccm einer 2proz. wässrigen Lösung von chemisch reinem, kristallisiertem Aluminiumsulfat versetzt und gut gemischt. Nach dem Absetzen wird die überstehende, klare, farblose Flüssigkeit von dem Bodensatze vorsichtig abgossen und jetzt erst mit NESSLERS Reagens geprüft.

Die durch die Einwirkung dieses Reagens auf Ammoniumverbindungen vor sich gehenden chemischen Umsetzungen lassen sich durch nachstehende Gleichungen veranschaulichen:



Dieses Ammoniumquecksilberoxyjodid oder Oxydimerkuriammoniumjodid kennzeichnet sich, wie bereits mitgeteilt, durch seine starke Färbung. Das in einem Wasser vorhandene Ammoniak ist zumeist als Salz gelöst. Durch die überschüssige Lauge des NESSLERSchen Reagens wird es in Freiheit gesetzt und reagiert dann in obiger Weise auf die Quecksilberverbindung selbst in der geringsten Menge.

Störend wirkt aber bei diesem Reagens zum Nachweise von Ammoniak ein höherer Härtegrad des Wassers, weil durch den großen Gehalt der Lösung an Alkalilauge die die Härte bedingenden Kalzium- und Magnesiumsalze ausgefällt werden, und zwar die Kalksalze als Karbonate und die letzteren als Hydroxyde. Die Folge hiervon ist, daß nur geringe Mengen von Ammoniak, wie sie häufig in Trinkwässern vorzukommen pflegen, sich der Beobachtung unter Umständen entziehen können, da die sich bildenden Niederschläge der Erdalkalien usw. die schwebenden feinen gelben Teilchen der Quecksilberverbindung¹ mechanisch umhüllen und mit ihnen zu Boden sinken. Ich habe beobachtet, daß Wasser mit einer Härte über 18 deutsche Grade diese Erscheinungen im allgemeinen zeigen. Man hat somit gleichzeitig an Ort und Stelle einen Anhaltspunkt dafür, ob ein Wasser hart ist. Es kommen nun hauptsächlich zwei Verfahren in Frage, um die oben erwähnten Ausscheidungen beim Zusatze des Reagens zu verhindern. Die erstere und bekanntere ist folgende: 100 ccm des betreffenden Wassers² werden mit 0,5 ccm 33proz. Natronlauge und 1 ccm Natriumkarbonatlösung (2,7:5) versetzt; den Niederschlag läßt man absetzen, gießt die überstehende, klare Flüssigkeit vorsichtig ab und prüft alsdann erst mit NESSLERS Reagens. Man vergewissere sich vorher stets, daß auch diese Soda-natronlauge völlig ammoniakfrei³ ist. Von einem Filtrieren des so behandelten Wassers durch Papier muß aber entschieden abgeraten werden, da dieses meist etwas ammoniakhaltig ist. Das Verfahren ist einwandfrei, allerdings etwas zeitraubend.

Die zweite und bei weitem bequemere Arbeitsweise beruht auf folgenden Erfahrungen: Die Weinsäure und zumal ihr Alkalisalz, das Kaliumnatriumtartrat oder Seignettesalz, besitzen die Eigen-

¹ Die durch wenig Ammoniak bedingte Gelbfärbung des Wassers mit NESSLERS Reagens beruht natürlich auf einer Ausscheidung des Reaktionsproduktes, das in äußerst fein verteilter Form vom Wasser in Schwebelage gehalten wird und daher scheinbar wie gelöst aussieht.

² Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- und Genußmitteln H. 2, S. 153. Berlin 1899.

³ Soda-Natronlauge ist häufig etwas ammoniakhaltig. Durch Erhitzen der Lösung läßt sich das Ammoniak leicht entfernen.

schaft, die Fällung verschiedener Metalloxyde, wie Kupferoxyd — FEHLINGSche Lösung —, Eisenoxydul und -oxyd, ferner der Erdalkalien, also von Kalk und Magnesia bei Zusatz von Ätzalkalien infolge Bildung löslicher Doppelsalze zu verhindern. Setzt man daher einem harten und auch stark eisenhaltigen¹ Wasser dieses Salz hinzu, so treten durch NESSLERS Reagens keine Ausscheidungen von Kalk, Magnesia und auch von Eisen ein, vielmehr bleiben diese Verbindungen gelöst. Die hierzu erforderliche

Seignettesalzlösung wird am besten nach Vorschrift von L. W. WINKLER² dargestellt: Eine filtrierte Lösung von 100 g chemisch reinem, kristallisiertem Seignettesalz³ (Kaliumnatriumtartrat oder Tartarus natronatus) in 200 g destilliertem Wasser wird, um sie vor Zersetzung durch Schimmelpilze zu schützen, mit 10 ccm klarem NESSLERSchen Reagens gemischt. Man läßt einige Tage absetzen, filtriert durch Asbest und bewahrt diese fast farblose Lösung ebenfalls in braunen, gut schließenden Glasstöpselgefäßen⁴ auf.

Bei der Anwendung mischt man in einem Reagenzglas etwa 10 ccm des betreffenden Wassers mit 8—10 Tropfen von dieser Lösung und setzt nun erst NESSLERS Reagens hinzu.

Enthält das zu untersuchende Wasser Schwefelwasserstoff oder Sulfide in größeren Mengen gelöst, was, abgesehen von einigen Mineralquellen, wohl selten der Fall ist, so wird mit NESSLERS Reagens ebenfalls eine Gelbfärbung der Flüssigkeit durch entstandenes Schwefelquecksilber — HgS — erzeugt⁵. Diese Färbung verschwindet aber, zum Unterschiede von der durch Ammoniak bewirkten, beim Ansäuern mit Schwefelsäure nicht.

Im übrigen empfiehlt es sich, zumal im letzteren Falle, auch hier die Prüfung auf Ammoniak später im Laboratorium zu wiederholen.

Prüfung auf Reaktion.

Zur Feststellung der Reaktion des Wassers sind in der Praxis für gewöhnlich folgende Indikatoren zu empfehlen:

¹ Eisen, das anfangs fast immer als Oxydulsalz im Wasser gelöst ist, wird durch Alkalilauge als Ferrohydroxyd gefällt. Diese Eisenverbindung ist von weißlicher Farbe; sie wird aber durch Luftsauerstoffaufnahme bald schmutzig grün und geht schließlich in braunrotes Ferrihydroxyd — Fe(OH)₃ — über.

² WINKLER, L. W.: in G. LUNGE u. E. BERL: a. a. O. 2, 263.

³ Dieses Salz ist vielfach etwas ammoniakhaltig. Wird es mit Natronlauge erwärmt, so darf sich kein Ammoniak entwickeln.

⁴ Einfetten der Glasstopfen mit Paraffinsalbe ist zu empfehlen.

⁵ H₂S sowie die Sulfide entfernt man aus solchem Wasser am besten durch Versetzen von 100 ccm desselben mit etwa 0,5 ccm einer 10proz. wässrigen Zinkacetatlösung. Die über dem abgeschiedenen Bodensatz stehende klare, farblose Flüssigkeit wird vorsichtig abgossen und mit NESSLERS Reagens auf Ammoniak untersucht.

1. Lackmuspapier¹.
2. Rosolsäurelösung.
3. Kongopapier (Kongorot).
4. Methylorangelösung.
5. Phenolphthaleinlösung.

Je nach der Reaktion des Wassers zeigen diese Indikatoren folgende Farbentöne:

Indikator	Bei neutraler Reaktion	Bei alkalischer Reaktion	Bei saurer Reaktion
Lackmus	violett	blau	rot
Rosolsäure	schwach gelb	deutlich rot	gelb
Kongorot	violett	scharlachrot	blau
Methylorange	orangerot	gelb	rosarot
Phenolphthalein	farblos	rot	farblos

Das gebräuchlichste dieser Reagenzien ist das Lackmuspapier, das käuflich zu beziehen ist. Zweckmäßig wird das blaue Papier vom roten getrennt und vor Licht geschützt in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt.

Herstellung des Lackmuspapiers: Will man sich das Reagenzpapier selbst herstellen, so geschieht es am besten nach der Vorschrift des Deutschen Arzneibuches². 1 Teil Lackmus wird dreimal mit je 5 Teilen siedendem Weingeist ausgezogen. Der Rückstand wird mit 10 g Wasser 24 Stunden lang bei Zimmertemperatur ausgezogen und die Flüssigkeit filtriert.

Zur Herstellung des blauen Lackmuspapiers wird die wässrige Lackmuslösung in der Siedehitze tropfenweise mit so viel verdünnter Schwefelsäure — 16% H_2SO_4 — versetzt, bis 1 ccm nach Zusatz von 100 ccm Wasser violettblau gefärbt ist. Die auf diese Weise neutralisierte Lackmuslösung wird mit 1 Teil Wasser verdünnt; damit werden Streifen von bestem Filtrierpapier getränkt und vor Licht geschützt in einem ungeheizten Raume getrocknet. Blaues Lackmuspapier muß durch 1 Tropfen einer Mischung von 1 ccm $1/10$ -Normal-Salzsäure und 99 ccm Wasser sofort gerötet werden.

Zur Herstellung des roten Lackmuspapiers wird die neutralisierte Lackmuslösung weiter mit so viel verdünnter Schwefelsäure — 16% H_2SO_4 — versetzt, bis 1 ccm nach Zusatz von 100 ccm Wasser blaßrot gefärbt ist. Die auf diese Weise angesäuerte Lackmuslösung wird mit 1 Teil Wasser verdünnt; damit werden Streifen von bestem Filtrierpapier getränkt und vor Licht geschützt in einem ungeheizten Raume getrocknet. Rotes Lackmuspapier muß durch 1 Tropfen

¹ Statt Lackmus kann auch dessen färbender Bestandteil „Azolitmin“ benutzt werden; vgl. E. SCHMIDT: Ausführl. Lehrbuch der pharm. Chemie. 6. Aufl., II 2, 2254. Braunschweig 1923. — OHLMÜLLER-SPITTA: Wasser u. Abwasser. 4. Aufl., S. 27. Berlin 1921.

² 6. Ausg., S. 769. Berlin 1926.

einer Mischung von 1 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge und 99 ccm Wasser sofort gebläut werden.

Zur Prüfung der Reaktion eines Wassers spült man ein kleines, etwa 10 ccm fassendes Porzellanschälchen mit dem frisch entnommenen Wasser mehrmals aus und füllt es dann mit diesem an. In das Wasser werden darauf ein blauer und ein roter Lackmusstreifen etwa bis zur Hälfte ihrer Länge in der Weise hineingelegt, daß beide sich nicht gegenseitig berühren. Man kann auch in der Weise verfahren, daß man 2 Reagenzgläser mit dem zu prüfenden Wasser mehrmals ausspült und sie darauf mit diesem anfüllt. Man läßt sodann in das eine Glas einen blauen und in das andere einen roten Lackmusstreifen hineingleiten, so daß sie vom Wasser völlig bedeckt sind. Nach etwa 5 bis längsten 10 Minuten beobachtet man die an den beiden Streifen eingetretene Veränderung der Färbung. Man muß diese Zeit ziemlich genau innehalten, weil die Mehrzahl der Wässer gegen Lackmus anfangs neutral reagieren; erst nach und nach wirken die im Wasser gelöst enthaltenen Stoffe auf den Indikator ein. Die fast in jedem Wasser gelöst enthaltenen Kalzium- und Magnesiumbikarbonate reagieren nur allmählich auf den Lackmusfarbstoff, und zwar ist die Reaktion je nach dem Gehalte eines Wassers an diesen Salzen schwach bis deutlich alkalisch; trotzdem werden beide Verbindungen als sog. saure Karbonate bezeichnet. Der rote Lackmusstreifen wird also gebläut. Infolge ihres Karbonatgehaltes vermögen die Wässer häufig nicht unerhebliche Mengen von Säuren zu binden (Säurebindungsvermögen z. B. der Flußwässer) — vgl. H. BUNTE: Das Wasser, S. 141, 1040, 1044. Braunschweig 1918).

Wird rotes Lackmuspapier gebläut und blaues gerötet, was zuweilen — namentlich bei Wässern mit hohem Gehalt an Huminverbindungen — stattfindet, so spricht man von amphoterer Reaktion.

Die meisten Wässer reagieren gegen Lackmus schwach alkalisch. Organische Säuren, die z. B. in Moorwässern nicht selten enthalten sind, röten Lackmuspapier.

Die Empfindlichkeit von Lackmus ist nicht sehr groß; das Lackmuspapier wird in mancher Beziehung und besonders in der Schärfe des Farbenschlages durch das Rosolsäure-Reagens von PETTENKOFER übertroffen.

Rosolsäurelösung. Bereitung der Lösung nach M. v. PETTENKOFER. Man löst 0,2 g reine Rosolsäure in 100 g 80proz. Alkohol und neutralisiert durch tropfenweises Zusetzen von Barytwasser bis zum Eintritt einer rötlichen Färbung. Die Lösung ist in gut verschlossener, brauner Tropfflasche haltbar.

Bei der Prüfung werden etwa 50 ccm des Wassers mit 6 bis 10 Tropfen dieses Reagens versetzt. Gelbfärbung der Flüssigkeit zeigt saure Reaktion an, dagegen Rosa- oder Rotfärbung schwach alkalische oder alkalische Reaktion des Wassers.

Bei Wässern, die durch Huminstoffen gelb gefärbt sind (Moorwässer), ist Rosolsäure nur wenig geeignet; in solchen Wässern ist zur Ermittlung der Reaktion Lackmuspapier vorzuziehen.

Rosolsäure reagiert auch auf freie Kohlensäure, wenn letztere in nicht zu geringer Menge im Wasser vorhanden ist. Nach den Untersuchungen von J. TILLMANS und O. HEUBLEIN¹ verdeckt 1 mg Bikarbonat-Kohlensäure die saure Reaktion von 0,25 mg freier Kohlensäure.

Kongopapier und Methylorangelösung dienen zum Nachweise von freien Mineralsäuren, wie solche zuweilen in Wässern enthalten sind.

Kongopapier ist käuflich zu beziehen; zur Selbsterstellung des Reagenzpapiers verfährt man am besten nach den Angaben des Deutschen Arzneibuches²:

Filtrierpapier ist mit einer 0,1proz. Lösung von Kongorot zu tränken und dann zu trocknen.

Selbst mit sehr stark verdünnten Mineralsäuren färbt sich dieses Reagenzpapier sogleich deutlich blau.

Methylorangelösung. Herstellung³ der Lösung: Man löst von reiner Methylorange 1 g in 1 l heißem, destilliertem Wasser auf, läßt erkalten und filtriert etwa ausgeschiedene Sulfosäure ab. Das Reagens ist in einer braunen, gut verschlossenen Tropfflasche haltbar.

Zur Prüfung werden etwa 50 ccm Wasser mit 1–2 Tropfen dieser Lösung versetzt. Eintretende Rotfärbung der Flüssigkeit zeigt freie Mineralsäure an. Die Reaktion ist sehr scharf. Zum Nachweis organischer Säuren ist Methylorange nicht besonders geeignet.

Wässer, die gegen einen der oben genannten Indikatoren sauer reagieren, haben fast ausnahmslos metall- und mörtelangreifende Eigenschaften.

Phenolphthaleinlösung. Zur Herstellung der Lösung gibt das Deutsche Arzneibuch⁴ folgende Vorschrift: 1 g Phenolphthalein ist in 99 g Alkohol von 60 Gewichtsprozent zu lösen. Die Lösung muß farblos sein; sie hält sich in brauner Glasstöpselflasche gut.

Phenolphthalein reagiert auf OH-Ionen (Basen) im Wasser durch Rotfärbung schon in sehr starker Verdünnung.

Zur Prüfung werden etwa 50 ccm Wasser mit 1–2 Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt.

Die meisten Wässer werden durch dieses Reagens nicht gefärbt. Eine Rotfärbung der Flüssigkeit zeigt an, daß das Wasser Kalzium- oder Alkalihydroxyd gelöst enthält. Auch Kalziummonokarbonat reagiert mit Phenolphthalein schwach rot.

Eine stark alkalische Reaktion des Wassers wird zuweilen bei neuen Kesselbrunnen beobachtet, denen verhältnismäßig wenig

¹ Z. Unters. Nahrungsmitt. usw. **20**, 630 (1910); ferner L. GRÜNHUT: Untersuchung und Begutachtung von Wasser und Abwasser, S. 481. Leipzig 1914.

² 6. Ausgabe, S. 767. Berlin 1926.

³ Vorschrift von G. LUNGE u. E. BERL: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. 7. Aufl., **1**. Berlin 1921.

⁴ 6. Ausgabe, S. 785. Berlin 1926.

Wasser entnommen wird; diese Erscheinung ist auf Auslaugungen von Kalziumhydroxyd aus dem Zement- und Kalkmörtel der Brunnenwandungen zurückzuführen. Derartige Wässer schmecken auch mehr oder weniger laugenartig und sind auch für Wirtschaftszwecke nur wenig geeignet. Die Alkaleszenz derartiger Wässer verliert sich meist nach einiger Zeit von selbst, nachdem aus dem Brunnen eine größere Wassermenge geschöpft worden ist, infolge der Einwirkung der im Wasser und in der Luft enthaltenen Kohlensäure auf das Kalziumhydroxyd unter Bildung von nicht störendem Kalziumkarbonat.

Über die Bestimmung der Reaktion, Ätzalkalität, Karbonatalkalität und Azidität eines Wassers sei auf die Arbeiten von J. TILLMANS verwiesen — Z. Unters. Nahrungsmitt. usw. **38**, 1 (1919) — Pharm. Zentralhalle **71**, Nr 23, 356 (1930).

Nähere Angaben über die Anwendung von Indikatoren finden sich unter Angabe des einschlägigen Schrifttums in den beiden Werken von J. M. KOLTHOFF: Der Gebrauch von Farbindikatoren. 3. Aufl. Berlin 1926, und LUNGE-BERL: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. 7. Aufl., **1**. Berlin 1921.

Ermittlung der Wasserstoffionenkonzentration¹.

Will man eine genaue Bestimmung der Reaktion, d. h. der „Säure- oder Alkalistufe“ vornehmen, so muß man zu einem der Verfahren zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration greifen. Vgl. auch K. TÄUFEL: Z. Unters. Lebensmitt. **54**, 43 (1927).

Es ist aus Raummangel hier nicht möglich, auf das grundlegende Prinzip aller dieser Verfahren einzugehen. Es sei hierüber auf das weiter unten befindliche Schrifttum verwiesen. Für den praktischen Gebrauch mag es im vorliegenden Falle genügen, daß man für die Konzentration der Wasserstoffionen, die die Reaktion einer Flüssigkeit bestimmt, das Zeichen p_H , genannt Wasserstoffexponent oder Wasserstoffzahl, gewählt hat. Eine neutral reagierende Lösung besitzt den Wert p_H 7,0. Je kleiner diese Zahl wird, desto stärker sauer reagiert das Wasser; je mehr sie über 7,0 hinauswächst, desto stärker ist seine Alkalität. Also

p_H kleiner als	7,0	entspricht	saurer Reaktion,
	$p_H = 7,0$	„	neutraler Reaktion,
p_H größer als	7,0	„	alkalischer Reaktion,

und zwar derart, daß eine Änderung dieses Wertes um eine ganze Einheit einer Änderung der Wasserstoffionenkonzentration um eine Zehnerpotenz entspricht. Eine Lösung mit dem Wasserstoffexponenten p_H 1,0 besitzt also dieselbe Wasserstoffionenkonzentration wie eine $1/10$ normale Säure, eine solche mit dem Werte p_H 2,0 entspricht einer $1/100$ normalen Säure. Andererseits verhält sich eine

¹ Dieser Abschnitt ist gemeinsam von mir mit dem wissenschaftlichen Hilfsarbeiter der Landesanstalt Dr. E. NAUMANN bearbeitet.

Lösung vom p_H -Wert 13,0 wie eine $1/10$ normale Lauge, eine solche mit der Wasserstoffzahl p_H 12,0 wie eine $1/100$ normale Lauge usw.

Die Mehrzahl unserer natürlichen Wässer haben eine p_H -Zahl von 7,2–7,8; sie sind also, wie bereits gesagt, schwach alkalisch. Eine p_H -Zahl von 7,8–8,2 würde alkalische und eine p_H -Zahl über 8,2 deutlich bis stark alkalische Reaktion bedeuten.

Eine Reaktionsbestimmung mit einem der folgenden Verfahren gibt ein genaueres Bild von dem Verhalten eines Wassers als die Ermittlung der Reaktion gegen einen der oben angeführten Indikatoren, die häufig infolge ihrer voneinander verschiedenen Umschlagsgebiete Abweichungen untereinander zeigen.

Sämtliche Verfahren gliedern sich in:

- a) kolorimetrische oder Indikatorenmethoden und
- b) elektrometrische Verfahren.

Die ersteren sind zwar vielfach leichter und billiger ausführbar, die letzteren haben aber den Vorteil weit größerer Genauigkeit.

a) Kolorimetrische Verfahren.

1. Universalindikator Merck. Etwa 10 ccm Wasser werden mit 2 Tropfen Universalindikator in einem Porzellanschälchen versetzt und ihre Färbung mit einer gleichfalls von Merck gelieferten Farbenskala verglichen. Meßbereich von p_H 4,0–9,0; Genauigkeit etwa $p_H \pm 0,2$.

2. Universalindikator „B. D. H.“ (British Drug House), zu beziehen durch die Firma Paul Altmann, Berlin NW 6. Anwendung genau wie beim Merckschen Indikator. Meßbereich von p_H 3,0–9,0. Genauigkeit etwa $p_H \pm 0,5$.

3. Einfarbige Indikatoren ohne Puffer. Dieses Verfahren von L. MICHAELIS benutzt einfarbige Indikatoren, deren Farbtiefe in der Untersuchungslösung mit der von Vergleichslösungen bestimmt wird. Die Methode ist umständlich und mit Rechnungen verbunden, daher nicht besonders zu empfehlen. Besser arbeitet das

4. Verfahren mittels Indikator-Dauerreihen. Die Farbtiefe eines einfarbigen Indikators in der Untersuchungslösung wird mit Indikator-Dauerröhrchen (zu beziehen von Paul Altmann, Berlin) verglichen. Meßgenauigkeit etwa $p_H \pm 0,2$ bei einem Meßbereich von p_H 2,8–8,4. Auch in gefärbten oder getrübbten Wässern ist die Reaktionsmessung noch möglich durch Anwendung des Komparators nach WALPOLE (zu beziehen von F. u. M. Lautenschläger, München).

5. Das Hydriometer nach BRESSLAU (zu beziehen von Paul Altmann, Berlin) beruht auf dem gleichen Prinzip. Meßbereich p_H 2,6–9,0.

6. Indikatorfolie nach WULFF, „Folien-Kolorimeter“, zu beziehen von F. u. M. Lautenschläger, München 2. Dieses bequem transportierbare Hilfsmittel ist anwendbar auf den Meßbereich von p_H 2,6–9,0 mit einer Genauigkeit von etwa $p_H \pm 0,1$. Dieses Ver-

fahren besitzt gewisse Vorteile bei gefärbten und kolloidalen Lösungen, deren Reaktion ohne weiteres bestimmt werden kann.

7. Das Doppelkeilkolorimeter nach BJERRUM-ARRHENIUS (zu beziehen von F. u. M. Lautenschläger, München) gestattet die Reaktionsmessung auch gefärbter Flüssigkeiten ohne Herstellung von Vergleichslösungen; der p_H -Wert ist sofort mit einer Genauigkeit von 0,5 Einheiten ablesbar. Meßbereich p_H 1,2—9,6.

8. Der Kellapparat nach HILTNER (zu beziehen von Paul Altman, Berlin) ist eine der vorigen ganz ähnliche Ausführungsform.

9. Das Hellige-Universalkolorimeter (zu beziehen von F. Hellige & Co., Freiburg i. Br.) ist gleichfalls ein Keilapparat mit einem Meßbereich von etwa p_H 1—9,5.

10. Der Hellige-Komparator (Lieferant wie bei 9.) mit haltbaren Vergleichsstandardfarbgläsern, die Messungen mit einer Abstufung von p_H 0,2 zu 0,2 bei beliebigen Meßbereichen erlauben.

b) Elektrometrische Verfahren.

Die genauesten und zuverlässigsten Werte liefern die elektrometrischen Methoden. Ihnen allen liegt die Kompensationsmethode nach POGGENDORF-DU BOIS-REYMOND zugrunde, die in einem Vergleich der unbekanntem elektrometrischen Kraft der Untersuchungslösung mit einer bekannten besteht. Auch hier kann bezüglich theoretischer und praktischer Einzelheiten nur auf das Schrifttum verwiesen werden.

1. Das Elektro-Ionometer nach LÜERS (zu beziehen von F. u. M. Lautenschläger, München) stellt eine gebrauchsfertig montierte Apparatur dar, die auch zu potentiometrischen Titrations verwendet werden kann. Sie ist aber lediglich im Laboratorium verwendbar. Desgleichen das

2. Potentiometer nach MISLOWITZER (zu beziehen von Paul Altman, Berlin), dessen Apparatur so weit vereinfacht ist, daß sie nur noch aus der Elektrode und 2 Teilen besteht und eine Ablesung in Millivolt gestattet.

3. Das Azidimeter nach TRÉNEL (zu beziehen von Siemens & Halske AG., Berlin) stellt ein Gerät dar, das sich gut zum Transport eignet und die gesamte Apparatur außer der Elektrode in einem Kasten zusammenfaßt. Mit ihm lassen sich bequem genaue Messungen an Ort und Stelle ausführen. Es können ohne Umrechnung die p_H -Werte abgelesen werden.

4. Das Potentiometer nach Hellige (zu beziehen von F. Hellige & Co., Freiburg i. Br.) kann wahlweise mit Kapillarelektrometer oder Galvanometer benutzt werden. Ablesung direkt in p_H -Werten.

5. Das Potentiometer nach THRUN und TÖDT (zu beziehen von Ströhlein & Co., G. m. b. H., Düsseldorf) vereinigt höchste Genauigkeit mit großer Einfachheit der Handhabung. Es eignet sich wie Nr. 3 für den Transport und Messungen jeglicher Art an Ort und Stelle.

Alle diese Verfahren verwenden mit Vorteil statt der Wasserstoffelektrode, die das Urverfahren aller dieser Messungen ist, die weit bequemere Chinhydronelektrode.

Zur Umrechnung der gemessenen Millivolt in p_{H} -Werte ist die p_{H} -Skala nach HOCK (zu beziehen von F. u. M. Lautenschläger, München) besonders geeignet und bequem.

Von dem umfangreichen Schrifttum über die Messung der Wasserionenkonzentration seien nur die Hauptwerke angeführt, in denen sich ausführliche Literaturangaben über Einzelheiten finden.

CZENSNY, R.: Ein neues Keilkolorimeter zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration. Vom Wasser **3**. Berlin 1930.

— Wie wird die Bestimmung der Alkalität und des p_{H} -Wertes in der Praxis ausgeführt? Grünes Korres.bl. **34**, Nr 23 (1929).

EGGER, F.: Die kolorimetrische Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration in der Wasseranalyse. Süddtsch. Apoth.-Ztg **1926**, Nr 28.

EGGERT, J., u. L. HOCK: Lehrbuch der physikalischen Chemie. 2. Aufl. Leipzig 1929.

HAASE, L. W.: Über die Reaktion von Flüssigkeiten. Kl. Mitt. Landesanst. **3**, Nr 9/12 (1927).

KOLTHOFF, I. M.: Der Gebrauch von Farbindikatoren. 3. Aufl. 1926.

LEHMANN, G.: Die Wasserstoffionemessung. Leipzig 1928.

MICHAELIS, L.: Die Wasserstoffionenkonzentration. 2. Aufl. Berlin 1927

— Praktikum der physikalischen Chemie. 3. Aufl. Berlin 1926.

MISLOWITZER, E.: Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration von Flüssigkeiten. Berlin 1928.

MÜLLER, E.: Die elektrometrische (potentiometrische) Maßanalyse. Dresden u. Leipzig 1926.

OLSZEWSKI, W.: Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration des Trinkwassers. Chem.-Ztg **48**, Nr 58 (1924).

OSTWALD-LUTHER: Physikochemische Messungen. 4. Aufl. Leipzig 1925.

RUSZCZYNSKI, P.: Leitfaden für biochemische Mikromethoden. Berlin 1926.

SCHMIDT, R.: Die Grundlagen der elektrometrischen Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration und ihre praktische Ausführung. Kl. Mitt. Landesanst. Wasserhyg. Berl.-Dahlem **3**, Nr 9/12 (1927).

THIESING, H.: Die Wasserstoffionenkonzentration, ihr Wesen und ihre Bedeutung. Gas- u. Wasserfach **70**, H. 7 (1927).

TRÉNEL, M.: Über Wasserstoffionenkonzentration und über eine neue tragbare Apparat zur Bestimmung der aktuellen Azidität. Arch. Pharmaz. **1925**, H. 2 — Z. angew. Chem. **1929**, Nr 11.

Bakteriologische Untersuchung¹.

Die bakteriologische Wasseruntersuchung hat im Rahmen der Wasserhygiene den Zweck, festzustellen, ob ein Wasser krankheits-erregende Bakterien enthält oder enthalten kann. Als solche kommen hauptsächlich Typhus- und Choleraabazillen in Betracht. Da aber ihr unmittelbarer Nachweis oft schwierig ist, und vor allen Dingen auch zu spät erfolgt, so begnügt man sich im allgemeinen mit der Fest-

¹ Dieser Abschnitt ist von dem Abt.-Direktor der Landesanstalt für Wasserhygiene, Prof. Dr. med. B. BÜRGER, durchgesehen, wofür ich zu Dank verpflichtet bin.

stellung gewisser Anzeichen, die auf den Eintritt einer gesundheitlich bedenklichen Verunreinigung hinweisen. Solche Anzeichen sind die Keimzahl und der Nachweis etwa vorhandener Kotverunreinigung des betreffenden Wassers.

Die erste Vorbedingung für jede einwandfreie bakteriologische Wasseruntersuchung ist die ordnungsmäßige Entnahme der Wasserproben¹.

Zapfhähne, Ausläufe von Pumpbrunnen² und gegebenenfalls auch von Quelfassungen reinigt man zunächst innen und außen sorgfältig und flammt sie, wenn sie von Metall sind, ab, dann läßt man sie i. a. genügend lange (10–20 Minuten) ablaufen oder abpumpen und fängt nun das zu prüfende Wasser in keimfreien Reagenzgläsern oder Flaschen nach Abbrennen ihres Randes auf.

Aus offenen Brunnen, Quellen, Wasserläufen usw. entnimmt man die Wasserprobe durch Herablassen eines keimfreien, beschwerten Röhrchens an einer Schnur, oder man verwendet hierzu besondere Vorrichtungen³, welche auch zur Entnahme von Wasser aus größeren Tiefen dienen — „Abschlagvorrichtungen“⁴.

Gut bewährt hat sich die nach SCLAVO-CZAPLEWSKI gebaute Abschlagvorrichtung, bei der ein Senklot mit einer Metallklammer an einer Schnur in die Tiefe hinabgelassen wird. In dieser Klammer befindet sich ein vakuiertes Glasröhrchen mit ausgezogener und umgebogener, zugeschmolzener Spitze, die in der gewünschten Tiefe mittels eines Fallgewichtes abgeschlagen wird, so daß das zu untersuchende Wasser in das Glasröhrchen eintritt (Abb. 11). Diese Abschlagvorrichtung ist allerdings außen nicht keimfrei. Um diesen Nachteil mög-

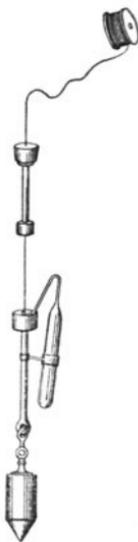


Abb. 11. Abschlagvorrichtung nach SCLAVO-CZAPLEWSKI.

¹ Vgl. K. v. ANGERER: Die Methodik der bakteriologischen Wasseruntersuchung im Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden von E. ABDERHALDEN. Abtlg. IV. Berlin 1929. — GÄRTNER, A.: Die Hygiene des Wassers. Braunschweig 1915. — GÜNTHER, C.: Einführung in das Studium der Bakteriologie. 6. Aufl. Leipzig 1906. — HEIM, L.: Lehrbuch der Bakteriologie. 7. Aufl. Stuttgart 1922. — KRUSE, W.: Einführung in die Bakteriologie. Berlin u. Leipzig 1920. — LEHMANN-NEUMANN: Bakteriologie. 7. Aufl. München 1927. — OHLMÜLLER-SPITTA: Wasser und Abwasser. 4. Aufl. Berlin 1921. — Eine ausführlichere Zusammenstellung der Beziehungen der Bakterien zur Wasserhygiene unter Berücksichtigung der neueren Forschung findet sich bei K. v. VAGEDES in den Kl. Mitt. Landesanst. 6, Nr 11/12 (1930).

² ABEL-OLSEN: Bakteriologisches Taschenbuch. 28. Aufl. Leipzig 1927. — Vgl. ferner die Literaturzusammenstellung bei BEGER in den Kl. Mitt. Landesanst. 3, Nr 1/3, 67 (1927).

³ SCHUHMACHER: Gesdh.ing. 1904, 418 u. Abschnitt über: „Die Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes“, wo zwei bakteriologische Abschlagvorrichtungen ebenfalls beschrieben werden.

lichst auszuschalten, haben OLSZEWSKY, DREDEN, das Medizinaluntersuchungsamt und das Wasserwerk in Koblenz besondere Entnahmeverrichtungen getroffen. Nähere Angaben hierüber sind von dort zu erhalten.

Die Keimzählung auf Gelatineplatten ist zur Zeit das am meisten angewendete Verfahren bei der bakteriologischen Wasseruntersuchung. Eine ausschlaggebende Bedeutung kommt ihm, soweit es sich um Trink- und Brauchwasser handelt, für die Beurteilung gefilterten Oberflächenwassers zu, weil eine starke Herabsetzung der Keimzahl im gefilterten Wasser ein Zeichen für das ordnungsmäßige Arbeiten der Filter ist. Ein befriedigend gereinigtes Oberflächenwasser soll beim Verlassen des Filters in der Regel nicht mehr als ungefähr 100 Keime im Kubikzentimeter enthalten¹.

Bei der Untersuchung von Grundwasser ist dagegen die Grenzzahl von 100 Keimen, die für gefiltertes Oberflächenwasser im allgemeinen ihre Gültigkeit hat, nicht maßgebend. Grundwasser aus Quellen und Rohrbrunnen soll vielmehr i. a. fast keimfrei oder doch keimarm sein, wenn anders es in gesundheitlicher Beziehung nicht beanstandet werden soll. Doch ist hierbei zu beachten, daß durch die Arbeiten bei der Anlegung, Ausbesserung usw. von Brunnen unvermeidlich Teilchen der Erdoberfläche mit Bakterien in die Tiefe gebracht werden, zu deren Herausspülung durch das geförderte Wasser immer eine gewisse, manchmal ziemlich lange Zeit erforderlich ist. Bei neu angelegten Brunnen sind deshalb bakteriologische Untersuchungen erst einige Zeit nach der Ausführung der Wasserfassung, also nach gründlicher Durchspülung, vorzunehmen.

Bei Kesselbrunnen kann die Feststellung von Keimzahlen u. U. selbst bis zu mehreren hundert Keimen im Kubikzentimeter gesundheitlich unbedenklich sein, weil im Brunnenkessel Gelegenheit zur Bakterienvermehrung gegeben ist, so daß die ursprüngliche Zahl der Keime des Grundwassers, welches den Brunnen speist, nicht zu ermitteln ist.

Auch für die Beurteilung von Oberflächenwässern kann die Keimzählung wichtige Anhaltspunkte geben.

Bei Flußverunreinigungen z. B. hervorgerufen durch Einleiten von häuslichem Abwasser in den Vorfluter, läßt sich häufig mittels der Keimzählung noch eine nachteilige Beeinflussung des Flusses feststellen, während der chemische Nachweis nicht mehr gelingt². Innerhalb eines bestimmten Flußgebietes lassen sich unter Umständen aus den Keimzahlen Schlüsse auf die größere oder geringere Verunreini-

¹ Grundsätze für die Reinigung von Oberflächenwasser durch Sandfiltration. Rundschreiben des Reichskanzlers vom 13. Jan. 1899. Anlage zu § 4. Veröff. Reichsgesdh.amt 1899, 108. — Vgl. ferner H. BRUNS im Gas- u. Wasserfach 70, H. 23 (1927).

² Vgl. u. a. H. SALOMON: Über bakteriologische, chemische und physikalische Rheinwasseruntersuchungen. Vjschr. gerichtl. Med., III. F. 21, Suppl.-Heft (1901).

gung des Wassers an dem einen Ufer im Vergleich zu dem anderen usw. ziehen.

Sollen Brunnen, Wasserläufe usw. auf krankheitserregende Bakterien untersucht werden, so muß nach RUBNER¹ auch der Bodenschlamm berücksichtigt werden.

Das Anlegen der Zähl-,Platten“ hat möglichst bald nach der Entnahme, spätestens aber nach 3 Stunden zu erfolgen; im letzteren Falle sind die entnommenen Proben, während der wärmeren Jahreszeit in Eis verpackt, fortzuschaffen — vgl. auch Wasser u. Abwasser 17, H. 8, 244 (1922). Da man je nach dem verwendeten Nährboden, dem Wärmegrad und der Dauer der Bebrütung und der bei der Zählung angewendeten Vergrößerung bei ein und derselben Wasserprobe recht verschiedene Keimzahlen erhalten kann, so ist es, um die einzelnen Untersuchungsergebnisse miteinander vergleichen zu können, unbedingt notwendig, stets in der gleichen Weise zu verfahren. Als Vorbild kann das nach Übereinkunft der beteiligten Stellen vom RGA. ausgearbeitete Verfahren dienen.

1. Herstellung der Nährgelatine. Fleischextraktpepton-Nährgelatine. (Grundsätze für die Reinigung von Oberflächenwasser durch Sandfiltration².)

2 Teile Fleischextrakt Liebig	2
2 Teile trockenes Pepton Witte	2
und	
1 Teil Kochsalz	1
werden in	
200 Teilen Wasser	200
gelöst; die Lösung wird ungefähr $\frac{1}{2}$ Stunde im Dampfe erhitzt und nach dem Erkalten und Absetzen filtriert.	
Auf 900 Teile dieser Flüssigkeit	900
werden	

100 Teile feinste weiße Speisegelatine 100
 zugefügt, und nach dem Quellen und Erweichen der Gelatine wird die Auflösung durch (höchstens $\frac{1}{2}$ stündiges) Erhitzen im Dampfe bewirkt.

Darauf werden der siedend heißen Flüssigkeit 30 Teile Normal-Natronlauge³ 30
 zugefügt und weiter tropfenweise so lange von der Normalnatronlauge zugegeben, bis eine herausgenommene Probe auf glattem, blauvioletterem Lackmuspapier neutrale Reaktion zeigt, d. h. die Farbe des Papiers nicht verändert. Nach $\frac{1}{4}$ stündigem Erhitzen im Dampfe muß die Gelatinelösung nochmals auf ihre Reaktion

¹ RUBNER, M.: Arch. f. Hyg. **46**, 14 (1903); ferner A. LANG: Internat. Z. Wasserversorg. **1917**, Nr 14/15, 82.

² Veröff. Reichsgesdh.amt **1899**, 108. — BEGER, H.: Kl. Mitt. Landesanst. **3**, Nr 4/8, 162 (1927).

³ An Stelle der Normal-Natronlauge kann auch eine 4proz. Natriumhydroxydlösung angewandt werden.

geprüft und, wenn nötig, die ursprüngliche Reaktion durch einige Tropfen der Normalnatronlauge wieder hergestellt werden. Als dann wird der so auf den Lackmusblauneutralpunkt eingestellten Gelatine

$1\frac{1}{2}$ Teil kristallisierte, glasblanke (nicht verwitterte) Soda¹ zugegeben und die Gelatinelösung durch weiteres, $\frac{1}{2}$ - bis höchstens $\frac{3}{4}$ stündiges Erhitzen im Dampfe geklärt und darauf durch ein mit heißem Wasser angefeuchtetes, feinporiges Filtrierpapier filtriert.

Unmittelbar nach dem Filtrieren wird die noch warme Gelatine zweckmäßig mit Hilfe einer Abfüllvorrichtung, z. B. des TRESKOWSchen Trichters, in sterilisierte (durch einstündiges Erhitzen auf etwa 160° im Trockenschranke) Reagenzröhren in Mengen von 10 ccm eingefüllt und in diesen Röhren durch einmaliges, 15 bis 20 Minuten langes Erhitzen im Dampfe sterilisiert. Die Nährgelatine sei klar und von gelblicher Farbe. Sie darf — in Röhren abgefüllt — bei einer 3 Minuten dauernden Prüfung im Wasserbad von 30° nicht flüssig werden. Blauvioletttes Lackmuspapier werde durch die verflüssigte Nährgelatine deutlich stärker gebläut. Auf Phenolphthalein reagiere sie noch schwach sauer. Einige Änderungen hierzu werden von B. BÜRGER in seinem Entwurf zu den Reichsleitstätten der Trinkwasserhygiene empfohlen. Hiernach muß die fertige Gelatine rotes Lackmuspapier deutlich bläuen und blauvioletttes Lackmuspapier noch stärker färben. Die erforderliche genaue Alkalisierung der Gelatine ist durch Feststellung der Wasserstoffionenkonzentration möglich. Gelatine soll bei der Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration (nach L. MICHAELIS) eine p_H -Zahl von 7,4—7,5 besitzen.

2. Entnahme der Wasserproben. Die Entnahmegefäße müssen sterilisiert sein. Bei der Entnahme von Proben ist jede Verunreinigung des Wassers zu vermeiden; auch ist darauf zu achten, daß die Mündung der Entnahmegefäße während des Öffnens, Füllens und Verschließens nicht mit den Fingern berührt wird.

3. Anlegen der Kulturen. Nach der Entnahme der Wasserproben sind möglichst bald die Kulturen anzulegen, damit die Fehlerquelle ausgeschlossen wird, die aus der Vermehrung oder Verminderung der Keime während der Aufbewahrungszeit des Wassers entsteht. Die Gelatineplatten sind daher möglichst unmittelbar nach Entnahme der Wasserproben anzulegen.

Die zum Abmessen der Wassermengen für das Anlegen der Kulturplatten zu benutzenden Pipetten müssen mit Teilstrichen versehen sein, welche gestatten, Mengen von 0,1—1 ccm Wasser genau abzumessen. Sie sind in gut schließenden Blechbüchsen durch einstündiges Erhitzen auf etwa 160° im Trockenschrank zu sterilisieren.

¹ Statt 1,5 Gewichtsteile krist. Soda können auch 10 Raumteile Normal-Sodalösung genommen werden.

Für die Untersuchung des filtrierten Wassers genügt unter Umständen die Anlegung einer Gelatineplatte mit 1 ccm der Wasserprobe; für die Untersuchung des Rohwassers dagegen ist die Herstellung mehrerer Platten in zweckentsprechenden Abstufungen der Wassermengen, meist sogar eine vorherige Verdünnung der Wasserproben mit sterilem Wasser erforderlich.

Das Anlegen der Gelatineplatten soll in der Weise erfolgen, daß die aus der zu untersuchenden Wasserprobe mit der Pipette unter der üblichen Vorsicht und möglichst ohne Ansaugen mit dem Munde herausgenommene Wassermenge in ein Petrischälchen entleert und dazu gleich darauf der zwischen 30 und 40° verflüssigte Inhalt eines Gelatineröhrchens gegossen wird. Wasser und Gelatine werden alsdann durch wiederholtes sanftes Neigen des Doppel-

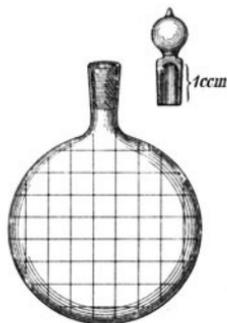
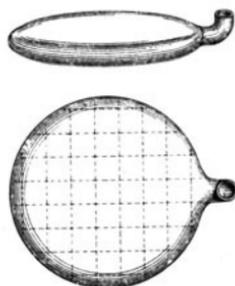


Abb. 12. Kulturflasche nach SCHUMBURG.

Abb. 13. Kulturflasche nach ROSZAHEGYI.
Modifiziert nach K. SCHREIBER.

schälchens miteinander vermischt; die Mischung wird gleichmäßig auf dem Boden der Schale ausgebreitet und zum Erstarren gebracht.

Die fertigen Kulturschälchen sind vor Licht und Staub geschützt bei einer Temperatur von 20–22° aufzubewahren; zu diesem Zwecke empfiehlt sich die Benutzung eines auf die genannte Temperatur eingestellten Brutschrankes.

4. Zählung der Keime. Die Zahl der entwickelten Kolonien ist nach 48stündiger Bebrütung mit Hilfe der Lupe und nötigenfalls einer Zählplatte festzustellen. Die gefundene Zahl ist unter Bemerkung der Züchtungstemperatur in die fortlaufend geführten Tabellen einzutragen¹.

An Stelle der Petrischälchen kann man auch abgeflachte Kölbchen in der Form von Feldflaschen benutzen, wie sie SCHUMBURG (Abb. 12) und ROSZAHEGYI (Abb. 13) (siehe die vorstehenden Abbildungen) angegeben haben: in die eine Flachseite ist ein Quadratnetz eingeritzt, um das Zählen der Keime zu erleichtern; der Hals wird mit keimfreiem Wattepropf verschlossen.

¹ Vgl. Veröff. Reichsgesdh.amt 1899, 108.

Ein schwacher Punkt des Gelatineplattenverfahrens ist, daß es mit ihm schwer oder nicht möglich ist, Keime, die ein Zeichen bedenklicher Verunreinigung des Wassers sind, von harmlosen Bakterien ohne weiteres zu unterscheiden. Auch ist es ein Mangel dieses Verfahrens, daß für gewöhnlich nur geringe Mengen Wasser (höchstens einige Kubikzentimeter) wirklich untersucht werden, und daß es unter Umständen zweifelhaft sein kann, ob die kleine Probe wirklich ein richtiges Bild von der hygienischen Beschaffenheit des Wassers gibt. Bei sehr geringer Keimzahl des Wassers ist es allerdings seit einer Reihe von Jahren durch das von B. BÜRGER¹ angegebene Verfahren: Anwendung einer 2 $\frac{1}{2}$ -fachen Nährgelatine mit 25 % Gelatinegehalt, die im Gebrauch wie eine „Stammllösung“ durch das zu untersuchende Wasser auf 10 % Gelatinegehalt „verdünnt“ wird, möglich geworden, ohne Schwierigkeit in einer Petrischale von ca. 9 cm Durchmesser 15–20 ccm Wasser zur Untersuchung zu bringen.

Weniger hervor treten diese Mängel bei dem Verfahren des Nachweises von Kotverunreinigung im Wasser, welches EIJKMAN² angegeben hat. Dieses beruht darauf, daß das *Bacterium coli* der Warmblüter (Mensch, Säugetiere und Vögel) auch bei höherer Temperatur (46°) in traubenzuckerhaltigen Nährlösungen noch Gärung hervorruft. Die EIJKMANSche Probe, die an sich keine Probe auf *B. coli commune* ist, hat auch den Vorteil, daß mit Leichtigkeit 100 ccm Wasser und mehr zur Untersuchung herangezogen werden können. Infolgedessen ist der Rückschluß von dem Ausfall der EIJKMANSchen Probe auf die hygienische Beschaffenheit des betreffenden Wassers sicherer als von der Keimzahl der Gelatineplatten. Ferner ist die EIJKMANSche Probe ein besserer Indikator für bedenkliche Verunreinigungen eines Wassers, weil dabei viele harmlose Wasserbakterien, die an niedrigere Wärmegrade gewöhnt sind, ausgeschaltet werden. Die krankheitserregenden Bakterien, bei denen eine Verbreitung durch Wasser in Betracht kommt, werden hauptsächlich oder ausschließlich mit dem Kot ausgeschieden; daher ist ein Wasser, das einer Kotverunreinigung ausgesetzt ist, stets in Gefahr, gelegentlich mit den obengenannten krankheitserregenden Bakterien infiziert zu werden.

¹ BÜRGER, B.: Verwendung von Nährböden mit hohem Gelatinegehalt: ein neues Plattenverfahren zum zahlenmäßigen Nachweis vereinzelter spezifischer Keime in größeren Flüssigkeitsmengen, insbesondere bei Desinfektions- und Filterversuchen. (Mit 3 Tafeln.) Zbl. Bakter. I Orig. **79**, 462–480 (1917).

² EIJKMAN, C.: Die Gärungsprobe bei 46° als Hilfsmittel bei der Trinkwasseruntersuchung. Zbl. Bakter. I Orig. **37**, 742 (1904) — Z. Unters. Nahrungsmitt. usw. **29**, 224 (1915); ferner Wasser u. Abwasser **25**, H. 9, 257 (1929); **27**, H. 7, 194 H. 8, 225 (1930). — NOWACK: Anstaltsmitt. **1907**, H. 9. — Ferner F.WORTHMANN: Anstaltsmitt. **1907**, H. 9, 185. — PETRUSCHKY, J., u. H. PUSCH: Z. Hyg. **1903**, 304; **1916**, 15 — Wasser u. Abwasser **14**, 60 (1919).

Bei Ausführung der EIJKMANSchen Probe verwendet man zur Untersuchung von Trinkwasser im allgemeinen 100 ccm. Das Ansetzen der Probe geschieht in folgender Weise:

100 ccm des Wassers werden zu etwa 12 ccm EIJKMANScher Nährlösung (10 g Traubenzucker, 10 g Pepton. siccum Witte, 5 g Kochsalz und 100 ccm Aq. dest.) in einem Gärkolben zugesetzt und 24 bis 48 Stunden lang bei 46° gehalten. Ist innerhalb dieser Zeit keine Gasbildung im Kolben aufgetreten, so empfiehlt es sich, 100 ccm des Wassers mit gleichen Teilen Nährfleischbrühe bei 37° 24 Stunden lang anzureichern, von dieser Anreicherung etwa 1 ccm im DUNBARschen Gärröhrchen mit verdünnter EIJKMANScher Lösung (1 g Traubenzucker, 1 g Pepton. siccum Witte, 0,5 g Kochsalz und 100 ccm Aq. dest.) zu versetzen und 24 Stunden bei 46° zu halten. In manchen Fällen gelingt es auf diese Weise, noch einen positiven Ausfall zu erzielen¹. Um Zeit zu sparen, kann man natürlich auch gleich von vornherein diese Fleischbrüheanreicherung mit ansetzen oder einen ebenso beschickten Gärkolben wie bei 46° auch bei 37° halten.

Bei Oberflächenwasser² stellt man die EIJKMANSche Probe je nach dem zu erwartenden Verunreinigungsgrad mit geringen Wassermengen, z. B. 10, 5, 2, 1 ccm und Bruchteilen eines Kubikzentimeters, an und verwendet hierzu DUNBARsche oder noch bequemere DURHAMsche Gärröhrchen, die mit verdünnter — 1 proz. — EIJKMANScher Lösung 24 Stunden bei 46° (und bei 37°) gehalten werden.

Die im vorstehenden erwähnten Vorrichtungen werden von der Firma Paul Altmann in Berlin NW 6 aus sterilisierfähigem Glas schriftsmäßig angefertigt.

Abb. 14 zeigt einen Glaskolben zur Aufnahme von etwa 100 ccm Wasser mit federndem Metallfuß.

Abb. 15 Gärröhrchen nach DUNBAR.

Abb. 16 zeigt ein Gärungsröhrchen nach DURHAM.

Die EIJKMANSche Probe als Indikator für Fäkalverunreinigung ist von J. BULIR³, CHRISTIAN⁴, C. HAGEMANN⁵, G. NEUMANN⁶, J. THOMANN⁷, OHLMÜLLER und SPITTA⁸, R. HILGERMANN⁹,

¹ NOWACK, K.: Mitt. Prüfungsanst. Wasserversorg. usw. Berl. **1907**, H. 9, 202. — HESSE: Die neueren Methoden der bakteriologischen Wasseruntersuchung. Internat. Z. Wasserversorg. **1914**, H. 4, 69.

² Vgl. auch KISSKALT u. HARTMANN: Praktikum der Bakteriologie und Protozoologie. 5. Aufl. Jena 1923.

³ Arch. f. Hyg. **62**, 1—13 (1907).

⁴ Arch. f. Hyg. **54**, 386 (1905).

⁵ Vjschr. gerichtl. Med., III. F. **29**, H. 2, 424 (1905).

⁶ Arch. f. Hyg. **59**, H. 2, 174 (1906).

⁷ Schweiz. Wschr. Chem. u. Pharm. **1906**, 113; ferner Hyg. Rdsch. **1907**, 857.

⁸ Untersuchung und Beurteilung des Wassers und Abwassers. 4. Aufl., S. 244. Berlin 1921.

⁹ Der Wert des B. coli-Befundes zur Beurteilung der Reinheit eines Wassers. Klin. Jb. **22**, 236 (1909).

W. FROMME¹, L. GRÜNHUT², GRIJNS³ und W. OLSZEWSKI⁴ als zuverlässig oder wertvoll bezeichnet worden. KRUSE⁵, KONRICH⁶ und A. GÄRTNER⁷ kommen allerdings zu einem etwas abweichenden Ergebnis.

Um die Sicherheit zu haben, daß es sich wirklich um das *Bact. coli* handelt, wird man den Nachweis durch das ELJKMANSche Verfahren noch durch Feststellung anderer Merkmale dieses Kleinlebewesens ergänzen, namentlich durch die Säurebildung (Rotfärbung mit Fuchsinglanz auf Endo-Agar⁸, die Nichtverflüssigung von Gelatine und die Nichtannahme der GRAMschen Färbung, eingehender dargestellt bei B. BÜRGER: *Gesdh.ing.* 50, H. 50 (1927).

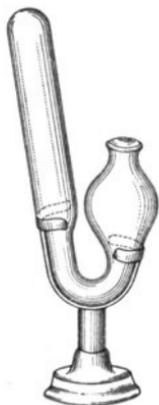


Abb. 14. Gärungskolben mit Fuß nach ELJKMAN.



Abb. 15. DUNBARsches Gärrohrchen.



Abb. 16. Gärungsrohrchen nach DURHAM.

Mitunter bringt man Wassermengen von 2,5—30,0 ccm auf Endo-Agar zur Verdunstung und zählt die in 24—48 Stunden zur Entwicklung kommenden Keime des *Bact. coli* (vgl. MARMANN⁹,

¹ Über die Beurteilung des Kolibakterienbefundes im Trinkwasser. *Z. Hyg.* 65, 251 (1910).

² Untersuchung und Begutachtung von Wasser und Abwasser. Leipzig 1914 — Trinkwasser und Tafelwasser, S. 587. Leipzig 1920.

³ *Zbl. Bakter.* II 50, 64.

⁴ *Zbl. Bakter.* 61, Nr 1/4 (1924).

⁵ *Z. Hyg.* 59, 6—94 (1908).

⁶ Zur Bewertung des *Bact. coli* im Wasser. *Klin. Jb.* 23, 1 (1910).

⁷ *Bact. coli* als Indikator für fäkalisches Verunreinigung eines Wassers. *Z. Hyg.* 67, 55 (1910) — Die Hygiene des Wassers, S. 461. Braunschweig 1915.

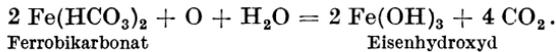
⁸ *Zbl. Bakter.* I Orig. 35, 109 (1904). — VOLLMAR: Gas- u. Wasserfach 1927, H. 29.

⁹ Ein neues Verfahren zum quantitativen Nachweis des *Bact. coli* im Wasser. *Zbl. Bakter.* I Orig. 50, 267.

OETTINGER¹, GINS²). Auch die Verwendung von Fuchsin-Nährböden mit hohem Gelatinegehalt, die B. BÜRGER³ angegeben hat, kann hier vorteilhaft sein.

Prüfung auf Eisen.

Viele Wässer, besonders die Grundwässer der norddeutschen Tiefebene, weisen einen hohen bis sehr hohen Eisengehalt auf — bis zu 20 mg Fe im Liter und auch noch weit mehr. In den meisten Fällen ist das Eisen in diesen Wässern in Form von doppelkohlensaurem Eisenoxydul (Ferrobikarbonat) gelöst, das eine leicht oxydierbare Verbindung darstellt, öfter aber auch als Sulfat. Schon durch Zutritt von wenig Luft zu einem derartigen ferrobikarbonathaltigen Wasser tritt nämlich unter Abspaltung von Kohlensäure Umwandlung in das im Wasser nicht lösliche Eisenhydroxyd ein, da kohlensaures Eisenoxyd (Ferrikarbonat), das theoretisch sich bilden müßte, unbeständig ist:



Neben dem Eisen enthalten namentlich Tiefenwässer oft noch etwas Ammoniak und Schwefelwasserstoff gelöst. Vgl. Abschnitt „Geruch“ und „Ammoniak“. H₂S läßt sich durch Belüften des Wassers leicht zerstören, und NH₃ geht hierbei durch Oxydation meist in Nitrat über.

Der Vorgang der Eisenausscheidung läßt sich oft bei Wässern schön beobachten. Das aus der Tiefe geförderte eisenhaltige Wasser sieht in der Regel anfangs klar und farblos aus. Aber schon nach verhältnismäßig kurzer Zeit der Aufbewahrung der Probe an der Luft enthält das Wasser einen leichten Schleier, der zusehends an Stärke zunimmt. Das Wasser wird bei gleichzeitiger Gelbfärbung sodann opalisierend und schließlich trübe. Unter Abscheidung von gelbbraunen Flöckchen von Eisenhydroxyd (Eisenocker) klärt es sich nach einiger Zeit meist wieder. Bei vielen Wässern, namentlich bei solchen mit höherer (Karbonat-) Härte, geht diese Eisenausscheidung verhältnismäßig schnell — in einigen Stunden — vor sich; bei manchen, besonders weichen oder humusreichen Wässern, sind hierzu Tage, auch wohl Wochen erforderlich. Der Grund hierfür liegt teils in dem mehr oder weniger hohen Eisengehalt, teils, und zwar vorwiegend, in der chemischen Zusammensetzung des

¹ Die bakteriologische Kontrolle von Sandfilteranlagen. Habilitationsschrift. Breslau 1911.

² Beitrag zur Technik der Koliuntersuchung von Trinkwässern. Veröff. Med.verw. **3**, 199. Berlin 1914; ferner M. NEISSER: Gas- u. Wasserfach **71**, H. 46 (1928) — Wasser u. Abwasser **27**, H. 4, 99, H. 8, 226 (1930) ferner ebenda **26**, H. 9, 258 (1929).

³ Zbl. Bakter. I Orig. **79**, 462 (1917). — Vgl. auch F. EGGER u. FR. MAIER: Pharm. Zentralhalle **68**, Nr 26 (1927).

Wassers überhaupt. Ganz allgemein läßt sich sagen, daß durch Schütteln der betreffenden Wasserprobe mit Luft die Eisenausscheidung in den weitaus meisten Fällen erheblich beschleunigt wird, sofern das Eisen sich auf solche Weise überhaupt ausscheiden läßt¹.

Gesundheitsschädlich ist selbst ein hoher Eisengehalt des Wassers im allgemeinen nicht (FLÜGGE, GÄRTNER, LEHMANN, RUBNER, SPITTA); jedoch können bei Menschen, zumal Kindern, mit empfindlichem Magen infolge des Genusses von stark eisenhaltigem Wasser, nüchtern getrunken, Magen- und Darmstörungen² auftreten. Die Appetitlichkeit eines Wassers wird hierdurch aber infolge der Trübung und Bildung von braunen Eisenhydroxydflockchen nicht unwesentlich herabgesetzt. Auch leidet der Geruch und besonders der Geschmack³ des Wassers stark. Schon Mengen von 0,3 mg Fe im Liter Wasser als Eisenoxydul gelöst, verleihen demselben einen deutlichen Geschmack nach Tinte⁴ und in Verbindung mit Humusstoffen einen moorigen Geschmack. Das ausgeschiedene (unlösliche) Eisenhydroxyd in Wasser ist dagegen ohne Geschmack.

Für viele Wirtschaftszwecke, wie z. B. Waschen, ist der Eisengehalt störend durch Gelbfärbung der Wäsche und Erzeugung von Rostflecken — über die Entfernung von Rostflecken aus Wäsche vgl. Pharm. Ztg 74, Nr 10, 166 (1929) —; außerdem verleiht er der Wäsche einen unangenehmen (muffigen) Geruch. Das Eisen haftet an den im Haushalt verwendeten Gefäßen sowie an den Gewebefasern ziemlich fest. Zur Bereitung von Kaffee, Tee usw. ist eisenhaltiges Wasser wenig oder gar nicht geeignet. Für viele gewerbliche Betriebe wie Bleichereien, Gerbereien, Brauereien, Färbereien, Zeugdruckereien, Wäschereien, Leim-, Stärke-, Papiergewinnung, Herstellen photographischer Platten, künstlicher Zellstoffseide usw. ist eisenhaltiges Wasser nicht anwendbar. Hier können schon Mengen über 0,1 mg Fe im Liter Wasser stören. Ebenso wenig eignet es sich zum Bewässern von Gartenanlagen, zum Speisen öffentlicher Springbrunnen usw., da es die Figuren und Becken mit braunem Eisenoxyd

¹ Vgl. auch L. DARAPSKY: Das Gesetz der Eisenabscheidung aus Grundwässern. Gesundheit 1906, Nr 13, 14. — Ferner J. f. Gasbel. u. Wasserversorg. 1907, Nr 52.

² Diese Feststellungen hat das Mitglied unserer Landesanstalt Prof. Dr. med. E. NEHRING gemacht.

³ Insofern entspricht alsdann ein solches Wasser nicht mehr den Anforderungen, die man an ein gutes Trinkwasser stellt. In dem gemeinsamen Erlaß der Minister der geistlichen Unterrichts- und Medizinalangelegenheiten und des Innern vom 23. April 1907, betreffend die Gesichtspunkte für Beschaffung eines brauchbaren, hygienisch einwandfreien Wassers, Minist.bl. Med.- u. med. Unterr.angel. 7, Nr 11, 158—185 (1907), heißt es bei Nr. 3: „Das Wasser selbst soll möglichst farblos, klar, gleichmäßig kühl, frei von fremdartigem Geruch und Geschmack, kurz von solcher Beschaffenheit sein, daß es gern genossen wird.“

⁴ Vgl. auch A. GÄRTNER: Die Hygiene des Wassers, S. 63, 87. Braunschweig 1915.

(Eisenerocker) überzieht. Ferner ist eisenhaltiges Wasser ungeeignet für eine Zentralversorgung, da es leicht Verschlammungen des Rohrnetzes und die damit verbundenen Mißstände — wie Betriebsunterbrechungen usw. — herbeiführen kann.

Im Molkereibetriebe verleiht eisenhaltiges Wasser der Milch, dem Rahm und der Butter metallischen (tintenartigen) Geschmack und erzeugt im Käse Rostflecken.

Das Glas- und Tonwarengewerbe braucht ebenfalls eisenfreies Wasser.

Über die störende Wirkung eisenhaltigen Wassers bei Verwendung zu Wirtschafts- und gewerblichen Zwecken habe ich eingehend berichtet im Gas- u. Wasserfach **67**, H. 2, 3, 6 (1924).

Der Eisengehalt der Grundwässer ist, wie bereits erörtert, recht verschieden. Wässer mit mehr als 10 mg Eisen (Fe) in 1 l beobachtet man öfters. Ein Gehalt von 1–3 mg Fe in 1 l kommt vielfach in eisenhaltigen Wässern vor. In der Regel findet man, daß die eingangs erwähnten kennzeichnenden Eisenausscheidungen aus Wässern bei Berührung mit der Luft erst dann eintreten, wenn der Eisengehalt mehr als 0,2 mg Fe in 1 l beträgt. Unter dieser Grenze treten nur selten Eisenausscheidungen ein. Es sind aber auch Fälle bekannt, bei denen das Eisen trotz eines höheren Gehaltes an Eisenverbindungen infolge der eigenartigen chemischen Zusammensetzung des Wassers ohne weiteres nicht zur Ausscheidung gelangt. Bei den vielen Wasseruntersuchungen stellte der Verfasser ebenfalls fest, daß Wässer mit verhältnismäßig viel organischen Stoffen (Huminstoffen) — angezeigt durch den hohen Kaliumpermanganatverbrauch — das Eisen für gewöhnlich nur schwer ausscheiden. Derartige Wässer entstammen sehr häufig moorigem Untergrund und sind in der Regel durch folgende Merkmale noch charakterisiert: Geruch: dumpfig, moorig; Geschmack: fade; Reaktion: neutral bis sauer; Farbe: je nach dem Gehalt an Huminstoffen, schwach gelblich bis gelbbraun.

Für Wasserversorgungen sind daher Wässer mit einem Gehalt von mehr als 0,2 mg Fe im Liter im allgemeinen nicht besonders geeignet, da dieser Umstand bereits genügt, um die bekanntesten Mißstände, wie Ablagerungen und Verstopfungen in den Röhren usw., hervorzurufen. Mit wachsendem Eisengehalt werden naturgemäß auch die Übelstände in der Regel größer. Häufig werden diese Verschlammungen noch durch das Auftreten von Eisen- und Manganbakterien — in Frage kommen in erster Linie *Chlamydothrix*, *Gallinonella* und *Crenothrix* — vermehrt, welche durch mächtige Wucherungen die Rohrleitungen verengen oder verschlammten können. Näheres ist aus der gründlichen und zusammenfassenden Arbeit von CHOLODNY zu ersehen.

Besonders die Art *Chlamydothrix (Leptothrix) crassa* besitzt häufig dicke Gallertscheiden, die sich durch Einlagerung von Eisenverbindungen stark bräunen. Durch diese verquollenen, stark mit Eisen durchsetzten Scheiden wird der Umfang der abgelagerten Massen erheblich vermehrt.

Im nachstehenden seien einige Arbeiten über Eisen- und Manganbakterien im Wasser mitgeteilt:

- BEGER, H. u. E.: Biologie der Trink- und Brauchwasseranlagen. Jena 1928.
 BENECKE, W.: Bau und Leben der Bakterien. Leipzig 1912.
 BEYTHIEN, A.: Über ein Vorkommen von Eisenbakterien im Leitungswasser. Z. Unters. Nahrungsmitt. usw. **9**, 529 (1905).
 — H. HEMPEL, L. KRAFT: Beiträge zur Kenntnis des Vorkommens von *Crenothrix polyspora* in Brunnenwässern a. a. O. **7**, 215 (1904).
 CHOLODNY, N.: Die Eisenbakterien. H. 4 der Pflanzenforschung von KOLKOWITZ. Mit 4 Tafeln. Jena 1926.
 KOLKOWITZ, R.: Schizomycetes, Spaltpilze (Bacteria). Krypt.-Fl. d. Mark Brandenburg **5**, 1—186 (1909); ferner Pflanzenphysiologie. 2. Aufl., S. 132. Jena 1922; ferner Wasser u. Abwasser **2**, 455 (1910); **9**, 140 (1915).
 LIESKE, R.: Zur Ernährungsphysiologie der Eisenbakterien. Zbl. Bakter. II **49**, 413—425 (1919) — Kurzes Lehrbuch der allgemeinen Bakteriologie. Leipzig 1926.
 MOLISCH, H.: Die Eisenbakterien. Jena 1910.
 SCHORLER, B.: Die Rostbildung in den Wasserleitungsröhren. Zbl. Bakter. II Orig. **15**, 564 (1906) — Beiträge zur Kenntnis der Eisenbakterien. Ebenda II **12**, 681 (1904).

Unter dem massenhaften Auftreten von Eisen- und Manganbakterien neben zum Teil hohem Eisengehalt im Wasser haben viele Städte, z. B. Bamberg, Berlin, Charlottenburg, Dessau, Erlangen, Frankfurt a. O., Halle, Kiel, Königsberg i. Pr., Leipzig, Potsdam, Prag usw. leiden müssen. Durch ein geeignetes Enteisungsverfahren mit anschließender Filterung solcher Wässer lassen sich im allgemeinen diese Übelstände beseitigen.

In der Praxis besteht ein Bedürfnis, die Höhe des Eisengehaltes in bestimmte Klassen einzuteilen. Bei dieser Gruppierung wird man die Anforderungen, die bei größeren Zentralwasserversorgungen zu stellen sind, zu unterscheiden haben von den Bedürfnissen der Wasserversorgung im kleinen, wie bei Brunnen, kleineren Quellwasserleitungen usw.

I. Zur Speisung größerer Zentralwasserversorgungen kann man ein Wasser mit einem Eisengehalt bis zu 0,1, ja auch noch 0,2 mg Fe in 1 l verwenden, weil in solchen Fällen keine erheblichen Störungen im Betriebe und bei der Verwendung hervorgerufen werden und eine künstliche Enteisung des Wassers nicht durchaus notwendig ist.

Für gewisse Gewerbe, z. B. Färbereien, Wäschereien, Papierbereitung usw., wäre indessen als Grenze des zulässigen Eisengehaltes bei dem zur Verwendung gelangenden Wasser schon 0,1 mg Fe im Liter anzusehen, wenn nicht wie bei Kunstbleichereien, Herstellung sehr feiner weißer Papiere auch diese Menge bereits stören kann und nur ein nahezu eisenfreies Wasser unter 0,05 mg Fe im Liter brauchbar ist. Eine dauernde gleichmäßige Herabsetzung des Eisengehaltes eines Wassers bis 0,1 mg Fe im Liter dürfte für die meisten gewerblichen Zwecke ausreichend sein.

Inwieweit eine derartige Entfernung des Eisens in der Praxis durchführbar ist, hängt einmal von der chemischen Zusammensetzung des betreffenden Wassers, andererseits von dem angewandten Enteisungsverfahren¹ und der mehr oder weniger leichten Ausfällbarkeit des Eisens ab. Wässer mit einem Gehalt unter 0,05 mg Fe im Liter nach erfolgter Enteisung sind mir häufig begegnet.

Als störender Eisengehalt wäre ein solcher von 0,3–1,0 mg Fe im Liter Wasser anzusehen. Eine Enteisung ist bei dieser Gruppe von Wässern, sobald sie zur Speisung größerer Wasserleitungen herangezogen werden, entschieden angezeigt.

Bei mehr als 3 mg Fe im Liter kann man von einem hohen Eisengehalte der Wasser sprechen.

Nachstehend seien einige Veröffentlichungen über Enteisung des Wassers bei Zentralversorgungen mitgeteilt:

- ANKLAM, G., in H. BUNTE: Das Wasser, S. 667. Braunschweig 1918.
 BÄRENFÄNGER, C.: Enteisung von Grundwässern. In TH. WEYL: Die Betriebsführung städtischer Werke. 1. Wasserwerke, S. 162. Leipzig 1909.
 DARAPSKY, L.: Enteisung von Grundwasser. Leipzig 1905 — Das Gesetz der Eisenabscheidung aus Grundwässern. Leipzig 1906.
 FISCHER, F.: Das Wasser. Leipzig 1914.
 GÖTZE, E.: Wasserversorgung. In Weyls Handbuch der Hygiene. 2. Aufl., I 1. Leipzig 1919.
 GRÜNHUT, L.: Trinkwasser und Tafelwasser. Leipzig 1920.
 KLUT, H.: Trink- und Brauchwasser. Berlin 1924.
 OLSZEWSKI, W.: Chemische Technologie des Wassers. Sammlung Göschen. 1925.
 PRIGGE: Über neuere Enteisungssysteme. Hyg. Rdsch. 19, 1161 (1909).
 SCHMIDT, A., u. K. BUNTE: Über die Vorgänge bei der Enteisung des Wassers. J. Gasbel. u. Wasserversorg. 46, Nr 25, 481 (1903).
 SCHWERS, H.: Die Enteisung der Trinkwässer in Deutschland und in den Niederlanden. Wasser u. Abwasser 1, 116 (1909); 2, 374 (1910); 3, 72 (1911); 4, 1 (1911); 5, 211 (1912).
 SPITTA, O., u. K. REICHLE: Wasserversorgung. Im Handbuch der Hygiene von M. RUBNER, M. v. GRUBER u. M. FICKER. 2. Aufl., II 2, 1. Hälfte. Leipzig 1924.
 TILLMANS, J.: Wasserreinigung und Abwässerbeseitigung. Halle a. d. S. 1912.
 WEYRAUCH, R.: Die Wasserversorgung der Städte. 2. Aufl., 2. Leipzig 1916 — Sammlung Göschen. 3. Aufl. 1921.

II. Für kleinere Verhältnisse muß man die Gruppe I zweckmäßig etwas erweitern.

Häufig erfordert bei Brunnen und kleinen Wasserleitungen, die fast ausschließlich für Trink- und Wirtschaftszwecke dienen, auch ein Eisengehalt von 0,2–0,5 mg Fe in 1 l Wasser nicht durchaus

¹ Vgl. auch: Über die Grenze der Enteisung von Trinkwasser. J. Gasbel. u. Wasserversorg. 55, Nr 43, 1058 (1912) u. bei E. GÖTZE in Weyls Handbuch der Hygiene. 2. Aufl., I 1. Wasserversorgung, S. 22. Leipzig 1919. — WEYRAUCH, R.: Wasserversorgung der Ortschaften. 3. Aufl., S. 122. Berlin u. Leipzig 1921.

eine künstliche Entfernung, so daß man in diesen Fällen einen Eisengehalt bis zu 0,5 mg Fe im Liter Wasser noch als gering ansehen kann.

Darüber hinaus läßt sich eine künstliche Enteisung schlecht umgehen, wenn das geförderte Wasser allgemeinere Verwendung zu Trink- und Wirtschaftszwecken, besonders zum Waschen, finden soll.

Nachstehend einige Veröffentlichungen über Enteisung des Wassers in kleinen Betrieben:

BIESKE, E.: Gas- u. Wasserfach **1929**, H. 18.

FINGER: Klin. Jb. **19** (1908).

GANS: Wasser u. Abwasser **3**, 499, 501 (1911).

GÄRTNER, A.: Die Hygiene des Wassers, S. 200. Braunschweig 1915.

KLUT: Pharm. Ztg **1906**, Nr 86; **1926**, Nr 101.

NEUMEYER: Kl. Mitt. Landesanst. **4**, 24 (1928).

OPITZ, K.: Klin. Jb. **26**, 449. Jena 1912.

PETERS: Z. Hyg. **61**, 247 (1908).

SCHUBERT: Gas- u. Wasserfach **1929**, H. 18.

Es darf wohl als selbstverständlich vorausgesetzt werden, daß obige Einteilung nur einen ungefähren Anhalt für die Beurteilung der Höhe des Eisengehaltes eines Wassers bieten kann.

Die ausreichende Wirkung einer Enteisungsanlage läßt sich häufig schon daran leicht erkennen, daß das enteiseite Wasser klar und farblos ist.

Bei Erschließung eines neuen Grundwasserträgers zur Anlage eines Wasserwerkes oder auch Einzelbrunnens ist neben einer Reihe anderer Fragen häufig eine der wichtigsten diejenige nach dem Eisengehalt des betreffenden Wassers; und es ist meist sehr erwünscht, schon am Orte der Entnahme sogleich zu wissen, ob und in welchem Grade das Wasser eisenhaltig ist, und ob für Wirtschafts- und gewerbliche Zwecke eine künstliche Enteisung des Wassers erforderlich ist.

Als Reagens zum Nachweis von Eisenoxydul- oder Ferroverbindungen¹ im Wasser, wie solche ja vorwiegend im Wasser vorhanden sind, hat sich allgemein die vom Verfasser empfohlene 10proz. Natriumsulfidlösung bewährt². Das zur Verwendung gelangende Natriumsulfid muß natürlich chemisch rein sein. Das im Handel erhältliche Natriumsulfid ist meist nicht von genügender Reinheit. Es enthält häufig störende Polysulfide. Das chemisch reine Schwefelnatrium ($\text{Na}_2\text{S} + 9\text{H}_2\text{O}$) bildet farblose, hygroskopische Kristalle, die sich in Wasser leicht lösen. Die farblose, alkalisch reagierende Lösung in destilliertem Wasser ist in braunen, gut schließenden Glasstöpselgefäßen haltbar. Um das Einkitten des

¹ Über die sonstigen Methoden des Eisennachweises im Wasser vgl. KLUT: Mitt. Prüfungsanst. Wasserversorg. Berl. **1907**, H. 8 — J. Gasbel. u. Wasserversorg. **1907**, Nr 39, 898; ferner FR. KRÖHNKE: Über Nachweis und Bestimmung sehr kleiner Eisenmengen — bis zu 0,01 mg/l Fe — mittels Isonitrosoazetophenon. Gas- u. Wasserfach **70**, H. 22 (1927).

² Vgl. auch Pharm. Ztg **1925**, Nr 100 (RICHTER).

Stopfens zu verhüten, ist es zweckmäßig, ihn mit Paraffinsalbe einzufetten.

Nach den Untersuchungen von L. W. WINKLER¹ hält sich die Natriumsulfidlösung wesentlich besser, und kittet auch der Glasstopfen kaum ein, wenn man die Lösung nach folgender Vorschrift bereitet:

5 g chemisch reines Natriumsulfid ($\text{Na}_2\text{S} + 9 \text{H}_2\text{O}$) werden in 25 ccm destilliertem Wasser gelöst und die Lösung mit 25 ccm chemisch reinem Glycerin versetzt.

Bei Ausführung der Prüfung eines Wassers auf Eisen versetzt man am besten in einem Zylinder aus farblosem Glase von 2–2,5 cm lichter Weite, ca. 30 cm Höhe und ebenem Boden, der durch Lacküberzug oder noch besser mit abnehmbarer schwarzer Metallhülse usw. gegen seitwärts einfallendes Licht geschützt ist — vgl. die nebenstehende Abb. 17 —, das auf Eisen zu untersuchende Wasser mit 2–3 Tropfen Natriumsulfidlösung. Man blickt von oben durch die Wassersäule auf eine in einiger Entfernung (3–4 cm) befindliche weiße Unterlage, z. B. eine Porzellanplatte. Je nach der vorhandenen Eisenmenge tritt sogleich oder innerhalb kurzer Zeit — 2 bis 3 Minuten — eine grüngelbe, unter Umständen bis braunschwarze Färbung ein. Das im Wasser vorhandene Eisen wird hierbei in Ferrosulfid verwandelt, das in kolloidaler Form in Lösung bleibt. Bei geringen Eisenmengen im Wasser ist es ratsam, zum Vergleich stets einen Versuch mit einem eisenfreien Wasser, am besten destilliertem, anzustellen oder aber auch das ursprüngliche, nicht mit dem Reagens versetzte Wasser anzuwenden. Auf diese Weise lassen sich bis zu 0,15 mg Fe in 1 l Wasser erkennen. Unter 0,5 mg Fe ist der Farbenton meist grünlich, darüber hinaus mehr grüngelb und bei noch mehr Eisen dunkelgrün, braun bis braunschwarz. Bei einem Eisengehalt von 1 mg Fe in 1 l aufwärts kann man die Grünfärbung schon in einem Reagenzglase im Verlauf von 2–3 Minuten gut beobachten.

Sollten, was wohl selten der Fall ist, noch andere Schwermetalle im Wasser vorhanden sein — in Frage kommt neben Kupfer hauptsächlich Blei —, so tritt hierbei ebenfalls durch Natriumsulfid diese Färbung ein. Liegt eine solche Möglichkeit vor, so säuert man die gefärbte Flüssigkeit mit einigen Kubikzentimetern konzentrierter Salzsäure an. Ist nur Eisen vorhanden, so muß die Färbung verschwinden, da Ferrosulfid in verdünnter Salzsäure leicht löslich ist. Wird dagegen kein Unterschied wahrgenommen, so ist Blei oder Kupfer zugegen, Metalle, deren Sulfide in verdünnter Salzsäure nicht löslich sind.

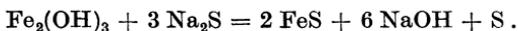
Im Anschluß daran sei noch erwähnt, daß auf Eisenoxyd- (Ferri-) Verbindungen Schwefelnatrium weit weniger stark reagiert. Es be-



Abb. 17.
Schaulrohr.

¹ WINKLER, L. W.: Z. angew. Chem. 29, Nr 43, 218 (1916).

ruht dies darauf, daß die Ferriverbindungen zu Ferroverbindungen reduziert werden unter Abspaltung von Schwefel, der in fein verteilterm Zustande durch seine weißliche Färbung stört:



Handelt es sich darum, auch Eisenoxydverbindungen in einem Wasser nachzuweisen, so geschieht der Nachweis am besten mit Kaliumsulfozyanat (Rhodankalium) in salzsaurer Lösung. Die hierbei eintretende Rosa- bis Rotfärbung zeigt Ferriverbindungen an.

Soll Eisen mit praktisch ausreichender Genauigkeit für den Wassertechniker bestimmt werden, so ist das folgende kolorimetrische Verfahren besonders zu empfehlen:



Abb. 18. Kolorimeter nach MEINCK-HORN.

Die im angesäuerten Wasser vorhandenen Ferroverbindungen werden mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiert und die Lösung nach dem Zusatz von Rhodankalium im Schaulrohr des Kolorimeters nach MEINCK-HORN mit den Farben einer Skalentrommel zum Vergleich gebracht. Die Farben entsprechen einem Eisengehalt von 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 1,0 und 2,0 mg Fe im Liter (s. nebenstehende Abb. 18). Zu beziehen von der Firma Paul Altmann, Berlin NW6, Luisenstr. 47. Eine ausführliche Gebrauchsanweisung liegt dem Apparate bei.

Die Ergebnisse der Eisenuntersuchung werden von den Chemikern vielfach in verschiedener Weise angegeben, teils als Eisenoxydul, teils als Eisenoxyd usw. Ich würde empfehlen, das Eisen einfach als Fe anzugeben. Vgl. auch bei Mangan. Über die Verhältniszahlen genannter Verbindungen gibt die nachstehende Umrechnungstabelle Aufschluß:

Umrechnungstabelle.

	Eisen	Ferrooxyd	Ferrioxyd
1 Teil Eisen (Fe)	= 1,0	1,286	1,429
1 „ Ferrooxyd (Eisenoxydul, FeO) =	0,778	1,0	1,11
1 „ Ferrioxyd (Eisenoxyd, Fe ₂ O ₃) =	0,7	0,9	1,0

Kohlensäure.

Man unterscheidet im Wasser verschiedene Arten des Vorkommens von Kohlensäure:

I. Fest gebundene oder, besser ausgedrückt, ganz gebundene Kohlensäure, wie in Monokarbonaten, z. B. Kalzium- und Magnesiumkarbonat CaCO_3 , MgCO_3 , die auch als neutrale Karbonate bezeichnet werden. Die Kohlensäure ist aus diesen Verbindungen durch einfaches Kochen des Wassers nicht zu entfernen.

II. Halb gebundene Kohlensäure, wie in Bi- oder Dikarbonaten, z. B. Kalzium-, Magnesiumbikarbonat: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, die auch saure Karbonate genannt werden. Die Hälfte der Kohlensäure entweicht beim Erhitzen des Wassers. Es entsteht Monokarbonat, z. B.



Während Kalzium- und Magnesiumbikarbonat im Wasser verhältnismäßig leicht löslich sind, besitzen ihre Monokarbonate nur eine geringe Löslichkeit, sie scheiden sich daher beim Erhitzen eines solchen Wassers zum Teil aus.

Ähnlich wie die Bikarbonate des Kalziums und Magnesiums verhalten sich die Bikarbonate des Bleies, Eisens, Mangans und Zinks. Diese sauren Karbonate sind ebenfalls in kohlenensäurehaltigem Wasser löslich.

III. Freie Kohlensäure. Diese ist nicht an Basen gebunden, sondern als Gas mehr als 99% CO_2 und zu 0,7% als hydratisierte Kohlensäure: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$ im Wasser gelöst (absorbiert). Die Kohlensäure ist im Wasser leicht löslich. Nach LANDOLT-BÖRNSTEIN¹ löst 1 l Wasser bei:

0°	1713 ccm (Normalvol.)	=	3343 mg CO_2
4°	1473 „ „	=	2869 „ „
8°	1282 „ „	=	2491 „ „
10°	1194 „ „	=	2316 „ „
12°	1117 „ „	=	2164 „ „
15°	1019 „ „	=	1969 „ „

1 l Kohlensäure (CO_2) wiegt bei 0° und 760 mm Druck in Meereshöhe und unter 45° Breite: 1,9769 g. Die Dichte der Kohlensäure beträgt 1,52 (Luft=1).

In technischer Hinsicht kann man bei der freien Kohlensäure im Wasser 2 Formen unterscheiden, als nichtaggressiv und als sog. „aggressiv“ wirkende, d. h. metall- und mörtelangreifende Kohlensäure. Über ihre Bestimmung und Bedeutung vgl. den Abschnitt über angreifende Wässer usw. sowie auch GELINEK im Gesdh.ing. 50, H. 48 (1927).

Am Orte der Entnahme kommt meist nur die Bestimmung der freien Kohlensäure neben der aggressiven in Frage, da beim Versand von Wasserproben Kohlensäureverluste leicht möglich sind.

¹ LANDOLT-BÖRNSTEIN: Physikalisch-chemische Tabellen. 4. Aufl., S. 149, 599. Berlin 1912.

Zum Nachweis der freien Kohlensäure ist das bisher vielfach benutzte M. v. PETTENKOFERSche Reagens Rosolsäure¹ nicht zuverlässig genug. Man wendet deshalb jetzt zweckmäßig folgendes Verfahren an:

50–100 ccm Wasser werden mit einigen Tropfen einer durch Alkali eben rot gefärbten Phenolphthaleinlösung versetzt, die bei Gegenwart freier Kohlensäure entfärbt wird. Da etwa vorhandene freie Mineralsäure, z. B. Schwefelsäure, gleichfalls Entfärbung hervorruft, empfiehlt es sich, die Prüfung mit dem ausgekochten Wasser zu wiederholen.

Da alle natürlichen Wässer mehr oder weniger freie Kohlensäure² gelöst enthalten, erübrigt sich in der Regel ihr Nachweis.

Eine Anleitung zur Berechnung der freien Kohlensäure aus Lösungen von Bikarbonat und Kohlensäure mit Hilfe von p_H -Bestimmungen hat W. OLSZEWSKI herausgegeben, die durch Georg Rosenmüller, Dresden 6, bezogen werden kann.

Bestimmung der freien Kohlensäure³.

Wohl allgemein als die beste volumetrische Bestimmung der freien Kohlensäure im Wasser gilt jetzt das Verfahren von J. TILLMANS, nach dem auch in der Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene gearbeitet wird. Nachstehend sei die genaue Beschreibung des Verfahrens nach Angabe von J. TILLMANS und O. HEUBLEIN in der Z. Unters. Nahrungsmitt. usw. **33**, H. 7, 299 (1917) mitgeteilt:

„Man läßt am Orte der Entnahme das Wasser aus einem Schlauch, der an den Hahn angesetzt oder in die Ausflußöffnung eingesetzt ist, zunächst eine Zeitlang austreten. Der Wasserdurchfluß durch den Schlauch soll so reguliert werden, daß keine Luftblasen mitkommen, sondern das Wasser in stetigem, langsamem Strahle austritt. Man setzt nun den Schlauch in ein 200 ccm-Meßkölbchen bis fast auf den Boden. Das Kölbchen hat am Halse eine bauchige Erweiterung. Diese Einrichtung verfolgt einen doppelten Zweck: einmal wird durch die Kugel das Mischen erleichtert, ferner faßt aber das Kölbchen auch mehr Titrationsflüssigkeit. Sobald das Gefäß nahezu gefüllt ist, zieht man den Schlauch langsam heraus. Das etwa zuviel eingefüllte Wasser entfernt man durch vorsichtiges Abschwemmen. Darauf wird mit einer Pipette 1 ccm einer Lösung zugegeben, welche 0,375 g reines Phenolphthalein in 1 l Alkohol enthält. Man

¹ BUNTE, H.: Das Wasser, S. 267. Braunschweig 1918.

² Vgl. u. a. E. SCHMIDT: Ausführl. Lehrb. pharm. Chemie. 6. Aufl., **1**, 165. Braunschweig 1919. — HOFMANN, K. A.: Lehrbuch der anorganischen Chemie a. a. O. S. 54.

³ Ausführlich habe ich über „Die freie Kohlensäure im Trinkwasser und ihre Bestimmung an Ort und Stelle“ geschrieben unter Beigabe des einschlägigen Schrifttums in den Ber. dtsh. pharmaz. Ges. **29**, H. 4, 344–359 (1919). — Vgl. ferner V. RÖDT: Chem.-Ztg **1925**, Nr 98.

träufelt nun aus einer genauen, in $\frac{1}{10}$ ccm geteilten, kleinen Burette $\frac{1}{20}$ -N.-Natronlauge zu. Nach jedesmaligem Zusatz setzt man einen reinen Korkstopfen auf und mischt durch öfteres Umkehren des Kölbchens. Das Ende der Reaktion ist erfolgt, wenn eine eben, aber deutlich sichtbare Rosafärbung vorhanden ist. Die Färbung muß nach 5 Minuten noch unverändert bestehen bleiben. Bei Wässern, die unter 9° C warm sind, wartet man am besten 10 Minuten, da bei abnorm kalten Wässern die Reaktion deutlich verlangsamt ist.

Bei wichtigen Bestimmungen empfiehlt es sich, die Titration noch einmal in der Weise zu wiederholen, daß man die beim ersten Versuch verbrauchte Laugenmenge auf einmal zusetzt, mischt und innerhalb 5 Minuten einen etwa vorhandenen Rest noch nachtitriert.

1 ccm $\frac{1}{20}$ -N.-Natronlauge entspricht 2,2 mg CO_2 . Um auf 1 l zu berechnen, hat man also die verbrauchten Kubikzentimeter Natronlauge mit der Zahl 11 zu multiplizieren. Man kann an Stelle von $\frac{1}{20}$ -N.-Lauge auch $\frac{1}{22}$ -N.-Lauge verwenden. Das hat den Vorzug, daß man das Resultat der Titration nur mit 10 zu multiplizieren braucht, um sofort mg-Kohlensäure für 1 l zu erhalten.

Hat das Wasser am Schlusse der Titration mehr als 440 mg Bikarbonatkohlensäure (220 mg geb. $\text{CO}_2 = 27^{\circ}$ Karbonathärte) oder tritt während der Titration eine Trübung unter Entfärbung des Phenolphthaleins auf, so muß vorher verdünnt werden. Man verfährt dann folgendermaßen:

In das Titrationskölbchen werden 100 ccm kohlenstoffsaurefreies destilliertes Wasser aus einem genauen Meßkölbchen eingefüllt. Das kohlenstoffsaurefreie destillierte Wasser bereitet man, indem man gewöhnliches destilliertes Wasser in einem großen Jenenser Becherglas auf dem Drahtnetz $\frac{1}{4}$ Stunde lang auskocht. Man kühlt sofort ab und bestimmt nach der obigen Methode in einer Probe die noch vorhandene Kohlensäuremenge. Zum gemessenen Rest gibt man die nach der Bestimmung zur Bindung der noch vorhandenen Kohlensäure erforderliche Laugenmenge hinzu.

Das erkaltete Wasser bewahrt man in einer Jenenser Flasche auf. Derartiges Wasser hält man am besten stets vorrätig. Man füllt nun aus dem Schlauch das Kölbchen gerade bis zur Marke an, setzt Phenolphthalein hinzu und verfährt im übrigen wie oben.

Eine weitere Verdünnung als 1:1 vorzunehmen, dürfte wohl in der Praxis kaum erforderlich werden.“

Kohlensäurebestimmung an Ort und Stelle. Bei den häufigen Kohlensäurebestimmungen, die ich an Ort und Stelle auszuführen habe, fand ich, daß sich das TILLMANSSCHE Verfahren sowohl noch verbessern als auch vereinfachen läßt. Zunächst stört bei dieser Bestimmung ein höherer Gehalt an Eisenoxydul, der in Grundwässern oft angetroffen wird. Durch Zusatz von etwa Seignettesalz¹, Kaliumnatriumtartrat oder Tartarus natronatus des Deutschen Arzneibuches zum Wasser läßt sich der Übelstand leicht be-

¹ Vgl. auch L. W. WINKLER: Z. angew. Chem. **29**, Nr 69, 335 (1916).

seitigen. Gleichzeitig werden auch hierbei in harten Wässern die Kalk- und Magnesiaverbindungen¹ nicht ausgeschieden, die sonst durch ihre Ausscheidungen Trübungen im Wasser hervorrufen, die den Endpunkt der Bestimmung alsdann schlecht erkennen lassen. Die Härte ist somit praktisch ebenfalls ohne Einfluß auf die Bestimmung. Ferner ist es bei der Kohlensäurebestimmung an Ort und Stelle im allgemeinen bequemer, statt Anwendung von 1 ccm der Phenolphthaleinlösung nach TILLMANS' Vorschrift diese in der Form zu benutzen, daß einige Tropfen davon für die Prüfung genügen. Ich benutze für meine Untersuchungen eine gewöhnliche Tropfflasche von 10 ccm Inhalt und nehme eine Lösung von 1 g Phenolphthalein in 100 ccm Alkohol von 98 % Tr. Phenolphthalein und Alkohol müssen natürlich chemisch rein sein. Der Weingeist darf nicht etwa von saurer Reaktion sein, er muß den Anforderungen² des Deutschen Arzneibuches — 6. Ausg. 1926 — entsprechen. Unter Umständen ist er mit Natronlauge bis zur schwach rosaroten Färbung gegen Phenolphthalein³ zu neutralisieren.

Tropfgewicht. Unter Berücksichtigung der Tropfentabelle von F. ESCHBAUM⁴ sowie durch Versuche⁵ mit der von mir benutzten Tropfflasche fand ich, daß zur Kohlensäurebestimmung 3 Tropfen der Iproz. Indikatorlösung erforderlich sind. Da die Tropfenzahl besonders von der Abtropffläche des Glases abhängig ist, so empfiehlt es sich, durch Vergleich mit der Phenolphthaleinlösung von TILLMANS zweckmäßig die nötige Tropfenzahl erst durch einen Versuch zu ermitteln und diese alsdann auf der zu benutzenden Tropfflasche zu vermerken. Sehr geringe Abweichungen gegenüber der TILLMANSschen Lösung können praktisch vernachlässigt werden, um so mehr, da ja auch alle natürlichen Wässer in ihrer Zusammensetzung sowie ebenfalls in ihrem Kohlensäuregehalt in den verschiedenen Jahreszeiten gewisse Schwankungen⁶ aufweisen.

Über die Bewertung der Tropfflaschen sowie über die Bestimmung des Tropfgewichtes sei im Anschluß hieran noch auf nachstehende Veröffentlichungen kurz hingewiesen:

ESCHBAUM, F.: Über ein Verfahren, allen Flüssigkeiten das gleiche Tropfgewicht zu geben. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **18**, 297 (1908); **31**, 211 (1921).

KUNZ-KRAUSE, H.: Über einen neuen Normaltropfenzähler. Pharm. Zentralhalle **1911**, 1311.

¹ Vgl. L. W. WINKLER: Trink- und Brauchwasser. In G. LUNGE u. E. BERL: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. 7. Aufl., **1**, 530. Berlin 1921.

² Nach D.A.B. **5**, 486 darf Weingeist Lackmuspapier nicht verändern.

³ Auch Phenolphthalein muß den Anforderungen des Deutschen Arzneibuches entsprechen.

⁴ Abgedruckt im Pharmazeutischen Kalender.

⁵ Vgl. ferner J. M. KOLTHOFF: Chem. Zbl. **1**, 299 (1918) — Z. anorg. u. allg. Chem. **100**, 143 (1917).

⁶ Vgl. auch A. GÄRTNER: Die Hygiene des Wassers, S. 163, 289, 314, 318. Braunschweig 1915.

LIVINGSTON, J.: Über das Tropfgewicht usw. Chem. Zbl. **1912** I, 541; **1914** I, 836—839.

TRAUBE, J.: Bemerkungen zu der Tropfglasfrage. Pharm. Ztg **1909**, Nr 20, 203; **1928**, Nr 81, 1257 (OTTO).

— Über das Viginta-Tropfglas. Pharm. Ztg **58**, Nr 100, 999 (1913).

WINTERHOFF, H.: Tropfgläser. Pharm. Ztg **1913**, Nr 95, 950; **1922**, Nr 16, 165.

Vgl. ferner noch die Angaben im Deutschen Arzneibuch, 6. Ausgabe, 1926, über Normaltropfenzähler.

Phenolphthaleinlösung. Bei der Bereitung der Phenolphthaleinlösung spielt auch, wie vergleichende Prüfungen mir zeigten, die Stärke des Alkohols eine Rolle. Verwendet man zur Lösung des Phenolphthaleins verdünnten Weingeist, so erhält man höhere Kohlensäuremengen.

Vereinfachung der Kohlensäurebestimmung. Verwendet man zur Titration eine schwächere Natronlauge, als TILLMANS angibt, so kann man auch statt 200 ccm ebensogut 100 ccm Wasser nehmen, was vielfach bei Untersuchungen an Ort und Stelle von praktischem Vorteil sein dürfte. Auch das für die Untersuchung mitzunehmende Glasgefäß ist alsdann dementsprechend wesentlich kleiner. Zur Bestimmung der freien Kohlensäure eines Wassers sind außer Natronlauge Kalkwasser und Sodalösung geeignet. Von diesen 3 Flüssigkeiten hält sich am besten die Sodalösung, welche ich deshalb auch verwende¹. Kalkwasser und Natronlauge ziehen leicht Kohlensäure aus der Luft an, wodurch ihr Wirkungswert alsdann geringer wird. Um Fehlerquellen in der Praxis möglichst zu vermeiden, benutze ich für die Kohlensäurebestimmungen eine Sodalösung, bei der jeder Kubikzentimeter nur 0,5 mg CO₂ anzeigt, also bei Anwendung von 100 ccm Wasser demnach jeder Kubikzentimeter Na₂CO₃-Lösung 5 mg CO₂ im Liter entspricht. Zur Bestimmung bediene ich mich einer gewöhnlichen, mit Stopfen verschließbaren Glasflasche von 125—130 ccm Inhalt, die bei 100 ccm Rauminhalt eine eingezätzte Ringmarke besitzt. Zur Titration am Orte der Entnahme verwende ich eine kleine handliche 10 ccm-Bürette mit Glashahn, die in $\frac{1}{10}$ ccm eingeteilt ist. In der beschriebenen Weise lassen sich bis zu 100 mg CO₂ im Liter bequem bestimmen. Bei größeren Kohlensäuremengen, die aber in gewöhnlichen Wässern nur selten gefunden werden, wäre eine Glasflasche von 150—175 ccm Inhalt oder eine stärkere Sodalösung — etwa 1 ccm Na₂CO₃-Lösung — 1 mg CO₂ — zu verwenden.

Bei Wässern mit einer Karbonathärte von etwa 20 deutschen Graden aufwärts ist nach TILLMANS' Feststellungen Natronlauge besser geeignet als Sodalösung, da alsdann der Farbumschlag deutlicher zu erkennen ist.

¹ Vgl. auch L. GRÜNHUT: Untersuchung und Begutachtung von Wasser und Abwasser, S. 11. Leipzig 1914. — HUNDESHAGEN, F.: Z. angew. Chem. **31**, Nr 49, 123 (1918). — WINKLER, L. W.: ebenda **29**, Nr 69, 335 (1916) — Wasser u. Abwasser **18**, H. 9, 263 (1923); **25**, H. 7, 202 (1929).

Untersuchungskasten. Für meine Untersuchungen an Ort und Stelle bediene ich mich seit mehreren Jahren eines kleinen handlichen Untersuchungskastens¹ (Abb. 19). Dieser enthält eine 10 ccm fassende Tropfflasche für die 1proz. Phenolphthaleinlösung, auf der die für die Kohlensäurebestimmung erforderliche Tropfenzahl (etwa 3 Tropfen) verzeichnet ist; ferner eine etwa 30 ccm-Flasche mit Seignettesalzlösung, sodann eine etwa 100 ccm-Flasche mit der Sodalösung und außerdem das bei 100 ccm Inhalt mit eingetzter Ringmarke versehene Titrationsgefäß. Die ebenfalls beigegebene

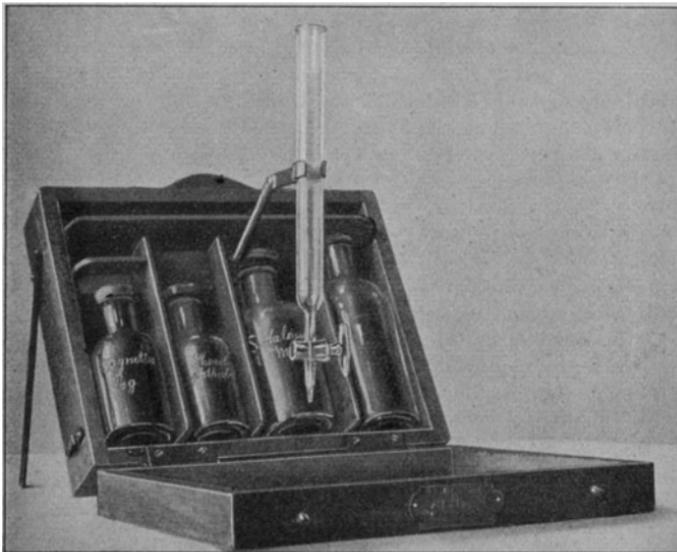


Abb. 19. Apparat zur Bestimmung der freien Kohlensäure im Wasser nach KLUT.

Glashahnbürette kann durch eine kleine Metallklammer an der Innenseite des Kastens leicht befestigt werden, so daß sich die Kohlensäurebestimmung bequem ausführen läßt.

Die Innenseite des Kastendeckels, auf dem die Untersuchungsflasche aufgestellt wird, ist mit einer weißen Asbestplatte belegt zur deutlicheren Beobachtung des Farbenüberganges bei der Titration.

Erforderliche Lösungen. 1,2045 g bei 160–180° getrocknetes reines Natriumkarbonat werden in ausgekochtem destilliertem Wasser gelöst und auf 1 l aufgefüllt. Jeder Kubikzentimeter der Lösung entspricht 0,5 mg CO₂. Zweckmäßig hält man sich eine 10-fach stärkere Lösung hiervon vorrätig (also 1 ccm = 5 mg CO₂).

¹ Zu beziehen von den Firmen Paul Altmann, Berlin NW 6, und Bleckmann & Burger, Berlin N 24.

1 g reines Phenolphthalein wird in 100 ccm Alkohol von 98 % Tr. gelöst. Bei etwaiger saurer Reaktion ist der Weingeist mit Natronlauge bis zur eben eintretenden Rosafärbung gegen diesen Indikator zu versetzen.

Man verwende eine etwa 33proz. wässrige Lösung von reinem Seignettesalz (Kaliumnatriumtartrat). Die Flüssigkeit muß gegen Phenolphthalein neutral reagieren.

Entnahme der Wasserproben. Das zu untersuchende Wasser wird unter möglichster Vermeidung von Gasverlusten in die Kohlensäureflasche bis zur Ringmarke gebracht. Bei Entnahme aus Leitungen zieht man zweckmäßig einen Gummischlauch über den Zapfhahn und läßt das Wasser in kleinem Strahle 10–20 Minuten lang abfließen, bevor man es in die Untersuchungsflasche bis zur Marke laufen läßt. Bei Pumpenbrunnen bedient man sich zweckmäßig eines Trichters, dessen Röhre durch einen Gummischlauch verlängert ist. Das Abpumpen des Wassers hat zur Verhütung von Glasverlusten langsam und gleichmäßig zu geschehen. Bei Kohlensäurebestimmungen von Oberflächenwässern, z. B. Flüssen, Seen, verwendet man am besten die gleichen Vorrichtungen, wie solche bei der Feststellung des im Wasser gelösten Luftsauerstoffs benutzt werden. Beim Fehlen geeigneter Entnahmevorrichtungen genügt für die Praxis in vielen Fällen schon ein einfacher Eimer, der zuvor wiederholt mit dem zu prüfenden Wasser ausgespült wird. Aus der Mitte des mit Wasser angefüllten Eimers läßt man alsdann durch einen Gummischlauch heberartig das Wasser in die Untersuchungsflasche bis zur Marke einfließen.

Ausführung der Kohlensäurebestimmung. Die Kohlensäurebestimmung wird nun am Orte der Entnahme am besten in folgender Weise ausgeführt:

Ist die Untersuchungsflasche mit dem zu prüfenden Wasser vorsichtig ohne Kohlensäureverluste bis zur Ringmarke — gleich 100 ccm — aufgefüllt, so werden 20–25 Tropfen Seignettesalzlösung und darauf die erforderlichen — etwa 3 — Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzugefügt; alsdann wird das Gefäß verschlossen und durch behutsames Umschwenken eine innige Vermischung des Wassers mit den beiden Lösungen bewirkt. Jetzt erst führt man die Titration mit der Sodalösung aus. Nach jedem Zusatz wird die Flasche zur Vermeidung von Kohlensäureverlusten wieder verschlossen und wenig umgeschwenkt, so daß das Wasser in drehender Bewegung bleibt. Die Bestimmung ist beendet, wenn die Flüssigkeit nach 5 Minuten langem Stehen noch eine deutlich sichtbare Rosafärbung — bei Betrachtung gegen einen weißen Hintergrund — besitzt. Zur Sicherheit empfiehlt es sich, noch eine zweite Bestimmung sofort vorzunehmen, bei der man gleich beim Beginn des Titrierens fast die ganze Menge der Natriumkarbonatlösung, die bei dem ersten Versuche verbraucht wurde, auf einmal zur Wasserprobe hinzusetzt und nun vorsichtig bis zu Ende titriert.

Bei gefärbten Wässern ist der Endpunkt der Bestimmung mit-

unter schlecht zu erkennen; man benutzt in solchen Fällen zweckmäßig eine zweite Probe des gleichen Wassers als Vergleichsflüssigkeit.

Eisen, Mangan und Härtebildner in den Mengen, wie sie in natürlichen Wässern vorzukommen pflegen, beeinflussen bei dieser Ausföhrungsart das Ergebnis praktisch nicht.

Berechnung. Diese ist sehr einfach. Jeder Kubikzentimeter Sodalösung zeigt 0,5 mg CO₂ an. Man gibt die erhaltenen Kohlen säurewerte als Milligramm CO₂ im Liter Wasser an.

Über Messen und Verwenden von frei abströmender Quellenkohlen säure vgl. L. SÍPÖCZ, Karlsbad, in Z. Baln. 11, Nr 13/14, 75 (1918/19).

Über eine vereinfachte Methode zur Bestimmung der freien Kohlen säure im Wasser vgl. auch R. CZENSNY in Z. anal. Chem. 58 I (1919).

Bestimmungen des in Wasser gelösten Sauerstoffes.

Nach den Feststellungen von L. W. WINKLER¹ löst (absorbiert) 1 l Wasser bei nachstehenden Temperaturen folgende Mengen Luft-sauerstoff:

	Sauerstoff ccm (Normalvol.)	Sauerstoff mg		Sauerstoff ccm (Normalvol.)	Sauerstoff mg
0° C	10,19	= 14,56	13° C	7,35	= 10,50
1° C	9,91	= 14,16	14° C	7,19	= 10,28
2° C	9,64	= 13,78	15° C	7,04	= 10,06
3° C	9,39	= 13,42	16° C	6,89	= 9,85
4° C	9,14	= 13,06	17° C	6,75	= 9,65
5° C	8,91	= 12,73	18° C	6,61	= 9,45
6° C	8,68	= 12,41	19° C	6,48	= 9,26
7° C	8,47	= 12,11	20° C	6,36	= 9,09
8° C	8,26	= 11,81	21° C	6,23	= 8,90
9° C	8,06	= 11,52	22° C	6,11	= 8,73
10° C	7,87	= 11,25	23° C	6,00	= 8,58
11° C	7,69	= 10,99	24° C	5,89	= 8,42
12° C	7,52	= 10,75	25° C	5,78	= 8,26

Übersättigte Lösungen, wie man solche besonders von Salzen² nicht selten beobachtet, sind auch vom Sauerstoff bekannt. Durch langsames Erwärmen gesättigter Lösungen von Sauerstoff in Wasser, z. B. während der warmen Jahreszeit, können ebenfalls übersättigte Lösungen erhalten werden. Nach ausgeführten Versuchen von

¹ In G. LUNGE u. E. BERL: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. 7. Aufl., 1, 573. Berlin 1921; vgl. ferner T. CARLSON: Z. angew. Chem. 26, 713 (1913).

² Vgl. u. a. WILHELM OSTWALD: Grundriß der allgemeinen Chemie. 6. Aufl., S. 358. Dresden u. Leipzig 1920.

K. DOST¹ steigt der Gehalt an überschüssigem Sauerstoff bis auf 20% der WINKLERSchen Werte.

Bei Oberflächenwässern beobachtet man gleichfalls, namentlich in der wärmeren Jahreszeit, eine Übersättigung² mit Sauerstoff. Durch die Anwesenheit von chlorophyllhaltigen Lebewesen im Wasser wird durch deren Lebensvorgang aus Kohlensäure im Licht Sauerstoff gebildet, worauf die Übersättigung³ zurückzuführen ist. Nach Beobachtungen von C. WEIGELT⁴ dürften bei steigender Temperatur alle der freien Luft dauernd ausgesetzten Gewässer, die weder übervölkert noch mit leicht oxydierbaren Stoffen verunreinigt sind, mit Sauerstoff gesättigt, wenn nicht übersättigt sein.

1 l Sauerstoff (O₂) wiegt bei 0° und 760 mm Druck in Meereshöhe unter 45° geographischer Breite 1,4289 g. Die Dichte des Sauerstoffes beträgt 1,1052 (Luft = 1). 1 mg Sauerstoff hat das Volum (bei 0° und 760 mm) von 0,6998 ccm.

Die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in einem zu Trinkzwecken dienenden Wasser ist für gewöhnlich nicht nötig, da in gesundheitlicher Hinsicht der Gehalt eines Wassers an gelöstem Sauerstoff an sich nur untergeordnete Bedeutung hat. Bei Zentralversorgungsanlagen sowie für Kesselspeisezwecke dagegen ist besonders bei weichen (karbonatarmen) Wässern ein hoher Luftgehalt insofern von Nachteil, als solche Wässer mehr oder weniger metallangreifende Eigenschaften besitzen. — Vgl. Abschnitt „Angreifende Wässer“.

In solchen Fällen kommt die Feststellung des Sauerstoffgehaltes des Wassers allerdings in Betracht.

Die Ausführung der Bestimmung des Sauerstoffgehaltes eines Wassers hat dagegen für den Ausdruck des Verunreinigungsgrades von Flüssen, Seen usw. meist großen Wert⁵. Aus der Bestimmung des sog. Sauerstoffdefizits kann man unter Umständen bereits Schlüsse auf den Grad der Belastung des Wassers mit zersetzlichem.

¹ DOST, K.: Die Löslichkeit des Luftsauerstoffes im Wasser. Mitt. Prüfungsanst. Wasserversorg. Berl. **1906**, H. 7, 168.

² Vgl. H. GROSSE-BOHLE: Untersuchungen über den Sauerstoffgehalt des Rheinwassers. Mitt. Prüfungsanst. Wasserversorg. Berl. **1906**, H. 7, 172 — Wasser u. Abwasser **18**, H. 9, 261 (1923).

³ Vgl. J. TILLMANS: Über den Gehalt des Mainwassers an freiem, gelöstem Sauerstoff. Mitt. Prüfungsanst. Wasserversorg. Berl. **1909**, H. 12, 195.

⁴ WEIGELT, C.: Vorschriften für die Entnahme und Untersuchung von Abwässern und Fischwässern, S. 33. Berlin 1900.

⁵ SPITTA, O.: Untersuchungen über die Verunreinigung und Selbstreinigung der Flüsse. Arch. f. Hyg. **38**, 160, 215 (1900). — Weitere Untersuchungen über Flußverunreinigung. Arch. f. Hyg. **46**, 64. — OHLMÜLLER, W. u. O. SPITTA: Die Untersuchung und Beurteilung des Wassers und des Abwassers. 4. Aufl., S. 49, 329. Berlin 1921. — Ferner R. KOLKWITZ: Die biologische Selbstreinigung der natürlichen Gewässer, in LAFAR: Handbuch der technischen Mykologie **3** (1906) — Pflanzenphysiologie. 2. Aufl. Jena 1922. — KNAUTH, K.: Das Süßwasser. Chemische, biologische und bakteriologische Untersuchungsmethoden. Neudamm 1907.

organischem Material ziehen insofern, als mit wachsender Menge des letzteren das Defizit¹, d. h. der Unterschied zwischen der im Wasser bei der vorhandenen Temperatur lösungsfähigen Sauerstoffmenge und der bei der Entnahme tatsächlich gefundenen, ebenfalls anzuwachsen pflegt. Bestimmt man in einer Wasserprobe den Gehalt an gelöstem Sauerstoff sofort bei der Entnahme und bei einer zweiten gleichzeitig an derselben Stelle entnommenen Wasserprobe nach längerer Aufbewahrung derselben (24—48 und 72 Stunden) im Dunkeln bei Zimmertemperatur oder besser bei 22° C in völlig gefüllter und geschlossener Flasche, so ergibt die Differenz der beiden Bestimmungen die sog. Sauerstoffzehrung für die angewandte Zeit. Auch diese Zehrung pflegt mit steigender Verschmutzung eines Wassers größer zu werden, so daß ein stark verschmutztes Wasser bisweilen innerhalb weniger Stunden schon seinen Gehalt an gelöstem Sauerstoff vollständig verlieren kann. Dies Verfahren unterstützt hauptsächlich die Bestimmung der Keimzahl im Wasser, mit der ihre Ergebnisse gewöhnlich übereinstimmen. Vor der Bestimmung der Oxydierbarkeit (Kaliumpermanganatverbrauch) hat sie den Vorzug, daß sie im allgemeinen mit natürlichen Verhältnissen arbeitet. Bei Wässern, welche reich an Planktonalgen sind, z. B. manchen Seen, liefert die Zehrungsmethode aber häufig nicht ganz zuverlässige Werte, doch kann man so viel auf alle Fälle sicher sagen, daß — Abwesenheit von Giftstoffen vorausgesetzt — sehr geringe Zehrung auf gute Beschaffenheit des Wassers schließen läßt. Im übrigen ist zur Erzielung richtiger Werte eine einwandfreie Probenahme (Fernhaltung künstlicher Durchlüftung) des Wassers meist unerlässlich. Die kunstgerechte Ausführung dieser Untersuchung setzt einige Geschicklichkeit voraus.

Kurz zusammengefaßt gibt das Sauerstoffdefizit oder der Sauerstofffehlbetrag an, wieviel organische, zersetzungsfähige Abwässer einen Vorfluter geschädigt haben. Die Sauerstoffzehrung zeigt an, wieviel organische Stoffe noch in einem Vorflutwasser enthalten sind, also unter ungünstigen Verhältnissen den Vorfluter noch hätten schädigen können.

Über die Abhängigkeit der Sauerstoffzehrung natürlicher Wässer von der Versuchsdauer und der Versuchstemperatur macht PLEISSNER² den Vorschlag einer „Normal-Sauerstoffzehrung natürlicher Wässer“ und versteht darunter (a. a. O. S. 245) „die Sauerstoffabnahme eines in vollständig gefüllten, geschlossenen und im Dunkeln gehaltenen Flaschen aufbewahrten Wassers, bezogen auf eine Normalzehrungsdauer von 48 Stunden und eine Normaltemperatur von 20°, berechnet in Milligramm für 1 l und 1 Stunde“. Der Vor-

¹ THUMM, K.: Abwasserreinigungsanlagen, S. 84. Berlin 1914.

² PLEISSNER, M.: Arb. Reichsgesdh.amt 34, H. 2, 230 (1910). — BREZINA, E.: Über die Verwertbarkeit der Sauerstoffzehrung. Wien. klin. Wschr. 1908, Nr 44, 1525. — MÜLLER, A.: Beiträge zur Beurteilung der Empfindlichkeit der Sauerstoffzehrung und ihrer Beeinflussung durch Plankton und Detritus. Arch. f. Hyg. 89, 135 (1920).

schlag hat eine gewisse Berechtigung, um allgemein vergleichbare Werte zu haben.

Eine große wirtschaftliche Bedeutung hat eine zumal plötzliche Sauerstoffverarmung eines Gewässers für dessen Fischbestand. Im allgemeinen können ja Fische eine starke Erniedrigung des Sauerstoffes ertragen, da nach den fast übereinstimmenden Untersuchungen von J. KÖNIG und HÜNNEMEIER und KUPZIS¹ Sauerstoffmangel bei Fischen in der Regel erst bei einem Gehalte unter 1 ccm Sauerstoff für 1 l eintritt. Als tödlich gilt im allgemeinen ein Herabsinken bis auf etwa 1 mg für 1 l; Näheres siehe im Abschnitt „Fischgewässer“.

Neuerdings hat der „biochemische Sauerstoffbedarf von Wasser“ an Bedeutung gewonnen, der aber für Trink- und Brauchwasser im allgemeinen nicht in Betracht kommt. Nach BACH (Gesdh.ing. 1924, H. 36) versteht man hierunter diejenige Sauerstoffmenge, die durch biologische Vorgänge im Wasser in Anspruch genommen wird. Die Bestimmung des „biochemischen Sauerstoffbedarfes“ ist also im Grunde genommen nur die folgerichtige Nutzanwendung des SPITZASCHEN Verfahrens. Die nähere Ausführung siehe bei BACH.

Für die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes eines Wassers hat sich allgemein das jodometrische Verfahren von L. W. WINKLER² am besten bewährt³; es ist einfach und schnell ausführbar. Das Verfahren ist eingehend auch in jedem Handbuche über Wasseruntersuchungen beschrieben und beruht auf folgendem Grundsatz:

Man oxydiert durch den in einer gemessenen Menge Wasser gelösten Sauerstoff überschüssiges Manganhydroxyd in Gegenwart von Alkali zu Manganihydroxyd⁴. Alsdann gibt man zur Flüssigkeit Kaliumjodid und Salzsäure, wobei eine dem gelösten Sauerstoff entsprechende Menge Jod frei wird. Dieses titriert man mit Natriumthiosulfatlösung, woraus sich die Sauerstoffmenge berechnen läßt.

¹ KUPZIS, J.: Über den niedrigsten für das Leben der Fische notwendigen Sauerstoffgehalt des Wassers usw. Z. Unters. Nahrungsmitt. usw. **1901**, 385, 631 — Wasser u. Abwasser **21**, H. 6, 177 (1926). Derselbe (Z. Fischerei **1902**, H. 3, 150) gelangt zu dem Ergebnis, daß bei den Fischen bei einem Sauerstoffgehalt von etwa 1 ccm auf 1 l sich ein Unwohlsein derselben bemerkbar macht, bei 0,5–0,8 ccm auf 1 l dagegen — je nach der Individualität und der Art — die Fische zugrunde gehen.

² WINKLER, L. W. (Budapest): Über die Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes. Z. anal. Chem. **53**, 665 (1914). — GRÜNHUT, L.: Trinkwasser und Tafelwasser, S. 519. Leipzig 1920.

³ Vgl. u. a. A. BERTHIEU, C. HARTWICH u. M. KLIMMER: Handbuch der Nahrungsmitteluntersuchung **1**. Leipzig 1913 — Wasser, S. 895. — CARLSON, T.: Über die Löslichkeit des Luftsauerstoffes in Wasser. Z. angew. Chem. **26**, 713 (1913). — KUNZ, W. R., u. F. P. TREADWELL: Vergleichung der gasvolumetrischen mit der titrimetrischen Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes. Dissert. Zürich 1911 — Wasser u. Abwasser **8**, 294 (1914); **25**, H. 7, 202 (1929).

⁴ WINKLER, L. W.: Trink- und Brauchwasser. In LUNGE-BERL: Chem.-techn. Untersuchungsmethoden. 7. Aufl., **1**, 568. Berlin 1921.

Zur Bestimmung des gelösten Sauerstoffes sind folgende Lösungen¹ nötig:

Manganochloridlösung. 1 Gewichtsteil reinstes, namentlich eisenfreies, kristallinisches Manganochlorid ($\text{MnCl}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$) wird in 2 Gewichtsteilen destilliertem Wasser gelöst.

Natronlauge. 1 Gewichtsteil reinstes Natriumhydroxyd, das besonders nitritfrei sein muß, wird in 2 Gewichtsteilen destilliertem Wasser gelöst.

Kaliumjodidhaltige Natronlauge. Man gibt zu 100 ccm der 33,3proz. Natronlauge 20 g zu Pulver zerriebenes jodatfreies Kaliumjodid, welches nach öfterem Umschütteln gelöst wird, während vorhandenes Natriumkarbonat allmählich zur Abscheidung gelangt. Es wird die klare Lösung benutzt.

Diese konzentrierten Lösungen enthalten nur Spuren von Luft gelöst, können also praktisch als sauerstofffrei gelten.

Der durch die Natronlauge bedingte Manganniederschlag ist bei sauerstofffreien Wässern farblos. Mit steigendem Sauerstoffgehalt eines Wassers färbt er sich hell- bis dunkelbraun.

Der Grad der Braunfärbung des Manganniederschlages bietet daher einen Maßstab für den Sauerstoffgehalt des Wassers. Bleibt der Bodensatz farblos (weiß oder weißlich), so ist kein oder kaum Sauerstoff vorhanden. B. HOFER², München, hat für diese Zwecke eine Farbentafel herausgegeben, aus der man die Farbentöne miteinander vergleichen kann, um über den ungefähren Sauerstoffgehalt eines Wassers schnell unterrichtet zu sein.

1 ccm $1/100$ -Normal-Thiosulfat zeigt 0,08 mg Sauerstoff = 0,0559 ccm bei 0° und 760 mm Druck an.

Früher gab man die gefundene Sauerstoffmenge meist in Kubikzentimeter in 1 l Wasser an; neuerdings wird diese vielfach und auch weit zweckmäßiger in Milligramm³ in 1 l ausgedrückt zur Vermeidung der mehr oder weniger umständlichen Reduktionsrechnungen. In der Preußischen Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene werden die Ergebnisse der Sauerstoffbestimmungen in Milligramm in 1 l Wasser angegeben.

Die Probeentnahmen und die Einleitung der Untersuchung haben, wie das wohl als selbstverständlich vorausgesetzt werden darf, mit der größten Vorsicht zu geschehen, da z. B. schon jede im Glase zurückgebliebene Luftblase die genaue Bestimmung ohne weiteres beeinträchtigt.

Um aus Leitungen Wasser für die Sauerstoffbestimmung zu entnehmen, verfährt man am besten in der Weise, daß man einen Gummischlauch über den Zapfhahn zieht, das Wasser in kleinem Strahle

¹ WINKLER, L. W.: Über die Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes. Z. anal. Chem. **53**, 666 (1914).

² Bei Paul Altmann, Berlin NW 6, Luisenstr. 47, u. a. erhältlich. — Vgl. Allg. Fischerei-Ztg **1902**, Nr 22, 408: Über eine einfache Methode zur Schätzung des Sauerstoffgehaltes im Wasser.

³ Vgl. auch OHLMÜLLER u. SPITTA: a. a. O. S. 45.

10–20 Minuten vorher abfließen läßt, dann den Schlauch in das Glasgefäß bis fast zum Boden führt und etwa 3 Minuten lang das Leitungswasser ruhig durchströmen läßt. Der Gummischlauch wird dann vorsichtig herausgezogen. Beim Aufsetzen des Glasstopfens muß noch so viel Wasser im Gefäße vorhanden sein, daß es seitlich austritt. Bei Pumpenbrunnen bediene man sich eines Trichters, dessen Röhre durch einen Gummischlauch verlängert ist. Hauptsache ist auch hier langsames und gleichmäßiges Pumpen.

In allen diesen und ähnlichen Fällen kommt es natürlich in erster Linie darauf an, daß das zu prüfende Wasser während der Entnahme keine atmosphärische Luft aufnimmt, wodurch die Bestimmung ungenau wird. Alles Schütteln und Bewegen des Wassers in dem Gefäße ist daher möglichst zu vermeiden.

Wesentlich anders gestaltet sich die Entnahme von Proben zur Sauerstoffbestimmung bei Oberflächenwässern, wie Flüssen, Seen usw. Für gewöhnlich verwendet man hier das aus $\frac{1}{2}$ –1 m Tiefe stammende Wasser zur Untersuchung. Da, wie schon öfters hervorgehoben, von einer richtigen Probenahme bei der Ausführung dieser Bestimmung viel abhängt, ist es meistens nötig, diesen Forderungen bei Flüssen, Seen genau nachzukommen. Es ist ohne besondere Vorrichtungen häufig nicht leicht möglich, den Zutritt von Luftsauerstoff zu der zu untersuchenden Wasserprobe zu verhüten und auch ferner Wasser nur aus der gewünschten Tiefe zu haben. SPITTA und IMHOFF¹ haben für diese Zwecke recht sinnreiche Apparate erfunden, die nicht nur für große planmäßige Flußuntersuchungen, sondern auch für den gewöhnlichen Gebrauch gute Dienste leisten. Sie gestatten eine einwandfreie und bequeme Probenahme und sind zumal bei der Ausführung der Bestimmung der Sauerstoffzehrung besonders zweckmäßig. Die Apparate gestatten ferner die gleichzeitige Entnahme von chemischen und bakteriologischen Proben und gewährleisten somit eine große Zeitersparnis gegenüber anderen Vorrichtungen.



Abb. 20. Wasserentnahmeapparat nach SPITTA-IMHOFF.

¹ Apparate zur Entnahme von Wasserproben mit Abbildungen. Mitt. Prüfungsanst. Wasserversorg. Berl. 1906, H. 6, 75, 87. — In H. 9 der Anstaltsmitteilungen 1907 haben BEHRE und THIMME einen einfacheren Apparat zur Entnahme von Wasserproben ebenfalls beschrieben.

Die beigegebenen Abbildungen zeigen die beiden hauptsächlich in Betracht kommenden Apparate¹.

Abb. 20 stellt einen handlichen Wasserentnahmeapparat nach SPITTA-IMHOFF vor.

Mit diesem Apparate werden zur selben Zeit drei gleichartige Wasserproben aus einer gewünschten Tiefe entnommen, und zwar für die bakteriologische, chemische und Gas- (Sauerstoff-) Untersuchung.

Infolge des Auftriebes, den die große viereckige Flasche unter Wasser erfährt, wird selbsttätig ein Fallgewicht ausgelöst, das den Hals des kleinen Abschlagsröhrchens zerschlägt zur Aufnahme für die bakteriologische Prüfung. Die beiden mit genauer Inhaltsangabe versehenen, auf der Grundplatte befestigten Flaschen dienen für einwandfreie Entnahme von Proben für die Sauerstoffbestimmung

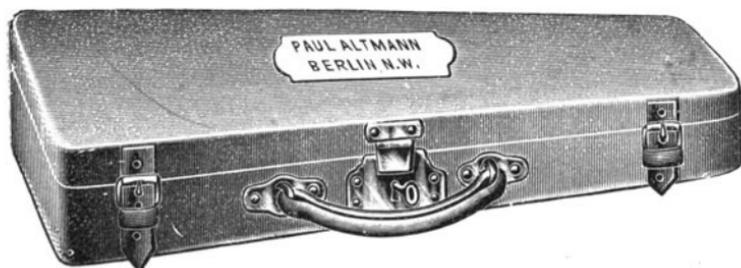


Abb. 21. Lederbesteck für den Wasserentnahmeapparat nach SPITTA-IMHOFF.

des Wassers. Der ganze Apparat läßt sich bei Befestigung an einen Ausziehstock bis auf 1 m unter Wasseroberfläche versenken. Zur bequemen Beförderung auf Reisen dient das (Abb. 21) abgebildete dauerhafte Lederbesteck.

Abb. 22 zeigt einen großen Wasserentnahmeapparat nach SPITTA-IMHOFF für planmäßige Untersuchungen von Oberflächenwässern. Die Wasserproben können hier aus beliebigen Tiefen entnommen werden. Im übrigen beruht auch dieser auf den gleichen Grundsätzen wie der andere Apparat:

1. Möglichst gleichzeitige Entnahme aller 3 Proben — für die bakteriologische, chemische und Sauerstoffuntersuchung. Wesentlich ist auch hier, daß alle Wasserproben aus derselben Tiefe und somit von genau gleicher Beschaffenheit sind.

2. Durchspülung der zur Aufnahme der Proben für die Sauerstoffbestimmung dienenden Flaschen ohne Anwendung besonderer Pumpvorrichtungen.

3. Schnelle und einfache Ausführung, im besonderen möglichste Vermeidung von Gestängen, Schnüren usw. Für die chemische Unter-

¹ Die Apparate liefert für die Anstalt die Firma Paul Altmann, Berlin NW 6, Luisenstr. 47.

suchung dient der starkwandige Glasballon mit einem Inhalt von etwa 2,5 l, für die Sauerstoffproben die graduierten und genau ausgemessenen Flaschen und für die bakteriologischen Proben die luftleeren und zugeschmolzenen Abschlagröhrchen.

Für die Untersuchung sehr flacher Gewässer, wie Bäche, bedienen wir uns seit längerer Zeit schon mit Vorteil einer kleinen ventillosen Handpumpe mit Zweiwegehahn und selbsttätiger Steuerung, die ebenfalls eingehend in dem betreffenden Anstaltsheft (a. a. O. H. 6, Berlin 1905) beschrieben ist (Abb. 23).

Für praktische Zwecke genügt auch häufig folgende, von J. DINSE ersonnene einfache und gegenüber den bisher üblichen größeren Entnahmeapparaten preiswerte Schöpfvorrichtung für Oberflächenwässer — vgl. die Abb. 24 u. 25.

Diese Vorrichtung besteht aus einem viereckigen Metallbecher mit umgebogenem oberem Rande und einer durch Scharnier damit verbundenen bewegbaren Metallklammer zum Festhalten der Entnahmeflaschen. Der kleine Becher dient zur Aufnahme einer WINKLERSchen Sauerstoffflasche und der große zur Aufnahme zweier solcher Flaschen, für die gleichzeitige Entnahme von Wasserproben für die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes sowie seiner Zehnung. Die Becher sind für die Entnahme aus beliebiger Tiefe mit einem röhrenartigen Ansatzgelenk zur Befestigung an einem ausziehbaren Stabe versehen. Zur Füllung der Flaschen können die Becher ohne weitere Vorrichtung unter die Wasseroberfläche getaucht werden. Zur besseren Durchströmung des Wassers kann man auch die Flaschen mit einem Stopfen schließen, durch dessen doppelte Durchbohrung 2 Glasröhren geführt sind. Das eine Rohr reicht bis auf den Boden der

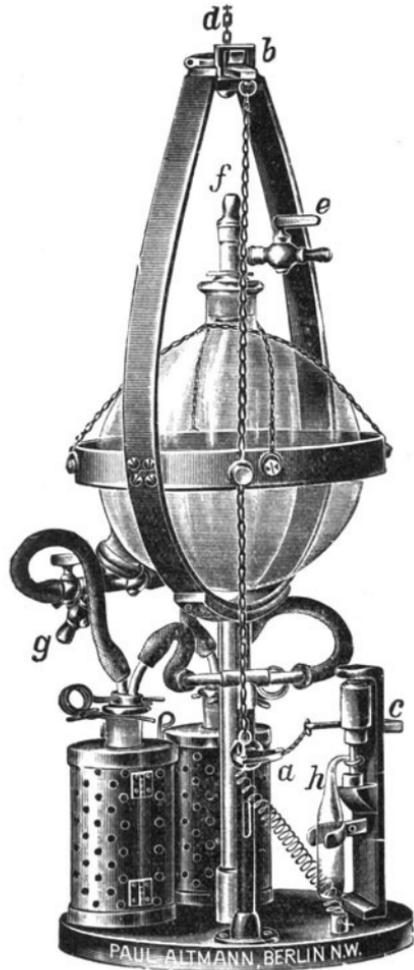


Abb. 22. Großer Wasserentnahmeapparat nach SPITTA-IMHOFF.

Flasche, es dient zum Eintritt des zu untersuchenden Wassers, während das andere dicht unter dem Stopfen abschneidet und für den Austritt der verdrängten Luft bestimmt ist. Der kleine Becher hat einen Inhalt von 0,5 und der große von 1,0 l, um auch für bestimmte Zwecke die erforderlichen Wassermengen entnehmen zu können¹. Es ist dies z. B. von Wichtigkeit für die quantitative Ermittlung der belebten (Plankton) und unbelebten Schwebestoffe eines Oberflächenwassers.

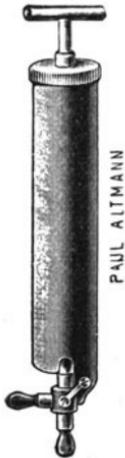


Abb. 23. Ventillose Handpumpe mit Zweiwegehahn.

Um das Entweichen der durch das einströmende Wasser verdrängten Luft möglichst sicher und einfach zu gestalten, hat E. MERKEL [Chem.-Ztg 54, Nr 22, 214 (1930)] die Verwendung eines ganz aus Metall hergestellten doppelten Füllrohres vorgeschlagen, das durch die Firma Hugo Keyl in Dresden-A. zu beziehen ist.

Die für die Sauerstoffbestimmung erforderlichen Flaschen, Pipetten usw. Zur Ausführung dieser Untersuchung verwendet man zweckmäßig ziemlich starkwandige Glasflaschen (Abb. 26) von etwa 250–300 ccm Inhalt mit gut eingeschliffenem, konischem Glasstopfen, deren Inhalt durch Auswägen bestimmt worden ist. Die für die Sauerstoffbestimmung zu verwendenden Glasstöpselgefäße sind auch mit genauer Angabe ihres Volumeninhaltes im Handel erhältlich. Zum Verschluß der Gläser haben sich die bekannten LÜBBERT-SCHNEIDERSchen Metallklammern (s. Abb. 4) bei uns gut bewährt. Eine Nachprüfung der Gefäße kann immerhin empfohlen

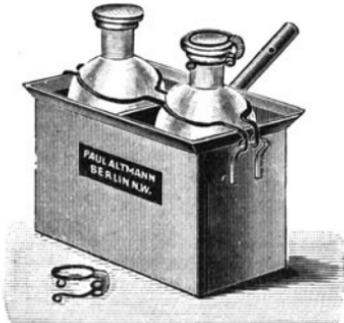


Abb. 24. Entnahmebecher nach J. DINSE.



Abb. 25. Entnahmebecher nach J. DINSE.

werden. Ein Teil der Glasfläche dieser Flaschen ist matt geätzt zum Aufschreiben einiger Angaben mit Bleistift, wie Temperatur des Wassers, der Luft, Ort der Entnahme, Zeitangabe, Nummer usw.; ferner sind die Gläser mit laufenden Nummern versehen.

¹ Diese Apparate liefert die Firma Paul Altmann in Berlin NW 6.

Die zur Untersuchung erforderlichen langstieligen, bis auf den Boden der Flaschen reichenden Pipetten haben zweckmäßig eine nicht zu enge Ausflußöffnung wegen des sonst sehr langsamen Auslaufens der Flüssigkeiten, namentlich der Natronlauge. Bei Flußuntersuchungen im Winter wird dies sonst oft recht unangenehm empfunden. Auch besitzen diese



Abb. 26. Sauerstoffflasche.



Sauerstoffpipetten vorteilhaft nach oben hin eine kugelförmige Erweiterung zur Vermeidung des etwaigen Hineingelangens der ätzenden Flüssigkeiten in die Mundhöhle (Abb. 27).

Kästen mit Reagenzien, Pipetten und 2—4 Flaschen für die Sauerstoffbestimmung hat für die Landesanstalt für Wasserversorgung usw. die Firma Paul Altmann, Berlin NW 6, angefertigt. Einen bequemen Versandkasten mit 6 Sauerstoffflaschen für Reisen zeigt Abb. 28. Der Kasten besteht ganz aus Metall-

und ist innen mit starker Filzauskleidung versehen.

Ausführung der Sauerstoffbestimmung. In die kunstgerecht eingefüllten Wasserproben werden gleich nach der Entnahme mit Hilfe der oben beschriebenen langstieligen sog. Sauerstoffpipetten zunächst 3 ccm KJ-haltige Natronlauge gebracht. Man läßt die Lauge aus der Pipette möglichst tief — also in Nähe des Bodens vom Glasgefäß — auslaufen. In derselben Weise läßt man darauf sofort 3 ccm Manganochloridlösung zufließen ungeachtet des Überlaufens von Wasser aus dem Gefäß. Jetzt verschließt man behutsam mit dem Glasstopfen die Flasche unter Vermeidung des Eintrittes von Luftblasen, weil sonst natürlich die Bestimmung vergebens ist. Durch das Aufsetzen des Stopfens tritt abermals seitlich aus dem Halse der Flasche Flüssigkeit aus. Durch Umschütteln wird gut gemischt. Man läßt 1—2 Stunden lang, vor Licht geschützt, absetzen und fügt darauf 5 ccm konzentrierte Salzsäure hinzu. Man setzt vorsichtig den Glasstopfen auf, so daß wieder seitlich Wasser austreten kann, und mischt durch



Abb. 27. Sauerstoffpipette

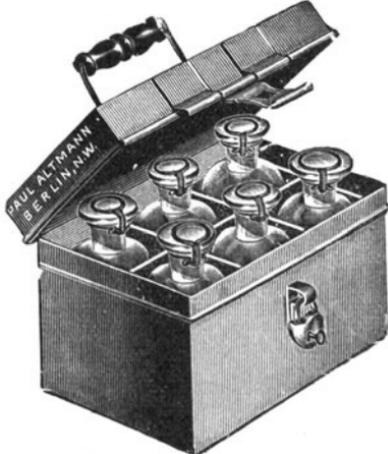


Abb. 28. Versandkasten für Sauerstoffflaschen.

häufiges Umschwenken. Der Niederschlag löst sich meist leicht, evtl. müßte noch etwas Salzsäure zugefügt werden.

Die angewandte konzentrierte Salzsäure (spez. Gew. 1,18 bis 1,19 = 38% HCl) muß chlor- und eisenfrei sein. Je nach der Menge des gebildeten freien Jods sieht die Flüssigkeit gelb bis braungelb aus. Nach erfolgter Auflösung bringt man den Inhalt des Gefäßes durch Nachspülen mit destilliertem Wasser ohne Verlust in einen Erlenmeyerkolben und titriert über einer weißen Unterlage das ausgeschiedene Jod unter Zusatz von Stärkelösung als Indikator mit n/100-Natriumthiosulfat¹.

Ist es nicht möglich, gleich nach der Entnahme die Sauerstoffproben mit KJ-Natronlauge und Manganchlorür zu versetzen, z. B. bei der Kahnfahrt auf einem See usw., so füge man wenigstens zu jeder Probe etwa 1 g reines Natriumhydrat hinzu, wonach alsdann wesentliche Veränderungen nicht stattfinden können. Bei der für die Sauerstoffzehrung bestimmten Probe darf selbstverständlich kein Zusatz gemacht werden. Sobald sich aber Gelegenheit bietet, führe man die Untersuchung in obiger Weise aus. Der Salzsäurezusatz kann später im Laboratorium erfolgen, vorausgesetzt natürlich, daß das Gefäß gut verschlossen ist und kein Luftsauerstoff eindringen kann.

Über ein neues Sauerstoffzusatzgerät für die Praxis berichtet R. CZENSNY in Z. Fischerei **26**, H. 3 (1928).

Ist der Manganniederschlag durch Salzsäure gelöst, so muß, wie die Untersuchungen von W. CRONHEIM² ergeben haben, die Sauerstoffbestimmung sogleich zu Ende geführt werden, da sonst die organischen Stoffe des betreffenden Wassers durch das freie Jod oxydiert und somit leicht falsche Befunde erhalten werden können.

Die Temperatur des betreffenden Wassers ist stets zu messen, da, wie bereits oben gezeigt, mit steigender Temperatur die Lösungsfähigkeit des Sauerstoffes — wie überhaupt der Gase — im Wasser abnimmt. Für wissenschaftliche Untersuchungen ist außerdem noch der Barometerstand zu berücksichtigen.

Berechnung. Wurden n ccm n/100-Thiosulfat verbraucht, und bezeichnet man das Volumen der Flasche mit V , das Gewicht des in 1000 ccm Wasser gelösten Sauerstoffes mit G , so ist

$$G = \frac{80 n}{V - 6},$$

da 1 ccm n/100-Thiosulfat = 0,08 mg O₂ entsprechen.

Die von V abzuziehende Zahl 6 bedeutet die zweimal durch die beiden Reagenzien verdrängten 3 ccm Wasser.

¹ Über die Haltbarkeit der Thiosulfatlösungen durch Zugabe von 200 mg Soda (Na₂CO₃) zu 1 l vgl. J. M. KOLTHOFF: Die Maßanalyse Tl I 218. Berlin 1927. — L. W. WINKLER empfiehlt einen Zusatz von 0,1 g Merkurizyanid zu 1 l.

² Z. angew. Chem. **20**, 1939 (1907).

Hat man öfters solche Bestimmungen auszuführen, so empfiehlt es sich, zur Vereinfachung der Berechnung folgenden Wert:

$$\frac{80}{V - 6} = \text{Faktor}$$

für die zur Anwendung kommenden Flaschen ein für allemal festzustellen. Es ist alsdann bloß nötig, den so erhaltenen Faktor mit n zu multiplizieren.

Einige Bemerkungen zu der vorstehenden Sauerstoffbestimmung.

In den Handbüchern über Wasseruntersuchungen wird meist angegeben, je 1 oder 2 ccm von der jodkaliumhaltigen Natronlauge und Manganchlorürlösung zu nehmen. Nach meinen Beobachtungen und Erfahrungen ist es jedoch vorteilhafter, von jedem Reagens 3 ccm anzuwenden, da hierdurch ein weit besseres und schnelleres Absetzen des Niederschlages erfolgt¹.

Erforderlich sind aber 3 ccm von der jodkaliumhaltigen Natronlauge, wenn es sich um Wasser mit größerem Gehalt an Kohlensäure handelt. Es würde sonst die zugesetzte Natronlauge leicht vollständig in Natriumkarbonat verwandelt und somit Manganokarbonat anstatt Hydroxyd gefällt werden, das den Verlauf der Reaktion nachteilig² beeinflusst.

Daß die mit den Reagenzien beschickten Wasserproben im Dunkeln aufzubewahren sind, ist bereits oben erwähnt; dem Sonnenlichte ausgesetzt, treten bald Veränderungen ein, die das Ergebnis beeinflussen.

Bei dem WINKLERSchen Verfahren stören Wässer, die Nitrite³, Eisenoxydverbindungen und viel organische Stoffe — also namentlich verunreinigte Wässer — enthalten. Der Einfluß von Eisenoxydverbindungen auf Kaliumjodid läßt sich durch Ansäuern mit Phosphorsäure aufheben. Die störenden Nitrite und organischen Stoffe im Wasser lassen sich nach den Beobachtungen von G. BRUHNS⁴ in einfacher Weise durch Zusatz von 1,5 g kristallisiertem Kaliumbikarbonat nach dem Ausfällen der Manganoxyde, nochmaliges Absetzenlassen nach der Umsetzung in Karbonat durch Umschütteln, Abgießen und erforderlichenfalls Auswaschen und Absaugen durch Wattefilterrohr entfernen. Die BRUHNSschen Abänderungen können gut auch als Allgemeinverfahren benutzt werden, da diese alle Hindernisse des WINKLERSchen Verfahrens aus dem Wege räumen und spätere Untersuchungen noch ermöglichen. Durch die Umwandlung

¹ Vgl. auch H. K. LANG bei K. B. LEHMANN: Die Methoden der praktischen Hygiene. 2. Aufl., S. 227. Wiesbaden 1901.

² SCHMIDT, E.: Ausführl. Lehrb. d. pharm. Chem. 6. Aufl., 1, 1026 (1919). — Ferner Z. angew. Chem. 1897, 658.

³ WINKLER, L. W.: Trink- und Brauchwasser. In G. LUNGE u. E. BERL: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. 6. Aufl., 2, 281. Berlin 1919.

⁴ BRUHNS, G.: Zur Sauerstoffbestimmung nach L. W. WINKLER I, II und III. Chem.-Ztg 1915, 845; 1916, 45, 71, 985, 1011.

der Manganoxyde in Karbonat mittels KHCO_3 können die so erzeugten Niederschläge in den Sauerstoffflaschen verbleiben und beliebig später gemessen werden. Das Verfahren von BRUHNS hat H. NOLL¹ nachgeprüft und bestätigt; auch in unserer Anstalt wurden mit den BRUHNS'schen Verbesserungen gute Ergebnisse erhalten.

Zur Beseitigung des störenden Einflusses von Nitriten bei der Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes ist auch das Verfahren von ALSTERBERG recht empfehlenswert. Man setzt dem Wasser nach Zugabe von Manganchlorür und Natronlauge noch 3 Tropfen einer 5proz. Natriumazidlösung zu (entsprechend 5 mg NaN_3).

Nach dem Ansäuern findet folgende Umsetzung statt: $\text{N}_2\text{O}_3 + 2\text{N}_3\text{H} = 2\text{N}_2\text{O} + 2\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$, wobei die salpetrige Säure schnell und vollständig zerstört wird. Die Natriumazidlösung ist gut haltbar².

Die Preußische Landesanstalt für Fischerei in Berlin-Friedrichshagen verwendet nach dem Vorschlage von R. CZENSNY (Z. Fischerei **26**, H. 3, 367) besonders gestaltete Flaschen von etwa 100 ccm Inhalt. Über weitere Vereinfachungen der Sauerstoffbestimmung vgl. dort.

Zur schnellen und annähernden Bestimmung des gelösten Sauerstoffes in Wasser empfiehlt L. W. WINKLER den photographischen Entwickler AduroI-HAUFF³ (Chlorhydrochinon). Diese Verbindung gibt mit Wasser eine farblose Lösung. Wird aber dann die Lösung mit Ammoniak oder Borax alkalisch gemacht, so färbt sich die Flüssigkeit um so stärker, je mehr Sauerstoff zugegen ist. Das AduroI wird zweckmäßig in Pulverform nach folgender Vorschrift angewandt: Man mischt 1 Teil trockenes AduroI mit 6 Teilen bei 100° getrocknetem Borax und mit 3 Teilen bei 100° getrocknetem Seignettesalz. Das Pulvergemisch ist in einer gut verschlossenen braunen Glasflasche haltbar.

BLACH [Gesdh.ing. **52**, H. 3 (1929)] empfiehlt für diese Zwecke als Farbstoff Phenosafranin und als Reduktionsmittel Ferroammoniumsulfat.

Prüfung auf Blei.

Die Prüfung eines Leitungswassers, das in Bleiröhren gestanden hat, auf seinen etwaigen Bleigehalt ist bei der großen Giftigkeit dieses Metalles von besonderer hygienischer Bedeutung, da nicht selten Wässer bleiauflösende Eigenschaften haben. Vgl. Abschnitt „Angreifende Wässer“ und meinen Aufsatz in der Zeitschrift Das Wasser **1920**, Nr 13.

Nachweis von Blei im Wasser. Um bei bestehenden Wasserversorgungsanlagen auf einfache Weise schnell festzustellen, ob das in den Röhren gestandene Wasser Blei in gesundheitlich bedenklicher Menge gelöst hat, verfährt man an Ort und Stelle zweckmäßig wie folgt:

¹ NOLL, H.: Z. angew. Chem. **1917**, 105.

² ALSTERBERG: Biochem. Z. **159**, 36 (1925); **170**, 30 (1926).

³ WINKLER, L. W.: Z. anal. Chem. **1914**, 672.

Zur Prüfung verwendet man solches Wasser, das längere Zeit — etwa 6—24 Stunden — in der Bleileitung gestanden hat. Von diesem Wasser werden 300 ccm in einem etwa 20 cm hohen, auf weißer Unterlage stehenden, farblosen, zylindrischen Glase mit 3—4 ccm chemisch reiner, konzentrierter Essigsäure angesäuert und hierauf nach dem Mischen mit 3—4 Tropfen einer 10proz. Lösung von chemisch reinem Natriumsulfid¹ ($\text{Na}_2\text{S} + 9\text{H}_2\text{O}$) versetzt. Das Gemisch muß sauer — gegen Lackmuspapier — reagieren, da in neutraler oder alkalischer Lösung auch Eisen fällt.

Enthält das betreffende Wasser über 0,3 mg Blei (Pb) in 1 l, so wird die Flüssigkeit durch Bildung von Schwefelblei gelbbraunlich gefärbt. Die Färbung wird bei höherem Bleigehalt naturgemäß stärker, dunkel- bis schwarzbraun, unter Bildung von Trübungen und Niederschlägen. Man hat auf diese Weise sogleich einen ungefähren Anhaltspunkt, ob das Wasser viel oder wenig Blei² enthält. Die Reaktion tritt fast sogleich ein. Die etwaige weißliche Trübung der Flüssigkeit, die nach einigen Minuten entstehen kann, rührt von fein verteiltem Schwefel her, der sich durch Oxydation des Schwefelwasserstoffs an der Luft allmählich bildet.

Über die Bestimmung von Blei im Wasser vgl. die bekannten Handbücher über Wasseruntersuchungen. Für die Praxis genügt meist die einfache kolorimetrische Bestimmung nach L. W. WINKLER³.

Soll an eingesandten Wasserproben eine quantitative Bleibestimmung vorgenommen werden, so sei hier noch auf die Beobachtungen von K. SCHERINGA⁴ und L. W. WINKLER verwiesen, die folgendes fanden: Wird bleihaltiges Wasser in Glasflaschen auch nur kurze Zeit aufbewahrt, so können beträchtliche Mengen Blei an das Glas abgegeben werden. Bei der Untersuchung von Trinkwasser muß hierauf Rücksicht genommen werden. Zur Vermeidung dieser Verluste säuert man das zu untersuchende Wasser zweckmäßigerweise sofort nach der Entnahme mit Essigsäure schwach an (Prüfung mit Lackmuspapier).

Die Ergebnisse der chemischen Bleiuntersuchung werden ebenfalls häufig in verschiedener Weise ausgedrückt, wie: Bleioxyd, Bleisulfid, Bleiperoxyd, Bleisulfat, Bleichromat usw. Ich würde der Einheitlichkeit halber wie bei Eisen und Mangan empfehlen, Blei nur als Pb anzugeben.

Über die Verhältniszahlen obiger Verbindungen unterrichtet die nachstehende

¹ Über die Herstellung der Natriumsulfidlösung s. Abschnitt Eisen.

² Vgl. auch O. WEIGEL: Z. physik. Chem. **58**, 293 (1907) — Wasser u. Abwasser **14**, H. 7, 213 (1920).

³ WINKLER, L. W.: Über den Nachweis und die kolorimetrische Bestimmung des Bleies, Kupfers und Zinks im Leitungswasser. Z. angew. Chem. **26**, Nr 5, 38 (1913) — Z. anal. Chem. **64**, 325 (1924); **67**, 97 (1925).

⁴ SCHERINGA, K.: Blei im Trinkwasser. Wasser u. Abwasser **1**, 438 (1909); ferner P. SCHÜTZ: Pharm. Ztg **74**, Nr 71, 1127 (1929).

Umrechnungstabelle.

1 Teil PbO	= 0,93	Teile Pb
1 „ PbS	= 0,87	„ „
1 „ PbO ₂	= 0,87	„ „
1 „ PbSO ₄	= 0,68	„ „
1 „ PbCrO ₄	= 0,64	„ „
1 „ Pb	= 1,08	„ PbO.

Biologische Untersuchung des Wassers¹.

Für eine abschließende Beurteilung von Wasser, besonders wenn es sich um Oberflächenwasser handelt, sind biologische Untersuchungen nicht zu umgehen; namentlich bei der Frage einer etwaigen Verschmutzung von Flüssen, Seen usw. sind sie von ausschlaggebender Bedeutung. Man vergleiche auf diesem Gebiete die Arbeiten von:

BEGER, H. u. E.: *Biologie der Trink- und Brauchwasseranlagen*. Jena 1928.
 BREHM, V.: *Einführung in die Limnologie*. Berlin 1930.
 HAGER-TOBLER: *Das Mikroskop und seine Anwendung*. 13. Aufl. Berlin 1925.

HELFER, H.: *Geschichte der biologischen Wasseranalyse*. Arch. f. Hydrobiol. u. Planktonk. **11** (1916).

— *Das Saprobiensystem*. Kl. Mitt. Landesanst. **1931**, H. 2.

HENTSCHEL, E.: *Grundzüge der Hydrobiologie*. Jena 1923.

KOLBE, R. W.: *Das Prüflot*. Arch. f. Hydrobiol. **21**, Nr 1 (1930).

KOLKWITZ, R.: *Literaturzusammenstellung in den Kl. Mitt. Landesanst.* **3**, Nr 1/3, 66 (1927).

— *Pflanzenphysiologie. Versuche und Beobachtungen an höheren und niederen Pflanzen (einschließlich Bakteriologie und Hydrobiologie mit Planktonkunde)*. Mit 11 farbigen und schwarzen Tafeln und zahlreichen Textfiguren. 2. Aufl. Jena 1922.

STEINER, G.: *Untersuchungsverfahren und Hilfsmittel zur Erforschung der Lebewelt der Gewässer*. Stuttgart 1919.

THLENEMANN, A.: *Das Leben im Süßwasser*. Breslau 1926.

WILHELMI, J.: *Kompendium der biologischen Beurteilung des Wassers*. Jena 1915 — *Die Schwebestoffe des Wassers*. Internat. Z. Wasserversorg. **1916**, H. 12, 91.

Die sichere Feststellung des Verschmutzungsgrades von Wässern ist nicht selten eine der schwierigsten Aufgaben, die oft nur durch eingehende örtliche Besichtigung, verbunden mit der Untersuchung richtig (an geeigneten Stellen mit sachgemäßen Apparaten)² entnommener Proben, gelöst werden kann.

Die Beurteilung des Zustandes der zu untersuchenden Gewässer geschieht nach den darin vorhandenen Lebewesen, die nach R. KOLK-

¹ Dieser Abschnitt ist von dem Abteilungsdirektor der Preuß. Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, Prof. Dr. R. KOLKWITZ, durchgesehen, wofür ich ihm zu Dank verpflichtet bin.

² Vgl. u. a. R. KOLKWITZ: *Entnahme und Beobachtungsinstrumente für biologische Wasseruntersuchungen*. (Mit 22 Textabbildungen.) Mitt. Versuchsanst. Wasserversorg. **1907**, H. 9 — *Pflanzenphysiologie*. 2. Aufl., Tafel X. Jena 1922.

WITZ und M. MARSSON in 3 Gruppen geteilt werden: in Poly-, Meso- und Oligo-Saprobien, je nachdem sie an deutlich, mittelstark oder schwach, oft kaum verunreinigten Stellen vorkommen. Die in diesen 3 Gruppen nicht unterzubringenden, überall vorkommenden Lebewesen bezeichnet man nach H. HELFER mit Pantosaprobien.

Zur Kenntnis über die biologischen Gerätschaften sollen im nachstehenden einige derselben kurz beschrieben werden und zwar:

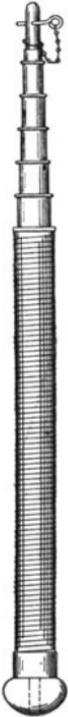


Abb. 29. Der Ausziehstock.

Ausziehstock,
Planktonnetz und Kupfersieb Nr. 260,
Pfahlkratzer,
Dredsche und Schlammheber,
Planktonkammer,
Planktonlupe,
Einschlaglupe,
Exkursionsmikroskop.

Für eingehendere Forschung auf diesem Gebiete sei auf die genannte Arbeit von KOLKWITZ (1907) verwiesen. In der Preußischen Landesanstalt für Fischerei in Berlin-Friedrichshagen werden noch einige besondere biologische Geräte benutzt. Nähere Auskunft hierüber ist auf Anfrage zu erhalten.

1. Der Ausziehstock (Abb. 29) hat bei vollem Auszug für praktische Zwecke am besten eine Länge von 1,5–2 m. Der Stock besteht aus 6 Gliedern, deren äußerstes etwa 30 cm lang ist. Alle seine Metallteile sind aus Messing gefertigt. Die Spitze hat einen Durchmesser von 8 mm, eine Länge von 30 mm und für den mittels Messingkette befestigten Stift eine Lochweite von 4 mm. Das Loch wird vorteilhaft in der Mitte der Spitze angebracht. Zur Verhütung des Erstarrens der Hand durch die Berührung mit dem Metall im Winter ist der Stock mit gefirnister Schnur umgeben. Die einzelnen

Auszüge lassen sich ohne Anwendung von Öl leicht ineinanderschieben. Zur Reinigung verwendet man Alkohol. An der Spitze des Ausziehstockes können eine Reihe kleinerer biologischer Apparate befestigt werden. Der abgebildete Stock wiegt 450 g. Er läßt sich für den Versand bequem in einer Handtasche oder einem Kasten verpacken. Bei den vielen Probeentnahmen durch die Landesanstalt hat er sich durchweg gut bewährt.

2. Das Planktonnetz kleinsten Umfanges (Abb. 30) mit Vorrichtung zur Befestigung am Ausziehstock besteht im wesentlichen aus einem etwa 35 cm langen Seidenbeutel, der an seinem unteren



Abb. 30. Das Planktonnetz.

Ende einen mit verschließbarem Ausflußrohr versehenen Metallbecher trägt. Die Maschenweite des Seidenstoffes (Müllergaze Nr. 20) beträgt etwa 0,05 mm; dieser feinste Seidenstoff ist also noch verhältnismäßig grobmaschig. Das Öffnen und Schließen des Becherchens kann durch Metallhahn oder Quetschhahn geschehen. Soll das Netz geworfen oder hinter dem Boot hergezogen werden, so wird es mittels des Ringes, der die 3 Aufhängeschnüre vereinigt, mit einer gewachsenen Schnur verbunden; soll es dagegen am Ausziehstock befestigt werden, so wird dazu die Aufsteckhülse verwendet. Um

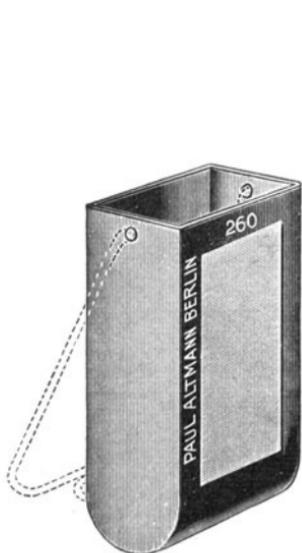


Abb. 31. Das Planktonsieb.

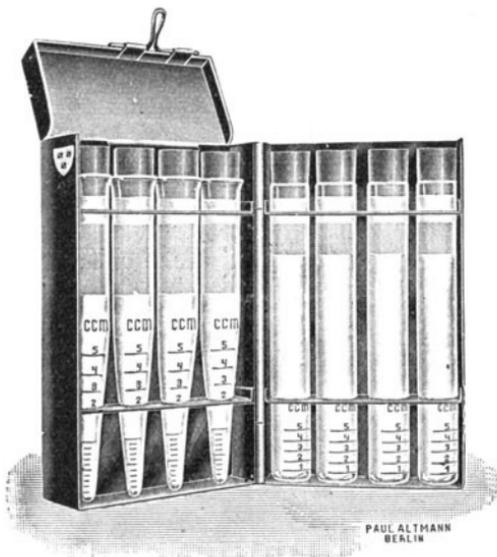


Abb. 32. Klappgestell aus Messing mit Normalplanktongläsern nach KOLKWITZ.

Rückstände einzusammeln, die die Fasern vom Netzstoff enthalten oder die den Ablaßschlauch des Netzes verstopfen würden, verwendet man das Kupfersieb Nr. 260 (Abb. 31). Seine Reinigung geschieht am leichtesten durch Abwaschen mittels kleiner Stückchen Natronlauge. Bei Ausführung quantitativer Fänge schöpft man am besten das Wasser mit einem (Aluminium-)Litermaß und ermittelt sehr einfach die Rückstandsmenge aus 50 l durch Absetzenlassen in graduierten Röhren (sog. Planktongläsern) nach Zufügen von etwa 1 cem käuflichen Formalins. Hierzu eignet sich besonders das Klappgestell aus Messing, verschließbar, zur Aufnahme von 8 Planktongläsern nach KOLKWITZ (Abb. 32). Seine Innenflächen sind weiß lackiert zur besseren Durchmusterung des Planktons. Vgl. obenstehende Abbildung.

Über die Menge der absiebbaren Schwebestoffe möge die folgende Zusammenstellung nach R. KOLKWITZ¹ Aufschluß geben:

Art des Wassers	In 50 l Wasser	Also berechnet auf 1 cbm	Verhältnis
Trinkwasser	höchstens 0,05 ccm	höchstens 1 ccm	1 : 1000000
Klare Seen	etwa 0,1 ccm	etwa 2 ccm	1 : 500000
Flüsse	„ 1,0 „	„ 20 „	1 : 50000
„ bis	„ 4,0 „	„ 80 „	1 : 12000

Diese Absiebmethode ist allgemein gültig, also auch auf Abwässer anwendbar.

3. Der Pfahlkratzer (Abb. 33) wird in erster Linie zum Abkratzen von bewachsenen Pfählen, Bohlwerken usw. gebraucht, ferner zum Herausfangen treibender Flocken, zum Heranziehen von Krautmassen, zum Heraufholen von Uferschlamm, kleinen Steinchen u. dgl. Größere



Abb. 33. Der Pfahlkratzer.

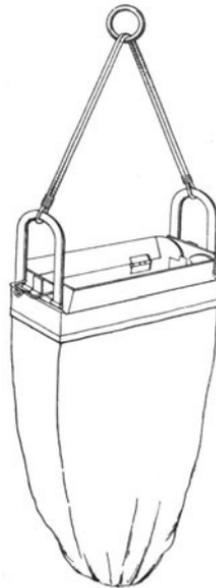


Abb. 34. Die zusammenklappbare Dredsche.

Pfahlkratzer mit festem Stiel werden nach P. SCHIEMENZ mit bestem Erfolg zur Untersuchung des Ufergebietes auf Fischnahrung angewendet.

4. Die zusammenklappbare Dredsche (Abb. 34) ist viereckig, sie besitzt umlegbare Schneiden und Gleitbügel, wodurch die ganze Vorrichtung auf Reisen möglichst handlich ist. Die Dredsche dient zur Aufnahme von Grundproben wie Steinen, Schlamm, Schnecken usw. Behufs Anwendung wird sie an einer langen, gewachsenen, starken Leine von 5–8 mm Durchmesser befestigt und am Boden des zu untersuchenden Gewässers langsam hingezogen.

¹ KOLKWITZ, R.: J. Gasbel. u. Wasserversorg. 1914, Nr 29. — BEGER, H.: Gas- u. Wasserfach 73, H. 19 (1930).

Gewicht 2,6 kg. Kleinere Schlammengen entnimmt man mittels des Schlammhebers.

5. Die Planktonkammer (Abb. 35) faßt einen Raum von genau 1 cm und dient zur direkten Entnahme einer kleinen, aber abgemessenen Wassermenge. Ist die Kammer gefüllt, so hält die Deckplatte durch Adhäsion von selbst fest, wodurch leichtes Beobachten ermöglicht ist. Man kann die Kammer statt mit frischen Schöpfproben auch mit den Netz- oder Siebfängen füllen. Zum Schutz der Kammer empfiehlt sich das Einschieben in eine locker übergepaßte Fassung von der in der Abbildung wiedergegebenen Form.

6. Die Planktonlupe (Abb. 36) ist eine 40fach vergrößernde Anastigmatlupe (Firma Carl Zeiss, Jena). Sie hat den Zweck, auf Ausflügen ein schwach vergrößerndes Mikroskop zu ersetzen, und

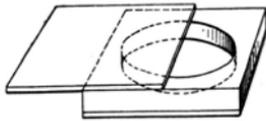
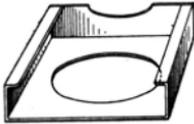


Abb. 35. Die Planktonkammer.

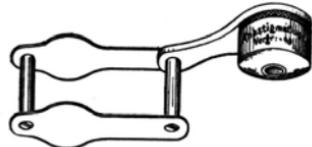


Abb. 36. Die Planktonlupe



Abb. 37. Die aplanatische Einschlaglupe.

dient besonders im Verein mit der Planktonkammer dazu, die Planktonlebewesen möglichst an Ort und Stelle zu erkennen. Für den gleichen Zweck sind auch billigere Aplanatlupen im Handel.

7. Die aplanatische Einschlaglupe (Abb. 37) vergrößert 14mal; sie dient zur Durchmusterung mancher Proben an Ort und Stelle, bei der ein größeres Gesichtsfeld wünschenswert und eine geringere Vergrößerung ausreichend ist.

8. Planktoskop nach KOLKWITZ. Es besteht aus einem Gestell mit 14fach vergrößernder Aplanalupe, einer Planktonkammer und einem Schattenwerfer zur Betrachtung im durchfallenden Licht, im Halbschatten und bei Dunkelfeldbeleuchtung. Das Planktoskop kann zur Vorführung an einem Halter herumgereicht werden. Vgl. nachstehende Abb. 38.

9. Das Reisemikroskop (Abb. 39) nach R. KOLKWITZ, über das auch in der Pharm. Ztg 1908, Nr 51, von mir näher berichtet wurde, ist eine mit normalen Objektiven ausgestattete Vorrichtung von besonderer Leichtigkeit — Aluminium-Nickel-Legierung des Fußes und der Säule — und geringem Umfang bei völliger Festigkeit und symmetrischem Bau. Die Vergrößerungen betragen 100

und 400. Die Schalenskulptur von *Pleurosigma angulatum* wird aufgelöst. Zur Befestigung dieses Mikroskopes dient eine Klammer, die leicht an jedem Tisch usw. angebracht werden kann, wodurch das Instrument eine sehr große Standfestigkeit erlangt, die zumal auf schwankendem Dampfer recht wertvoll ist. Das Gewicht beträgt 600 g. Das Mikroskop ist von der Firma Otto Himmler, Berlin N 24, Oranienburger Str. 64, gefertigt. Es kann leicht auf Reisen mitgenommen werden und hat sich allgemein gut bewährt¹.

Bei Untersuchung von Brunnen², besonders von Schachtbrunnen, die erfahrungsgemäß meist ziemlich viele ungelöste Bestandteile enthalten, ferner von Absitzbecken, Filtern usw., ist es zweckmäßig, 1 bis mehrere Liter Wasser durch das Netz aus Seidengaze Nr. 20 oder Kupfersieb Nr. 260

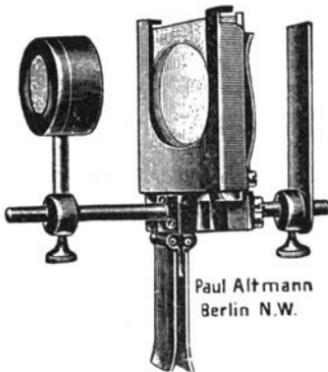


Abb. 38. Neues Planktoskop nach KOLKWITZ.

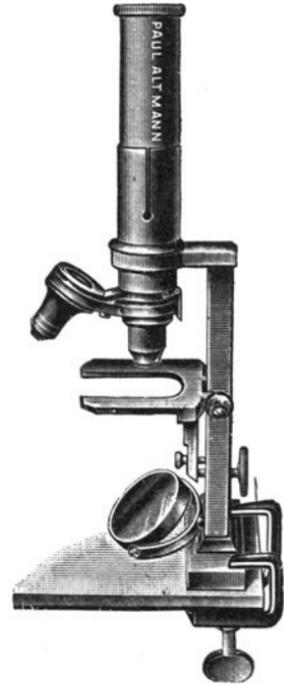


Abb. 39. Das Reisemikroskop.

abzufiltrieren und die zurückgehaltenen Sink- und Schwebestoffe mit etwa 50 ccm Wasser in eine Flasche zu füllen und lebend zu untersuchen. Durch das Zufügen von Wasser soll bezweckt werden, daß die Lebewesen beim Versand nicht absterben. Dabei werden sich wichtige Anhaltspunkte für die hygienische Beurteilung eines Wassers ergeben, und zwar teils aus dem Vorhandensein, teils aus dem Fehlen bestimmter Lebewesen und Beimengungen. Für diese Art der Unter-

¹ Die beschriebenen Apparate sind zu beziehen durch die Firma Paul Altmann, Berlin NW 6, Luisenstr. 47.

² KOLKWITZ, R.: Die Biologie der Sickerwasserhöhlen, Quellen und Brunnen. J. Gasbel. u. Wasserversorg. 1907, Nr 37. — Über das gelegentliche Vorkommen von Abwasserpilzen, z. B. *Sphaerotilus*, im Trinkwasser vgl. KOLKWITZ: Pflanzenphysiologie. 2. Aufl. Jena 1922 u. BEGER, (a. a. O.).

suchung haben sich auch Plankton-Membranfilter nach KOLKWITZ recht bewährt.

Alle für eine botanische, zoologische und auch fischereiliche Wasseruntersuchung notwendigen Geräte sind in zweckmäßiger Weise in dem Untersuchungskasten für Hydrobiologen von H. HELFER zusammengestellt (Lieferant Paul Altmann, Berlin).

Prüfung auf Mangan.

Durch das plötzliche Auftreten großer Mengen von Mangan im Breslauer Leitungswasser hat auch dieses Element besonders für Zentralwasserversorgungen eine erhöhte Bedeutung gewonnen. Über die Ursachen der Breslauer Grundwasserverschlechterung vgl. u. a. die Veröffentlichungen von

BEYSCHLAG, F., u. R. MICHAEL: Über die Grundwasserverhältnisse der Stadt Breslau. Z. prakt. Geol. **15**, 153—164 (1907).

DEBUSMANN: Die Ursachen der Wasserkalamität in Breslau. J. Gasbel. u. Wasserversorg. **51**, 963, 990 (1908).

LÜHRIG, H.: Über die Ursachen der Breslauer Grundwasserverschlechterung und die Mittel zu ihrer Behebung. Z. Unters. Nahrungsmitt. usw. **13**, 441; **14**, 40 (1907); ferner Gesdh.ing. **1908**, 629, 645.

Magistrat Breslau: Ergebnisse der Untersuchungen über die Ursachen der Grundwasserverschlechterungen in Breslau. Tl. I—III 1907—1913.

Das Mangan ist ein sehr häufiger Begleiter des Eisens, mit dem es auch in chemischer Hinsicht viel Ähnlichkeit hat. Es ist ein weitverbreitetes Element. Man findet Mangan viel in oberflächlichen alluvialen Schichten.

Eine Reihe von Mineralwässern enthalten Manganverbindungen gelöst, z. B. die von Baden-Baden, Bilin, Eger, Fachingen, Gieshübel, Homburg, Kreuznach, Marienbad, St. Moritz, Pyrmont, Salzbrunn, Tarasp, Wildungen usw.

Geringe Mengen von Mangan enthalten außer in Breslau noch die Trinkwässer verschiedener Orte, besonders im Odertal, wie Glogau, Neiße, Stettin; ferner z. B. Berlin, Erlangen, Dresden, Björnstorp in Schweden usw.

In stark eisenhaltigen Wässern findet man sehr häufig Mangan. In den meisten Fällen ist jedoch die Manganmenge nur gering, oft nicht mehr als 0,3 mg Mn im Liter.

In technischer Beziehung hat das Vorkommen von Mangan in einem Wasser insofern große Bedeutung, als seine Verbindungen wie die des Eisens die Volumenvermehrung von Bakterien im Wasser fördern. Gewisse Crenothrixformen scheinen in manganhaltigem Wasser besonders gern zu wuchern. Ebenso wie die beim Eisen genannten Eisenbakterien Eisenverbindungen einlagern, können auch Manganverbindungen gespeichert werden, wodurch die Leitungsröhren verstopft werden können¹, und zwar häufig in noch höherem Grade, als es beim Eisen der Fall ist.

¹ VOLLMAR (Dresden): J. Gasbel. u. Wasserversorg. **1914**, Nr. 43. — GRÜNHUT: Trinkwasser und Tafelwasser. Leipzig 1920.

B. PROSKAUER war einer der ersten, der auf das Vorkommen von Mangan im Trinkwasser sowie auf die hiermit verbundenen Übelstände hinwies. Schon 1891 beobachtete PROSKAUER Grundwässer, die größere Mengen von Manganoxydulverbindungen gelöst enthielten, und welche in Leitungen gleiche Mißstände wie Eisenoxydulverbindungen hervorriefen.

Bezüglich der gesundheitlichen Bedeutung des Mangans im Wasser heißt es in dem bereits mehrfach erwähnten gemeinsamen Erlaß der Minister der geistlichen, Unterrichts- und Medizinal-Angelegenheiten sowie des Innern vom 23. April 1907, betr. Leitsätze für die Beschaffung hygienisch einwandfreien Wassers zu Nr. 7 der „Erläuterungen“: „Das Mangan läßt sich weniger leicht ausfällen. Das nicht ausfallende Mangan ist aber gesundheitlich indifferent.“ Nach C. FLÜGGE¹ und K. B. LEHMANN² liegt eine gesundheitsschädliche Wirkung des manganhaltigen Wassers nicht vor.

Mangan steht dem Eisen nach H. v. TAPPEINER pharmakologisch sehr nahe. Es ist in geringen Mengen in den Zellen des Pflanzen- und Tierreiches weitverbreitet.

Für technische Betriebe³ wie Wäschereien, Bleichereien, Färbereien, Papier-, Stärkefabriken usw. ist manganhaltiges Wasser ebensogut ungeeignet wie eisenhaltiges. Nach H. LÜHRIG und W. BECKER⁴ machen sich schon sehr geringe Mangangehalte in 1 l Wasser bei der Wäsche höchst unangenehm bemerkbar. Bereits 0,5 mg Mangan in 1 l erzeugen auf Wäsche eine sichtbare Dunkelfärbung. Bei Chlorkalkzusatz wird die Färbung noch verstärkt. Der viel verwendete Mineralstoff Manganbraunbister = Mn_3O_4 wird ja durch Behandeln von Mangankarbonat mit Chlorkalklösung erhalten.

Geschmacklich⁵ machen sich Manganverbindungen im Wasser meist von 0,5 mg Mn im Liter an bemerkbar. Ähnlich dem Eisen stört Mangan im Wasser auch bei der Kaffee- und Teebereitung.

Für Zentralversorgungsanlagen sollte der Mangangehalt eines Wassers zur Vermeidung von irgendwelchen Störungen im Betriebe 0,1 mg Mn in einem Liter nicht übersteigen. AUG. GÄRTNER, Jena, verlangt sogar 0,05 mg Mn (Die Hygiene des Wassers, a. a. O. S. 88).

¹ Grundriß der Hygiene. 10. Aufl., S. 96. Berlin 1927. Mangan wird übrigens in der Heilkunde gemeinsam mit Eisen vielfach innerlich gegen Bleichsucht angewendet. — BOKORNY, TH.: Über die Ungiftigkeit des Mangans. Chem.-Ztg **1914**, 1290.

² LEHMANN, K. B.: Sonderkatalog über die chemische Industrie und die Gesundheit, S. 32. Dresden: Verlag der Internat. Hygiene-Ausstellung 1911.

³ KLUT: Gas- u. Wasserfach **67**, H. 2, 3 u. 6 (1924).

⁴ Chem.-Ztg **1908**, 532.

⁵ Vgl. auch A. GÄRTNER: Die Hygiene des Wassers, S. 63. Braunschweig 1915.

Über geeignete Verfahren zur Entmanganung von Wasser sei auf die nachstehende Literatur verwiesen (vgl. auch Abschnitt Eisen).

- GANS, R.: Die Mangengefahr bei der Benutzung von Grundwasser zur Trinkwasserversorgung und deren Beseitigung. Die chemische Industrie **1910**, 48.
- GRÜNHUT, L.: Trinkwasser und Tafelwasser, S. 428. Leipzig 1920.
- KLUT, H.: Wasserversorgung der Stadt Neiße. Mitt. Landesanst. Wasserhyg. Berl.-Dahlem **1916**, H. 21.
- KOLB, A.: Über Permutit, dessen Anwendung und die mit ihm gemachten Erfahrungen. Sozial-Technik **14**, H. 7 (1915).
- OLSZEWSKI, W.: Chemische Technologie des Wassers. Sammlung Göschen. 1925.
- SCHMEITZNER, R.: Über Entmanganung von Grundwasser. Techn. Gemeindebl. **15**, Nr 22 (1913).
- SCHMIDT, K.: Die neue Schnellfilteranlage der städtischen Wasserwerke Halle a. d. S. J. Gasbel. u. Wasserversorg. **57**, Nr 34 (1914).
- THIESING, H.: Versuche über die Entmanganung von Grundwasser. Mitt. Prüfungsanst. Wasserversorg. Berl. **1912**, H. 16.
- TILLMANS, J.: Über die Entmanganung von Trinkwasser. J. Gasbel. u. Wasserversorg. **1914**, Nr 29 — Gas- u. Wasserfach **70**, H. 2 u. 3 (1927). — u. O. HEUBLEIN: Versuche zur Theorie der Entmanganung von Grundwasser. Z. Unters. Nahrungsmitt. usw. **27**, H. 1—3 (1914).
- TÖBBEN, H.: Über die besten Verfahren der Reinigung des Grundwassers von Eisen und Mangan. Gesdh.ing. **1907**, Nr 46 u. 47.
- VOLLMAR: Die Entmanganung des Grundwassers im Elbtale und die für Dresden ausgeführten Anlagen. J. Gasbel. u. Wasserversorg. **57**, Nr 43 u. 44 (1914).

Zum Nachweise von Mangan im Wasser sind für die Praxis die drei nachstehenden Methoden zu empfehlen:

Prüfung nach H. MARSHALL¹. Etwa 50 ccm des zu prüfenden Wassers werden mit 8—10 Tropfen reiner Salpetersäure von 25% angesäuert und darauf vorsichtig mit so viel einer 5proz. Silbernitratlösung versetzt, bis alle Chloride gefällt sind und ein geringer Überschuß von Silbernitrat im Wasser vorhanden ist. Alsdann setzt man 5 ccm einer 6proz. Ammoniumpersulfatlösung hinzu und erhält nun die Flüssigkeit — ohne von dem Chlorsilber abzufiltrieren² — eine Viertelstunde im gelinden Kochen. Dabei tritt bei Anwesenheit von Manganverbindungen im Wasser Rosa- bis Rotfärbung je nach dem vorhandenen Mn-Gehalt auf. Bei hohem Mn-Gehalt kann sich ein Teil desselben auch als braunes Manganperhydroxyd unlöslich abscheiden. Bisweilen zeigt sich anfangs und während des Kochens eine wieder verschwindende Braunfärbung der Flüssigkeit, die mit der eigentlichen Färbung der entstehenden

¹ MARSHALL, H.: Chem. News. **83**, 76 (1904) — Z. angew. Chem. **1901**, 54; ferner H. E. WALTERS: Chem. News. **84**, 239 (1904). — SCHOWALTER, E.: Studien zur Kenntnis des Verlaufs der Marshallschen Manganreaktion. Z. Unters. Nahrungsmitt. usw. **27**, 553—562 (1914).

² LÜHRIG, H., u. W. BECKER: Pharm. Zentralhalle **48**, 137 (1907) — Chem.-Ztg **1914**, 781.

Übermangansäure nicht verwechselt werden darf. Die Braunfärbung tritt dann auf, wenn versehentlich zuviel Salpetersäure oder zuviel Silbernitrat zugesetzt wurde; man führt sie darauf zurück, daß Silberperoxyd in Salpetersäure mit brauner Farbe¹ löslich ist.

Empfindlichkeitsgrenze der MARSHALLSchen Manganreaktion 0,1 bis 0,05 mg Mn in 1 l.

Die Methode von MARSHALL ist für die quantitative Bestimmung des Mangans von LÜHRIG (Chem.-Ztg 1914, 781) wie folgt ausgearbeitet worden: 100 ccm Wasser werden in einem Erlenmeyerkolben mit 3 ccm konzentrierter Salpetersäure 2–3 Minuten gekocht, dann mit so viel Silbernitratlösung versetzt, wie zur Fällung der Chloride ausreicht, und noch etwa 0,5 ccm Silbernitratlösung im Überschuß zugegeben. Nach Zusatz von 10 ccm 10proz. Ammoniumpersulfatlösung wird bis zum Klarwerden der Lösung gekocht. Bei Vorhandensein von Mangan tritt dabei gleichzeitig Violettfärbung auf. Der Kolben wird dann durch Einstellen in kaltes Wasser abgekühlt und der Manganengehalt darauf kolorimetrisch bestimmt unter Benutzung einer $\frac{1}{100}$ -N.-Kaliumpermanganatlösung.

Prüfung nach J. TILLMANS und H. MILDNER². 10 ccm des zu prüfenden Wassers werden in einem durch Glasstopfen verschließbaren Mischzylinder von 25 ccm Inhalt mit einer geringen Menge (etwa 0,1 g) kristallisierten, festen Kaliumperjodats kräftig während einer Minute durchgeschüttelt. Nach dem Ansäuern der Reaktionsflüssigkeit mit 3 Tropfen (nicht mehr) Eisessig gießt man langsam einige Kubikzentimeter einer frisch bereiteten Lösung Tetramethyldiamidodiphenylmethan oder kurz von Tetramethylbase³ in Chloroform zu und mischt gut durch. Die Gegenwart von Mangan läßt sich an der sofort auftretenden Blaufärbung der wässrigen, über dem Chloroform stehenden Flüssigkeit erkennen.

Wegen der Zersetzbarkeit der Chloroformlösung muß die Lösung der Tetramethylbase möglichst frisch bereitet werden. Die Herstellung dieser Lösung macht keine besonderen Schwierigkeiten, da die Base sich leicht in Chloroform löst. Man verwendet eine Lösung mit einem Gehalte von etwa 0,5%. Die bei der Reaktion auftretende Färbung muß deutlich blau sein. Beim Durchblicken von oben sich ergebende grüne bis graue Färbungen sind nicht als zuverlässig anzusehen.

Die Färbung verblaßt bald und schlägt in eine grünbraune Mißfarbe um. Besonders schnell tritt diese Erscheinung bei Gegenwart größerer Manganmengen auf.

Da ein höherer Eisengehalt diese Reaktion etwas beeinträchtigt, empfiehlt es sich, das Wasser vorher durch Behandeln mit Zink-

¹ GRÜNHUT, L.: Trinkwasser und Tafelwasser, S. 537. Leipzig 1920.

² TILLMANS, J., u. H. MILDNER: Mangan im Wasser, sein Nachweis und seine Bestimmung. J. Gasbel. u. Wasserversorg. 57, 496 (1914); ferner TILLMANS: Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser, S. 120. Halle a. d. S. 1915.

³ Vgl. auch A. TRILLAT: Chem.-Ztg 1903, 555.

oxyd zu enteisenen und dann erst im Filtrat die Mn-Prüfung vorzunehmen.

Empfindlichkeitsgrenze bei dieser Manganreaktion 0,05 mg Mn in 1 l.

Prüfung nach J. VOLHARD¹. Etwa 50 ccm des zu prüfenden Wassers werden mit 5 ccm reiner Salpetersäure (25%) in einem Kölbchen zum Kochen erhitzt. Man entfernt jetzt die Flamme und setzt zur Vermeidung eines durch Siedeverzug bedingten Herausspritzens der Flüssigkeit erst nach etwa 2 Minuten eine Messerspitze voll (etwa 0,5 g) chemisch reinen Bleisuperoxyds² unter Umschütteln hinzu und erhitzt noch weitere 2–5 Minuten zum Sieden. Man läßt nun absetzen und beobachtet die über dem Bodensatz stehende klare Flüssigkeit gegen einen weißen Hintergrund. Bei manganhaltigem Wasser sieht die Flüssigkeit durch die gebildete Übermangansäure je nach der vorhandenen Menge schwach bis deutlich violettrot gefärbt aus.

Empfindlichkeitsgrenze dieser Reaktion 0,1 mg Mn in 1 l.

Der Gehalt der Wasser an Chloriden³ ist bei diesem Verfahren in den weitaus meisten Fällen ohne störenden Einfluß. Nur bei sehr hohem Chlorgehalt — etwa von 300 mg Cl im Liter an — kann sich beim Kochen der Probe mit Salpetersäure Nitrosylmonochlorid, freies Chlor und salpetrige Säure entwickeln, welche die Manganreaktion beeinflussen.

In solchen Fällen kann jedoch durch längeres Kochen vor Zusatz des Bleisuperoxyds die Salzsäure als Chlor völlig ausgetrieben und darauf die Reaktion in der oben angegebenen Weise ausgeführt werden. Noch besser ist es, die Wasserprobe mit Schwefelsäure abzurauchen und den Rückstand alsdann auf Mn in obiger Weise zu prüfen.

Der Nachweis sowie die Bestimmung von Mangan kann natürlich jederzeit später im Laboratorium an eingesandten Proben vorgenommen werden. Unter Umständen kann es jedoch nach Vorstehendem von großem Wert sein, sogleich zu wissen, ob ein für eine Zentral-Wasserversorgung bestimmtes Wasser manganhaltig ist oder nicht — vgl. auch Abschnitt Eisen. Bei Gegenwart von Mangan wären im Anschluß an die bei der Entnahme gemachten Ermittlungen quantitative Bestimmungen im Laboratorium erforderlich. Das Mangan wird mit Recht als ein unangenehmer Be-

¹ VOLHARD, J.: Ann. Chem. u. Pharm. **198**, 362 (1879); ferner P. A. MEERBURG: Chem. Zbl. **2**, 1466 (1905). — BUJARD-BAIER: Hilfsbuch für Nahrungsmittelchemiker. 4. Aufl., S. 460. Berlin 1920. — WASMUTH: Z. angew. Chem. **42**, 133 (1929).

² Vgl. auch A. CLASSEN: Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie **1**, 360. Braunschweig 1901. — SCHMIDT, E.: Ausführl. Lehrbuch d. pharm. Chemie. 6. Aufl., **1**, 1001. Braunschweig 1919.

³ KLUT, H.: Nachweis und Bestimmung von Mangan im Trinkwasser. Mitt. Prüfungsanst. Wasserversorg. Berl. **1909**, H. 12, 185 — Kl. Mitt. Landesanst. **1**, 168 (1925).

standteil¹ des Wassers angesehen, ganz besonders schon deshalb, weil seine Entfernung im allgemeinen schwieriger als die des Eisens ist.

Die Ergebnisse der chemischen Manganuntersuchung werden vielfach in verschiedener Weise ausgedrückt, wie: Manganoxydul, Mangankarbonat, Mangansulfat, Mangansulfid, Manganoxyduloxyd, Manganpyrophosphat usw. Der Einheitlichkeit halber wäre zu empfehlen, Mangan nur als Mn anzugeben.

Über die Verhältniszahlen obiger Verbindungen unterrichtet die nachstehende

Umrechnungstabelle.

1 Teil MnO = 0,77 Teile Mn 1 „ MnCO ₃ = 0,48 „ „ 1 „ MnSO ₄ = 0,36 „ „ 1 „ MnS = 0,63 „ „		1 Teil Mn ₃ O ₄ = 72 Teile Mn 1 „ Mn ₂ P ₂ O ₇ = 0,39 „ „ 1 „ Mn = 1,29 „ MnO
--	--	--

Bestimmung der Chloride.

Bei der Erschließung neuer Wasserbezugsquellen ist es besonders für den Hydrologen häufig von großem praktischen Wert², schnell und zuverlässig über die Menge der Chloride eines Wassers und somit auch über seinen Salzgehalt unterrichtet zu sein. Der Gehalt an Chloriden spielt eine wichtige Rolle bei der Beurteilung der Beeinflussung von Grundwässern³ durch Flußwässer und Abwässer, die z. B. Endlaugen aus Kaliwerken oder sonstige salzhaltige Abgänge aufweisen wie die Saale beim Beesener Wasserwerk der Stadt Halle a. d. S.

Die meisten Trinkwässer weisen einen Gehalt an Chloriden bis zu 30 mg Cl im Liter auf. Verunreinigte Wässer haben fast immer einen hohen bis sehr hohen Chloridgehalt — über 50—1000 mg Cl im Liter und noch mehr. Umgekehrt darf man aber nicht ohne weiteres jedes Wasser mit großen Chloridmengen als verunreinigt ansehen. Man kennt eine Reihe hygienisch durchaus einwandfreier Trinkwässer mit viel Chloriden⁴, deren Menge durch geologische Verhältnisse bedingt ist, z. B. in der Nähe des Meeres und in Gegenden, wo Kochsalz aus der Tiefe in die wasserführenden Bodenschichten eindringt. Nachstehend seien einige Orte mit hohem und sehr hohem Gehalt des Trinkwassers an Chloriden genannt. (Die Zahlen bedeuten Milligramm Cl im Liter.) Bonn über 70; Salzwedel über 80; Potsdam über 100; Insterburg 110; Cranz über 125; Cöpe-

¹ Vgl. auch O. MATERNE: Manganhaltige Ablagerungen in den Röhren der Wasserleitung von Verviers. Bull. Soc. Chim. Belg. **18**, 365—367 (1904). — WEYRAUCH, R.: Wasserversorgung der Ortschaften. 3. Aufl., S. 20. Berlin u. Leipzig 1921.

² PRINZ, E.: Handbuch der Hydrologie, S. 255. Berlin 1919.

³ WEYRAUCH, R.: Die Wasserversorgung der Städte. 2. Aufl., **1**, 470. Leipzig 1914; ferner C. REICHLE u. H. KLUT: Mitt. Landesanst. Wasserhyg. Berl.-Dahlem **1921**, H. 26, 188, H. 27, 227.

⁴ GÄRTNER, A.: Die Hygiene des Wassers, S. 162. Braunschweig 1915. — SPITTA, O.: Grundriß der Hygiene, S. 270. Berlin 1920.

nick über 150; Wehlau 160; Norderney über 175; Merseburg über 200; Emden über 225; Charlottenburg, Wasserwerk Tiefwerder über 300; Schirwindt 483 und Calbe a. S. rund 700. Lediglich die genaue Kenntnis der örtlichen Verhältnisse kann Aufschluß darüber geben, ob ein hoher Gehalt eines Wassers an Chloriden¹ auf nachteilige äußere Beeinflussungen zurückzuführen ist oder nicht.

Ein hoher Gehalt eines Wassers an Chloriden — über 100 mg in 1 l Cl —, zumal bei Gegenwart von viel Magnesium und wenig Karbonaten (geringer Karbonathärte), hat metallangreifende Eigenschaften.

Über die Schmeckbarkeit der Chloride im Wasser vgl. den Abschnitt Geschmack.

Bestimmung der Chloride. Auf mehrfachen Wunsch, besonders aus Ingenieurkreisen, habe ich deshalb in dieser Auflage die verhältnismäßig leicht und einfach auszuführende Bestimmung der Chloride im Wasser aufgenommen. Am Orte der Entnahme der Wasserproben ist diese Bestimmung insofern nicht erforderlich, als jederzeit noch später im Laboratorium an eingesandten Proben einwandfrei der Chloridgehalt ermittelt werden kann. Eine vorherige Prüfung auf Anwesenheit von Chloriden kommt bei natürlichen Wässern praktisch nicht in Frage, da chloridfreie Wässer kaum vorkommen.

Zur Ausführung der Bestimmung der Chloride im Wasser an Ort und Stelle genügt für die Praxis fast allgemein das maßanalytische Verfahren von MOHR mit Silbernitrat und Kaliumchromat als Indikator mit der Abänderung von J. TILLMANS und L. W. WINKLER². Eine genaue Nachprüfung der Ergebnisse später im Laboratorium ist stets zu empfehlen. Notwendig ist diese Nachuntersuchung in erster Linie bei Wässern mit hohem Eisen- und Mangangehalt, ferner bei Wässern mit sehr viel oder sehr wenig Chloriden³. Deutlich bis stark alkalisch oder sauer reagierende Wässer müssen zuvor neutralisiert werden. Das MOHRsche Verfahren beruht darauf, daß durch Silbernitrat die in einem Wasser vorhandenen Chloride in weißes Silberchlorid verwandelt werden. Dieses Silberchlorid scheidet sich unlöslich aus dem Wasser in weißer, käsiger Form aus. Sind alle vorhandenen Chloride in das Silbersalz verwandelt, so bewirkt der geringste weitere Zusatz von Silbernitrat die Bildung von rotem Silberchromat. Eine auftretende rötliche Färbung zeigt demnach das Ende der Bestimmung an.

Zur Ausführung der Bestimmung sind erforderlich:

- a) eine weiße Porzellanschale von etwa 200 ccm Inhalt,
- b) eine braune Glashahnbürette von 25 ccm Inhalt,
- c) eine 1 ccm-Pipette,

¹ KÖNIG, J.: Chemie der Nahrungs- und Genußmittel sowie der Gebrauchsgegenstände. 5. Aufl., 2, 722, 746. Berlin 1920.

² TILLMANS, J.: Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser, S. 44. Halle a. d. S. 1915.

³ Vgl. bei H. KLUT: Die chemische Trinkwasseruntersuchung. Hyg. Rdsch. 1918, Nr 22, 770.

d) ein Glasstab,

e) eine Silbernitratlösung, von der jeder Kubikzentimeter 1 mg Cl anzeigt (4,791 g chemisch reines Silbernitrat werden in 1 l destillierten Wassers gelöst). Die Lösung ist auch käuflich zu beziehen; in einer braunen Glasstöpselflasche aufbewahrt, hält sie sich lange Zeit.

f) eine 10proz. Kaliumchromatlösung, die ebenfalls lange haltbar ist.

Die Bestimmung selbst führt man in folgender Weise aus: 100 ccm Wasser werden in der Porzellanschale mit 1 ccm der Kaliumchromatlösung versetzt. Dazu läßt man langsam aus der Bürette so lange von der Silbernitratlösung zufließen, bis die tiefgelbe Flüssigkeit nach dem Umrühren mit dem Glasstabe eben dunkler geworden ist, also ein Farbumschlag von Gelb in Hellbraun eingetreten ist, der mindestens 3 Minuten lang bestehen bleibt.

Den Gehalt eines Wassers an Chloriden gibt man in Milligramm Cl im Liter an.

Über Chloridbestimmung in stark salzhaltigen Wässern vgl. L. W. HAASE in den Kl. Mitt. Landesanst. 3, Nr 1/3 (1927).

Prüfung und Bestimmung der Härte.

Die Härte eines Wassers wird durch die in ihm enthaltenen Kalk- und Magnesiaverbindungen bedingt. Die Bi- und Monokarbonate dieser beiden Elemente bilden die vorübergehende, temporäre oder transitorische Härte, die man jetzt wissenschaftlich allgemein als Karbonathärte oder auch noch besser nach A. GÄRTNER, Jena, als Kohlensäurehärte bezeichnet. Die Chloride, Nitrate, Sulfate, Phosphate und Silikate des Kalziums und Magnesiums stellen die bleibende = permanente Härte, Mineralsäure- oder Nichtkarbonathärte¹ dar.

Man gibt die Härte eines Wassers in Graden an nach folgenden Einteilungen:

1 deutscher Härtegrad:	10 mg CaO in 1 l Wasser,
1 französischer „	10 „ CaCO ₃ in 1 l Wasser,
1 englischer „	10 „ CaCO ₃ in 0,7 l Wasser,
1 deutscher „	= 1,25 englische Härtegrade
	= 1,79 französische „
0,8 deutsche Härtegrade	= 1,00 englische „
	= 1,43 französische „
0,56 „	= 0,7 englische „
	= 1,00 französische „

¹ Unter Mineralsäuren versteht man bekanntlich solche, die keinen Kohlenstoff enthalten. Vgl. ferner A. BEYTHIEN, C. HARTWICH u. M. KLIMMER: Handbuch der Nahrungsmitteluntersuchung 1, 877, „Wasser“. Leipzig 1913. — KÖNIG, J.: Die Untersuchung landwirtschaftlicher und gewerblicher wichtiger Stoffe. 4. Aufl., S. 984, 986. Berlin 1911. — TILLMANS, J.: Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser, S. 134. Halle a. d. S. 1915. — SPITTA, O.: Grundriß der Hygiene, S. 270. Berlin 1920.

Die Magnesia muß hierbei auf den Kalkwert umgerechnet werden:

$$\text{MgO}:\text{CaO} \\ 40:56 = 1:1,4.$$

Mit Rücksicht auf die fortschreitende Wichtigkeit der Inanspruchnahme der Vorfluter durch Kali- und Ammoniaksofabrikabwässer und die dadurch bewirkte gelegentliche Beeinflussung von Wassergewinnungsanlagen seien noch folgende weitere auch für die Wasserenthärtung in Frage kommende Umrechnungsarten mitgeteilt.

Einem deutschen Härtegrade¹ = 10 mg CaO in einem Liter H₂O entsprechen:

von Ca	7,14 mg	von CO ₂	7,85 mg
„ CaCl ₂	19,79 „	„ N ₂ O ₅	19,26 „
„ CaCO ₃	17,85 „	„ SiO ₂	10,75 „
„ CaSO ₄	24,28 „	„ SO ₃	14,28 „
„ Mg	4,34 „	„ SO ₄	17,13 „
„ MgO	7,19 „	„ BaCl ₂	37,14 „
„ MgCO ₃	15,82 „	„ BaCO ₃	35,20 „
„ MgCl ₂	16,98 „	„ Ba(OH) ₂	30,56 „
„ MgSO ₄	21,47 „	„ Na ₂ CO ₃	18,90 „
„ Cl	12,65 „	„ NaOH	14,27 „

Im allgemeinen überwiegen im Wasser die Kalksalze bei weitem die Magnesiasalze.

Wässer mit viel Härtebildnern nennt man hart und solche mit wenigen weich.

Einen ungefähren Anhaltspunkt für die Bezeichnung der Härtestufen gibt folgende Einteilung:

Gesamthärtegrad (deutsche Grade)	Benennung
des Wassers	
0— 4	sehr weich
4— 8	weich
8—12	mittelhart
12—18	etwas hart
18—30	hart
über 30	sehr hart

In gesundheitlicher Beziehung hat die Härte eines Wassers im allgemeinen nur untergeordnete Bedeutung. Die Landesanstalt kennt eine Reihe von Orten, deren Wässer sowohl sehr weich als auch sehr hart — bis zu 100 deutschen Graden und mehr — sind, und worauf in nachstehenden noch näher eingegangen werden soll. Aus diesen Ortschaften sind durch den Genuß solch weicher und harter Wässer eigentliche Gesundheitsschädigungen bislang nicht bekannt geworden, wenn auch bei manchen besonders empfindlichen Menschen

¹ Vgl. auch LUNGE-BERL: Taschenbuch für die anorganisch-chemische Großindustrie. 6. Aufl., S. 133. Berlin 1921.

der Genuß von sehr harten Wässern gelegentlich, besonders im Anfang, Magen- und Darmstörungen erzeugen und auch beim Waschen die Haut etwas reizen soll.

Daß weiche und mineralstoffarme Wässer auf den Knochenbau des sich entwickelnden menschlichen Körpers nachteilig sein sollen, ist bislang unbewiesen. Es sei im übrigen daran erinnert, daß der Mensch besonders in Kuhmilch und Gemüse weit mehr Kalk aufnimmt als durch Wasser.

Weiches Wasser ist insofern nicht angenehm, als es häufig einen faden und matten Geschmack hat.

Harte Wässer, besonders mit einem Gehalt an Kalziumbikarbonat¹ schmecken im allgemeinen gut, während solche mit einem hohen Gehalt an Chloriden, namentlich des Magnesiums, unangenehm, bittersalzig schmecken. Vgl. Abschnitt Geschmack.

Im folgenden dürfte eine kleine Zusammenstellung der Ansichten einiger bekannter Wasserhygieniker über die gesundheitliche Bedeutung der Härte von Wert sein. So äußert sich AUG. GÄRTNER in seiner Hygiene des Wassers, S. 77 und 78, Braunschweig 1915, hierüber wie folgt: „Wir müssen konstatieren, daß Gesundheitsschädigungen durch harte Wässer nirgends in der Literatur in zweifelloser Weise nachgewiesen sind, und wir haben kein Recht, wegen ganz hypothetischer Gefahren harte Wässer nur wegen ihrer Härte zu verurteilen. Wir kennen ein Krankenhaus von etwa 300 Betten, wo die Patienten Jahre hindurch ein Wasser von 79 deutschen Härtegraden ohne Nachteil getrunken haben. Viele Ortschaften sind uns bekannt, wo das Grund- und Quellwasser 50 und mehr Härtegrade hat, wo aber all und jede Schädigung fehlt.“

Hinsichtlich des Genusses von sehr weichem, Regen- und destilliertem Wasser nimmt AUG. GÄRTNER, Jena, folgenden Standpunkt ein: „Alle theoretischen Betrachtungen über die Schädlichkeit des weichen Wassers werden durch die praktischen Erfahrungen widerlegt. In weiten Gebieten der Urgesteine, des Buntsandsteins, der Porphyre, Porphyrite, Granite usw. beträgt die Härte des Wassers nur 1–2 deutsche Grade. Aber man kann die Bewohner des Schwarzwaldes, eines großen Teiles Thüringens, Schwedens und Norwegens nicht als degeneriert bezeichnen; sie haben einen genau so kräftigen Knochen- und Körperbau wie ihre harte Wässer trinkenden Stammesgenossen. In wieder anderen Gegenden sind die Menschen auf den Genuß von Regenwasser angewiesen. Auch diese Leute — es sei an die Marschbewohner Holsteins erinnert — gehören zu den kräftigsten Menschen. Als man auf den Seeschiffen das destillierte Wasser als Trinkwasser einführen wollte, wurden erst jahrelange Versuche an Galeerensträflingen gemacht, um zu sehen, ob das Destillat unschädlich sei. Nie-

¹ Vgl. auch RUBNER: Die hygienische Beurteilung der anorganischen Bestandteile des Trink- und Nutzwassers. Vjschr. gerichtl. Med., III. F. 24, Suppl.-H. 2, 80, 95 (1902); 61, H. 2, 155 (1921).

mand wird behaupten wollen, daß die Kost dieser Leute besonders üppig gewesen wäre, und doch sind gesundheitliche Schädigungen nicht aufgetreten. Nach ihnen haben Tausende und Abertausende von Seeleuten jahraus jahrein destilliertes Wasser ohne jede gesundheitliche Beeinträchtigung genossen. Man darf also nicht sagen, daß weiche Wässer wegen ihres geringen Kalkgehaltes die Gesundheit beeinträchtigen.“

WALTHER KRUSE: Die hygienische Untersuchung und Beurteilung des Trinkwassers in Weyls Handbuch der Hygiene, 2. Aufl., I 1, 167, Leipzig 1919, vertritt folgenden Standpunkt: „Man hat den Gipsgehalt oder überhaupt die zu große Härte mancher Trinkwässer als Ursache von Diarrhöen, besonders bei Neuankommelingen, angeschuldigt; auch hier ist aber der Einwand möglich, daß nicht gelöste Stoffe, sondern lebende Keime im Wasser die eigentliche Ursache der Störungen seien. Alltäglich ist jedenfalls die Erfahrung, daß man sich sehr bald an ein neues Trinkwasser gewöhnt, wenn es auch noch so hart ist. So kennt man ja auch Beispiele, daß ganze Bevölkerungen Wässer von 40, ja 100 Härtegraden dauernd ohne Beeinträchtigung ihrer Gesundheit verbrauchen. Andererseits hat man oft von Gefahren gesprochen, die der Genuß von Regen- oder Schmelzwässern der Gletscher oder von destilliertem Wasser mit sich bringen. Man hat sie begründen wollen durch den Mangel an Mineralbestandteilen, der die tierischen Gewebe schädige. Ziemlich allgemein glaubt man jetzt, dergleichen Vorwürfe in das Gebiet der Vorurteile verweisen oder durch zufällige Eigenschaften, wie zu niedrige Temperatur der Gletscherbäche, die Magenverstimmung hervorrufen, erklären zu dürfen. Man weiß ja, wie lange das Wasser der Zisternen und das destillierte Wasser unserer Seeschiffe ohne jeden Schaden genossen werden kann.“

K. B. LEHMANN: Die Methoden der praktischen Hygiene. 2. Aufl., S. 241. Wiesbaden 1901, schreibt folgendes: „Ein sehr hartes Wasser (30–40 deutsche Härtegrade), wie wir es in Würzburg trinken, schmeckt dem Ungewöhnten im Anfang zuweilen nicht besonders, doch tritt rasch Gewöhnung ein. Von anfänglichen Störungen der Magen-Darm-Funktionen habe ich nicht viel in Erfahrung bringen können, und vereinzelte Angaben beweisen bekanntlich nichts. Die Stadt Schwäbisch-Hall trinkt zu Zeiten, wenn die Versorgung mit weichem Wasser (Rückstand etwa 400 lmg) nicht ausreicht, nach den in meinem Institut ausgeführten Analysen ein Wasser mit 2756 lmg Rückstand, 875 lmg CaO und 127 lmg MgO = 105 deutschen Härtegraden und 1146 lmg SO₃, ohne daß dadurch irgendwelche sicheren Störungen der Gesundheit beobachtet wären.“

M. RUBNER sagt (Arb. Reichsgesdh.amt 25, 333. Berlin 1907) nachstehendes: „Es ist bekannt, daß natürliche Wässer von 50 und mehr deutschen Härtegraden von den daran gewöhnten Konsumenten ohne Nachteil genossen werden. Doch ist hier die Härte vorwiegend durch Kalksalze bedingt; anders stellt sich die Sache, wenn die Magnesiumsalze als härtegebende Bestandteile des Genuß-

wassers im Übergewicht sind. Der Kalk ist ein unentbehrlicher Bestandteil unserer Ernährung, in weit geringerem Grade trifft dies für das Magnesium zu.“ Vgl. auch O. LOEW: Der Kalkbedarf von Mensch und Tier. 4. Aufl. Leipzig 1927; ferner W. HIS: Pharm. Ztg **71**, Nr 64 (1926) — Wasser u. Abwasser **20**, H. 5, 134 (1925); **24**, H. 5, 131 (1928).

In seiner Schrift Über Arteriosklerose (4. Aufl. München 1925) sagt der Nauheimer Badearzt Dr. O. BURWINKEL: „Mit Unrecht wird der Kalkgehalt des Wassers als Ursache der Arteriosklerose beschuldigt. Die im Trinkwasser enthaltenen Salze sind vielmehr ein wichtiges Element für die Gesundheit.“

Von weiteren Veröffentlichungen über diese Frage sei erwähnt: Im Kreise Peine hat der dortige Kreisarzt Dr. KARL OPITZ eingehende Erhebungen über Trinkwasserhärte und Volksgesundheit [vgl. Z. Med.beamte **30**, H. 17, 469 (1917)] angestellt und ist dabei u. a. zu dem Ergebnis gelangt, daß die dortige Bevölkerung unter einer reichlicheren Zufuhr von Kalk sich im allgemeinen kräftiger und gesünder entwickelt, als dies beim Genuß weichen Wassers der Fall ist. Ferner W. GÄRTNER: Untersuchung über die Ursachen der Sterblichkeitsverschiedenheit in den Gemeinden Staßfurt und Leopoldshall, unter besonderer Berücksichtigung der Trinkwasserverhältnisse. Z. Hyg. **79**, 1 (1914) — Beitrag zur Schädlichkeitsfrage kalzium- und magnesium- (endlaugen-) haltigen Trinkwassers. Ebenda **83**, 303 (1917). — PRECHT, H.: Die Untersuchungen des Trinkwassers von Leopoldshall und Bernburg. J. Gasbel. u. Wasserversorg. **62**, Nr 19, 241 (1919). — PUSCH, A.: Wasseruntersuchungen in Güsten, Ilberstedt, Rathmannsdorf und Neundorf. Z. angew. Chem. **30**, Nr 27, 93 (1917). — Selbst sehr harte Wässer sind nicht gesundheitsschädlich. In einem erstatteten Bericht der Landesanstalt für Wasserhygiene zu Berlin-Dahlem über die Wasserversorgung von Göllingen und Oldisleben (Mitt. Landesanst. Wasserhyg. Berl.-Dahlem **1919**, H. 25, 188) heißt es: „Nachweisliche Gesundheitsschädigungen durch den Genuß der sehr harten und salzreichen Göllinger und Oldislebener Trinkwässer konnten nicht festgestellt werden. Bei Menschen mit empfindlicher Haut soll allerdings das harte Wasser beim Waschen anfangs durch Bildung leichter Ausschläge etwas stören.“ — Über den günstigen Einfluß kalkreichen Trinkwassers auf den Zustand der Zähne vgl. noch die Arbeit von K. OPITZ in der Zahnärztl. Rdsch. **1919**, Nr 34, 343 und Dtsch. med. Wschr. **1920**, Nr 50; ferner G. PORT: Hygiene der Zähne und des Mundes im gesunden und kranken Zustande. 2. Aufl., S. 46. Stuttgart 1913; ferner Wasser u. Abwasser **23**, H. 7, 177 (1927). Vielfach nimmt man jetzt an, daß die Ursache schlechter Zähne durch den dauernden Genuß weichen Brotes bedingt ist.

Über die Beziehungen zwischen Trinkwasser und Kropf äußert sich W. v. GONZENBACH, Zürich (Gas- u. Wasserfach **1925**, H. 43), u. a. wie folgt: Wenn wir für den Kropf eine infektiöse Ursache suchen, so kann hierbei wohl das Wasser als Überträger mitwirken, ähnlich

wie es z. B. bei Typhus eine verhängnisvolle Rolle spielen kann. Wenn wir aber dafür sorgen, daß das Wasser bakteriologisch dauernd einwandfrei ist, dann können wir auch hinsichtlich der Kropfgefährdung durch die Trinkwasserversorgung völlig beruhigt sein. Vgl. ferner Wasser u. Abwasser 17, H. 8, 253 (1922); 18, H. 1, 16 (1923); 19, H. 9, 271 (1924); 22, H. 8, 233 (1926); 23, H. 5, 128 (1927); 25, H. 3, 67 (1928); 26, H. 4, 97, H. 8, 226 (1929); ferner Veröff. Med.verw. 23, H. 6 (1927). Die volkstümliche Ansicht der Entstehung des Kropfes durch den Genuß sehr harten Wassers ist unzutreffend. In Kropfgegenden werden in neuerer Zeit, z. B. in Nordamerika, Schweiz, Württemberg, Taunus, Schlesien usw., ganz kleine Jodgaben mit Erfolg gegen Kropf verwendet. Vgl. auch C. OPPENHEIMER: Gas- u. Wasserfach 70, H. 45 (1927) und WAGNER-JAUREGG: ebenda 71, H. 34 (1928).

Für etwaige Abhängigkeit von Kretinismus, Rachitis, Steinkrankheiten u. a. von der chemischen Beschaffenheit, wie Salzgehalt, dem Härtegrad des Trinkwassers, z. B. aus bestimmten geologischen Gesteinsschichten, hat man nach KRUSE, Leipzig, keine ausreichenden Beweise.

Für Wirtschaftszwecke, wie Kochen und Waschen, ferner für die meisten gewerblichen Betriebe sind weiche und salzarme Wässer den harten und salzreichen entschieden vorzuziehen.

Es ist eine altbekannte Tatsache, daß Fleisch und Hülsenfrüchte in hartem Wasser schwer weich kochen, auch die Ausnutzung der letzteren wird heruntergesetzt¹. Bei verschiedenen Getränken, wie Kaffee, Tee², beeinträchtigt hohe, zumal durch Chlormagnesium bewirkte Härte, den Wohlgeschmack. Bei der Herstellung von Grog treten leicht Trübungen durch teilweises Ausscheiden der Härtebildner ein.

Kakao, mit weichem Wasser angerührt, ist angenehm seimig, während das mit hartem Wasser bereitete Getränk direkt Flocken bildet und das sonst fein verteilte Fett bald als Fetttropfen an der Oberfläche abscheidet. Das Getränk ist bei weitem nicht so wohl-schmeckend wie mit weichem Wasser bereitetes. Ebenso werden Mehlsuppen (Hafer, Grünkernmehl) auch bei langem Kochen nicht „glatt“, sondern bleiben flockig³.

Zum Waschen ist hartes Wasser aus dem Grunde nicht recht brauchbar, weil die Kalk- und Magnesiasalze mit den Fettsäuren der Seife unlösliche Verbindungen liefern. Die Kalkseife setzt sich in der Wäsche fest. Vgl. auch Wasser u. Abwasser 26, H. 2, 41 (1929).

¹ MÜLLER, A.: Weichwerden von Erbsen durch hartes Wasser. Z. Unters. Nahrungsmitt. usw. 58, H. 5/6 (1929).

² GINZBURG, J.: Die Verwendung mit Permutit behandelten Wassers zum Genuß. Inaug.-Dissert. Königsberg i. Pr. 1913; ferner H. STOFF: Mitt. Landesanst. Wasserhyg. Berl.-Dahlem 1917, H. 22, 194.

³ Vgl. ferner A. LOTTERMOSER: Beobachtungen über den Einfluß der Härte des Wassers auf die Beschaffenheit verschiedener Speisen. Z. f. Chem. d. Kolloide 9, 144 (1911).

Die unlöslichen Kalk- und Magnesiaseifen können ferner die Poren der Haut verstopfen; deshalb ist hartes Wasser (nach H. PASCHKIS¹) für die Hautpflege nur wenig geeignet, da es feine Haut, besonders des Gesichts und der Hände, leicht rau und spröde macht und reizt. Auch setzen sich diese unlöslichen Fettseifen in den Fasern der Gewebe fest, die dadurch an Weichheit und Biegsamkeit verlieren. Die Wäsche nimmt hierbei häufig auch noch einen unangenehmen Geruch an. 20 Härtegrade vernichten im Liter rechnerisch 2,4 g und somit im Kubikmeter 2,4 kg Seife. Hieraus kann man ungefähr den Seifenmehrerverbrauch bei Verwendung eines harten Wassers einem weichen gegenüber berechnen². Nach neueren Feststellungen von A. KOLB von der Permutit-A.-G. in Berlin verbrauchen 10 g Kalk 166 g Seife, also demnach ein Wasser von 18 deutschen Härte graden je Kubikmeter 3 kg Seife. Vgl. W. HAUPT, Z. angew. Chem. 1, 535 (1914).

Über das Weichmachen des Wassers für den Hausgebrauch, z. B. beim Waschen mit Soda und Borax, vgl. die näheren Angaben in der Pharm. Ztg 74, Nr 6, 96 (1929).

Bei Trinkwasserleitungen spielt besonders die vorübergehende (Karbonat- oder Kohlensäure-)Härte eines Wassers eine große Rolle. Für das Rohrmaterial sind am besten Wässer geeignet, die eine Karbonathärte von 7—9 deutschen Graden aufweisen.

Wässer mit hoher Karbonathärte scheiden, wie die Erfahrung lehrt, auch schon bei gewöhnlicher Temperatur mehr oder weniger Kalziumkarbonat ab, das die Leitungsröhren allmählich mit einer feinen Schicht überzieht — Kalksinterbildung. Für Warmwasserversorgungsanlagen sind Wässer mit einer hohen Kohlensäurehärte — in der Regel etwa von 12 deutschen Graden an — insofern weniger geeignet, als bei ihnen die Sinterbildung weit schneller und weit stärker eintritt als bei Wasser von gewöhnlicher Temperatur. Die Folge davon ist, daß Warmwasserleitungen bei Speisung mit derartigen Wässern in verhältnismäßig kurzer Zeit durch starke Kalkablagerungen ihren Querschnitt erheblich verringern.

Aus verunreinigten Bodenschichten herrührende Wässer haben vielfach eine hohe oder sehr hohe Härte, die meist durch die Chloride, Nitrate und auch Sulfate von Ca und Mg bedingt ist.

Für Kesselspeisezwecke sind harte Wässer ungeeignet; in erster Linie stören hierbei Kalziumsulfat und Chlormagnesium. Vgl. u. a. Wasser u. Abwasser 20, H. 5, 142 (1925); 25, H. 9, 270 (1929); 27, H. 1, 13 (1930).

Nachstehend seien noch einige Orte mit weichem bis hartem Trinkwasser namhaft gemacht. Die Angaben stammen aus der Zusammenstellung von K. THUMM: Die chemische Wasserstatistik der

¹ PASCHKIS, H.: Kosmetik für Ärzte, S. 84. Wien 1893. — SAALFELD, E.: Kosmetik. 5. Aufl. Berlin 1920. Für das Weichmachen des Wassers ist in diesem Falle Borax das Gegebene und ebenso die Verwendung von Boraxseife.

² Vgl. auch Wasser u. Abwasser 6, 107 (1913). — GRÜNHUT, L.: Trinkwasser und Tafelwasser, S. 611. Leipzig 1920.

deutschen Gemeinden. Berlin 1929. Diese Veröffentlichung kann durch die Preußische Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Luft-hygiene in Berlin-Dahlem bezogen werden.

Die beigefügten Zahlen bedeuten die Gesamthärte in deutschen Graden:

Calbe a. S.	57,8	Witten-Ruhr	5,2
Würzburg	37,9	Bochum	5,0
Merseburg	33,9	Dessau	5,0
Reichenbach (Schles.)	29,2	Görlitz	5,0
Helmstedt	28,0	Remscheid (Talsperre)	2,5
Hameln	27,4	Chemnitz	2,0
Oschersleben	25,6	Solingen	1,9
Biebrich	24,0	Freiburg i. B.	1,8
Münster i.W.	23,2	Zittau	1,8
Rudolstadt	7,9	Wiesbaden	1,6
Bautzen	7,0	Siegen	1,2
Cassel	6,4	Wilhelmshaven	1,1
Dortmund	6,0	Heidelberg (Quellwasser)	0,8
Celle	6,0	Gotha	0,6
Saarbrücken.	5,6	Friedrichsroda	0,5

Prüfung auf Härte.

Zur schnelleren Gewinnung eines Einblicks, ob ein Wasser hart ist oder nicht, hat man bei der Prüfung auf Ammoniak mit NESSLERS Reagens häufig schon einen recht guten Anhaltspunkt. Tritt, wie bereits beim Ammoniaknachweis erwähnt wurde, bei Zusatz von NESSLERS Reagens — natürlich ohne Zufügen von Seignettesalzlösung — zu dem zu untersuchenden Wasser sogleich oder innerhalb 1—2 Minuten eine weißliche Trübung oder Flockenbildung ein, so sind in der Regel mehr als 18 Härtegrade vorhanden. Mit einer derartigen Untersuchung der Härte kann man sich in vielen Fällen an Ort und Stelle schon begnügen, zumal bei einiger Übung aus dem Grade der Trübung oder Flockenbildung auch ein gewisses Urteil über höhere vorkommende Härtegrade gebildet werden kann.

Bestimmung der Härte.

Härtebestimmungen lassen sich an eingesandten Wasserproben, richtige Probeentnahme und guter Verschluss der Flaschen vorausgesetzt, ohne weiteres ausführen. Häufig ist es aber erwünscht, schon an Ort und Stelle schnell und ungefähr unterrichtet zu sein, ob ein Wasser hart oder weich ist. Besonders aus Ingenieurkreisen wurde ich mehrfach gebeten, ein einfaches und verhältnismäßig schnell auszuführendes Verfahren zur Bestimmung der Härte anzugeben. In der Praxis kommen für diese Zwecke verschiedene Verfahren in Betracht. CZENSNY und SPLITTGERBER verwenden das alte Seifenverfahren von BOUTRON-BOUDET. Ich empfehle nach der Vorschrift der Deutschen Reichsbahn-Gesellschaft zu arbeiten.

(Vgl. Dienstvorschrift für den Bau und die Überwachung von Bahnwasserwerken vom 1. Mai 1930.)

I. Bestimmung der Karbonathärte im Wasser.

1. Man fülle aus einem Meßkolben 100 ccm des Wassers in einen Erlenmeyer-Kolben,

2. gebe 2 Tropfen 0,1proz. Methylorangefärbung hinzu und

3. lasse unter Bewegung des Erlenmeyer-Kolbens aus der mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure gefüllten Bürette vorsichtig so lange Säure zufließen (am Schluß tropfenweise), bis der Umschlag von Gelb ins Bräunlichgelb eintritt.

4. Man lese die verbrauchten Kubikzentimeter Säure an der Bürette ab und vervielfache diese Zahl mit 2,8. Das Ergebnis zeigt die Karbonathärte des Wassers in deutschen Härtegraden an.

II. Bestimmung der Gesamthärte im Wasser nach BLACHER.

1. Man fülle aus einem Meßkolben 100 ccm des Wassers in einen Erlenmeyer-Kolben,

2. gebe 2 Tropfen 0,1proz. Methylorangefärbung hinzu und

3. lasse unter Bewegung des Erlenmeyer-Kolbens aus der mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure gefüllten Bürette vorsichtig so lange Säure hinzufließen (am Schluß tropfenweise), bis eine erdbeerrote Färbung entsteht. (Benutzt man das schon für die Bestimmung der Karbonathärte verwendete Wasser, so muß man noch einige Tropfen $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure zugeben, bis die Färbung von Bräunlichgelb ins Erdbeerrot übergeht.)

4. Darauf erhitzt man und kocht etwa 5 Minuten lang zur Entfernung der frei gewordenen Kohlensäure,

5. kühlt ab, setzt 10—12 Tropfen einer 1proz. Phenolphthaleinlösung hinzu und

6. tropft so lange $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge hinzu, bis die Färbung von Erdbeerrot über Bräunlichgelb in reines Gelb und dann wieder in Bräunlichgelb übergeht.

7. Erzeugt ein zu reichlicher Zusatz von Normal-Kalilauge einen Umschlag von Bräunlichgelb in Rot, so hebt man diese Färbung durch einen Tropfen $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure wieder auf (Lösung wird bräunlichgelb).

8. Dann titriert man sofort mit der $\frac{1}{10}$ -Normal-Palmitatlösung bis zum Auftreten von Violettrot.

9. Die verbrauchten Kubikzentimeter Palmitatlösung mit dem Faktor dieser Lösung vervielfacht, ergeben die Gesamthärte in deutschen Härtegraden. (Palmitatlösung, die genau $\frac{1}{10}$ normal ist, hat den Faktor 2,8.)

Vor dem Einfüllen der Palmitatlösung in die Bürette muß man sich überzeugen, daß sie keinen Bodensatz zeigt, sonst muß man ihn durch Eintauchen der Flasche in 30—40° warmes Wasser auflösen. Die Lösung ist vor dem Titrieren wieder abzukühlen.

Unter der Alkalität (Ätz- und Karbonat-Alkalität) eines Wassers versteht man allgemein die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter $n/10$ -Säure für 1 l, ebenso unter dem Säurebindungsvermögen eines Wassers — besonders eines Oberflächenwassers — die Menge $n/10$ -Säure zur Neutralisation für 1 l, ausgedrückt in Milligramm SO_3 im Liter nach C. WEIGELT¹.

Nachweis und Bestimmung von freiem Chlor sowie Hypochloriten im Wasser.

Zur Entkeimung des Wassers wird in Deutschland jetzt fast ausschließlich Chlorung angewandt. In den meisten Fällen dient hierzu das Chlorgas (Bombenchlor), seltener Hypochlorite wie Chlorkalk, Caporit, Perchloron, Natriumhypochlorit, Elektrolytchlor und andere. Zur Chlorung von Trinkwasser, und zwar bei nicht stark chlorbindenden Wässern genügen Mengen von 0,2–1,0 mg auf 1 l Wasser. Vgl. u. a. H. BRUNS in Gas- u. Wasserfach 1928, H. 44 u. 47; 1929, H. 26 sowie G. ORNSTEIN in Z. Med.beamte 1929, Nr 24; ferner E. SELIGMANN in Z. Hyg. 98, 22 (1922) und G. W. SCHMIDT im Arch. f. Hyg. 101, H. 5, 290 (1929).

Nachweis:

Zum Nachweise dieser sehr geringen Mengen freien Chlors sowie der Hypochlorite im Wasser haben sich nach meinen Erfahrungen folgende Verfahren für die Praxis im allgemeinen bewährt:

1. Nachweis mit Jodkaliumstärke.

Bereitung der Lösung: 10 g lösliche Stärke werden mit 50 ccm Wasser gleichmäßig gut verrieben. Nach einstündigem Stehen wird das Gemisch in etwa 900 ccm kochendes Wasser eingegossen und 10 Minuten lang im Sieden gehalten. Man läßt die Flüssigkeit nun etwas abkühlen und setzt darauf 10 g Kaliumjodid und zur besseren Haltbarmachung der Stärkelösung noch 0,3 g Quecksilberjodid hinzu. Nach dem Erkalten bringt man die Flüssigkeit auf 1 l, läßt 24 Stunden lang verschlossen und vor Licht geschützt stehen und filtriert sodann die Lösung. Diese ist in braunen Glasstöpselgefäßen aufbewahrt gut haltbar.

Zum Nachweise des aktiven Chlors — also des freien und gebundenen Chlors (Hypochlorite) — versetzt man 100 ccm des zu prüfenden Wassers nach Ansäuern mit 3 ccm dieses Reagens. Sofort eintretende Blaufärbung des Wassers — Bildung von Jodstärke — zeigt die Gegenwart von wirksamem Chlor an. Empfindlichkeitsgrenze noch unter 0,1 mg im Liter, je nach der Beschaffenheit des gechlorten Wassers. Die Chlorreaktion wird wesentlich beeinflusst durch einen hohen Gehalt des Wassers an organischen Stoffen.

¹ WEIGELT, C.: Das Säurebindungsvermögen der Wässer. In H. BUNTE: Das Wasser, S. 141, 1040, 1044. Braunschweig 1918; ferner R. CZENSNY: Mitt. Fischervereine 31, Nr 18 (1927).

Man vermeide bei dieser Prüfung den Zutritt des Sonnenlichtes, das hierbei störend wirkt.

Die vielfach für diese Zwecke verwendete Jodzinkstärkelösung des geltenden Deutschen Arzneibuches, 6. Ausgabe, S. 765, ist, wie besonders WEBER in Hannover festgestellt hat, zu jodid- und stärkegeschwach und infolgedessen nicht so empfindlich. Empfindlichkeitsgrenze etwa 0,2 mg Cl oder HClO im Liter.

2. Nachweis mit o-Tolidin.

Bereitung der Lösung: 1 g reines, aus Alkohol umkristallisiertes o-Tolidin wird mit einer verdünnten Salzsäure, die 10 % konzentrierte Salzsäure — $D = 1,19$ — im Liter enthält, zu 1 l Flüssigkeit gelöst. In braunen Glasstöpselgefäßen aufbewahrt ist die Lösung haltbar. Vgl. Wasser u. Abwasser **26**, H. 2, 42 (1929). Zum Chlornachweise setzt man zu 100 ccm des zu untersuchenden Wassers 1 ccm der Tolidinlösung und läßt die Flüssigkeit bis zu höchstens 5 Minuten stehen. Geringe Chlormengen geben eine gelbliche bis gelbe Färbung. Empfindlichkeitsgrenze hierbei bis zu 0,02 mg wirksamem Chlor im Liter.

Bei allen diesen Verfahren stört mehr oder weniger ein höherer Gehalt des Wassers an Eisen und Mangan. In der Praxis dürfte es aber nur selten vorkommen, daß das zu untersuchende Wasser verhältnismäßig viel Eisen und Mangan enthält, da man zur Chlorung von Wasser meist gefiltertes — also von Eisen und Mangan befreites — Wasser verwendet. Auch Oberflächenwasser weist für gewöhnlich nicht viel Eisen und Mangan auf, die in dieser Menge die Chlorreaktion stören.

Über den Chlornachweis mit Benzidin nach W. OLSZEWSKI, Dresden, siehe weiter unten.

Über den etwaigen Nachweis von Hypochloriten neben freiem Chlor dient das verschiedene Verhalten dieser Verbindungen gegen metallisches Quecksilber nach den Angaben von BHADURI.

Über den gelegentlichen Nachweis von Chlorphenolen im Wasser vgl. die ausführlichen Angaben bei M. HORN in den Kl. Mitt. Landesanst. **5**, 52 (1929) und bei H. BACH in Wasser u. Gas **19**, Nr 16 (1929). An Ort und Stelle genügt es, in solchen Fällen das betreffende Wasser mit Natriumhydroxyd stark alkalisch zu machen, so daß keine Chlorphenolverluste beim Versand des Wassers entstehen können.

Quantitative Bestimmungen.

Zur Bestimmung des wirksamen Chlors entnimmt man das zu untersuchende Wasser am besten etwa 10–20 m hinter der Chlorzusatzstelle.

Bei Mengen bis zu 0,2 mg, unter Umständen auch bis zu 0,3 mg Chlor im Liter Wasser sind nach den Feststellungen von E. NEHRING die kolorimetrischen Verfahren am besten geeignet. Bei größeren Chlormengen kommt das übliche maßanalytische Verfahren — Titration mit $\frac{1}{100}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung — in Betracht.

Die Haltbarkeit dieser Thiosulfatlösung wird nach den Erfahrungen von J. M. KOLTHOFF durch Zugabe von 200 mg Soda zu 1 l wesentlich erhöht und nach L. W. WINKLER durch Zusatz von 0,1 g Merkurizyanid zu 1 l.

Von den kolorimetrischen Verfahren hat sich nach den Erfahrungen in der Landesanstalt in der Praxis am einfachsten und besten die Bestimmung mit o-Tolidin bewährt. Dieses Verfahren wird auch von der Bamag-Meguini-Aktiengesellschaft in Berlin NW 87, wie mir Herr Oberingenieur R. KNEISEL mitteilte, empfohlen. Auch die Chlorator-Gesellschaft m. b. H., Berlin S 14, wendet das Tolidinverfahren, wie Herr Dr. G. ORNSTEIN mir mitteilte, mit bestem Erfolg an. Für diese Zwecke hat sie eine praktische Vorrichtung in den Handel gebracht, die besonders wegen ihrer einfachen Handhabung viel Anklang gefunden hat. Näheres hierüber ist von der Chlorator-Gesellschaft zu erfahren.

Zur Ausführung der Chlorbestimmung verfährt man am besten nach den Angaben von J. RACE. Hierzu sind folgende Lösungen erforderlich: 1. Die bereits oben angegebene Tolidinlösung. 2. Eine Kupfersulfatlösung. Man löst 1,5 g kristallisiertes Kupfersulfat und 1 ccm konzentrierte Schwefelsäure in Wasser und verdünnt die Lösung auf 100 ccm. 3. Eine Kaliumbichromatlösung. Man löst 0,025 g Kaliumbichromat und 0,1 ccm konzentrierte Schwefelsäure in Wasser und verdünnt die Lösung auf 100 ccm. Beide Lösungen sind gut haltbar.

Zur quantitativen Bestimmung stellt man sich eine Reihe von Vergleichslösungen mit Hilfe der Kupfersulfat- und Bichromatlösung her.

Es entsprechen:

Chlor im Liter mg	einer Mischung aus	
	Kupfersulfat- lösung ccm	Bichromat- lösung ccm
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

Die aus vorstehender Tabelle ersichtlichen Kubikzentimeter Bichromat- und Kupfersulfatlösungen werden zur Herstellung der Vergleichsflüssigkeiten mit destilliertem Wasser auf 100 ccm aufgefüllt.

Nach Zugabe von 1 ccm der Tolidinlösung zu 100 ccm des zu untersuchenden gechlorten Wassers ist die Farbbestimmung mit der

Kupfersulfat- und Bichromatlösung nach Verlauf von spätestens 5 Minuten vorzunehmen, da sonst die Bestimmung leicht durch Nachfärbungen der Tolidinlösung ungenau werden kann.

In ganz ähnlicher Weise wie bei der kolorimetrischen Eisenbestimmung haben MEINICK-HORN auch einen Apparat zur Bestimmung des freien Chlors im Wasser mittels o-Tolidin zusammengestellt, der für viele Zwecke der Praxis ausreichende Ergebnisse liefert. (Lieferant: Firma Paul Altmann in Berlin NW 6. Nähere Beschreibung ist jedem Apparat beigegeben.)

Zur schnellen Bestimmung des Chlorüberschusses im gechlorten Wasser verwendet das Hygienische Universitäts-Institut in Berlin α -Naphtho-Flavon — sog. „Chlortest Kahlbaum“. Für diese Zwecke hat die Firma Bartsch, Quilitz & Co. A.-G. in Berlin NW 40 einen besonderen Chlortestkoffer mit allen erforderlichen Chemikalien und Gerätschaften in den Handel gebracht. Eine genaue Arbeitsvorschrift ist beigegeben.

Nachweis und Bestimmung des Chlors mit Benzidin.

In Dresden benutzt W. OLSZEWSKI zum Nachweis und zur Bestimmung des freien Chlors im Wasser das Benzidin. Zur Bereitung der Stammlösung werden 40 g Benzidin mit 40 g Wasser gut verrieben. Das Gemisch bringt man mit etwa 750 ccm Wasser in einem 1 l-Meßkolben, fügt 50 ccm konzentrierte Salzsäure ($D = 1,19$) hinzu, füllt bis zur Marke mit Wasser auf und schüttelt um. Die, falls erforderlich, filtrierte Lösung wird in einer dunklen Glasstöpsel- flasche aufbewahrt, worin sie haltbar ist. Die Lösung kann als $\frac{1}{2}$ -Normal-Säure angesprochen werden.

Feststellung des Säuregrades. Da freies Chlor mit Benzidin besonders gut (bei kleinen Mengen — bis 0,02 mg Cl/l — unter Blaugrünfärbung) reagiert, wenn der Wasserstoffexponent des zu prüfenden Wassers $p_H = 5,8 - 5,9$ ist, werden 200 ccm mit 4 Tropfen einer 0,1proz. alkoholischen Lösung von Methylrot versetzt und aus einer Bürette so lange 0,1-Normal-Salzsäure zugegeben, bis eine schwach beginnende Rotfärbung eintritt. Die gleiche Säuremenge wird zu einer gleich großen Wassermenge getan und von dieser Lösung der p_H -Wert bestimmt. Er muß ungefähr $p_H = 5,8$ sein. Wenn im Wasser sehr viel freie Kohlensäure gelöst ist, ist der p_H -Wert geringer, und es muß etwas weniger Säure genommen werden. Die angewandten Kubikzentimeter 0,1-Normal-Salzsäure entsprechen den für 1 l benötigten Kubikzentimeter $\frac{1}{2}$ -Normal-Salzsäure.

Für jedes Wasser wird am besten etwas Chlorreagens in der Weise hergestellt, daß man von der Stammlösung 0,5–1 ccm nimmt und die darüber benötigte Säure in Form von $\frac{1}{2}$ -Normal-Salzsäure hinzunimmt. Durch Zugabe von Wasser kann die Lösung so eingestellt werden, daß man zu 1 l Wasser entweder 5 oder 10 ccm Reagenzflüssigkeit hinzunimmt. Für die Praxis wird die Lösung zweckmäßig in eine Flasche mit Kippvorrichtung gegeben, so daß durch das Umkippen der Flasche 10 oder 5 ccm abgeteilt werden.

Das einschlägige Schrifttum über Nachweis und Bestimmung des freien Chlors habe ich in den von der Landesanstalt herausgegebenen Kl. Mitt. 3, Nr 4/8, 190 (1927) veröffentlicht.

Vorkommen und Nachweis von Arsen im Wasser.

Arsenverbindungen enthalten fast alle unsere Lebensmittel in sehr geringer Menge. Auch in Trinkwässern findet man das Arsen; so wies z. B. FRANZ HOFMANN im Leipziger Leitungswasser 0,1 mg Arsen im Liter nach, ohne daß durch den Genuß dieses Wassers irgendwelche Gesundheitsschädigungen bekanntgeworden sind. In einer Reihe von Mineralwässern kommt Arsen meistens in Mengen von 2–10 mg/kg vor. Die Dürkheimer Max-Quelle enthält sogar 14,3 mg/kg As und die Arsen-Eisen-Quelle in Roncegno (Italien) 39,9 mg/kg As. Hier erklärt sich das Arsenvorkommen durch die geologische Beschaffenheit des Untergrundes und ist nicht etwa auf eine nachteilige äußere (künstliche) Beeinflussung des Trink- oder Mineralwassers durch arsenhaltige Zuflüsse zurückzuführen. Das Arsen ist in sehr kleinen Mengen auch in der Natur weitverbreitet, z. B. in der Ackerkrume, in zahlreichen Mineralien u. dgl. Vgl. bei K. A. HOFMANN: Lehrbuch d. anorgan. Chemie. 6. Aufl. Braunschweig 1928.

Durch Abstoßen arsenhaltiger Abwässer z. B. aus Färbereien, Gerbereien, ferner durch Auslaugung arsenhaltiger Schutthalden aus Hüttenbetrieben bei der Verarbeitung von Schwefelkiesen usw. gelangt das Arsen in die Vorfluter oder durch Versickerung von arsenhaltigem Oberflächenwasser unmittelbar in den Untergrund. Auf diese Weise kann auch das Grundwasser gelegentlich mehr oder weniger arsenhaltig werden. In der Nähe liegende Brunnen können dann leicht arsenhaltiges Trinkwasser liefern, und zwar in einer solchen Menge, die gesundheitsschädlich, ja sogar tödlich wirken kann. Verschiedene Vergiftungen, sogar Massenvergiftungen durch arsenhaltiges Trinkwasser sind in der Praxis einwandfrei festgestellt. Es sei hier z. B. nur an die Arsenvergiftungen durch Brunnenwässer bei Reichenstein i. Schl. hingewiesen, sog. „Reichensteinsche Krankheit“. Die Brunnenwässer wiesen teilweise einen sehr hohen Arsengehalt auf. Vgl. u. a. die näheren Angaben bei STARKENSTEIN, ROST u. POHL: Toxikologie. Berlin 1929.

Es fragt sich nun, welche Mengen von Arsen in einem Trinkwasser noch als zulässig angesehen werden können, ohne Schädigungen der Gesundheit bei den Verbrauchern zu verursachen. Nach den bislang vorliegenden Erfahrungen dürften im allgemeinen bis zu 0,15 mg Arsen (As) oder 0,2 mg arsenige Säure (As_2O_3) im Liter Trinkwasser auch bei dauerndem Genuß noch nicht gesundheitlich schädigend wirken. Die im geltenden Deutschen Arzneibuch — 6. Ausgabe — für Heilzwecke angegebene größte Einzelgabe für arsenige Säure beträgt im übrigen 5 mg und ihre größte Tagesgabe 15 mg (As_2O_3). Vgl. auch H. v. TAPPEINER: Lehrbuch der Arzneimittellehre. 14. Aufl. Leipzig 1920.

Zur Prüfung auf Arsen sind zahlreiche Verfahren bekannt, die teilweise gestatten, das Arsen in äußerst geringen Mengen nachzuweisen. Für die Wasserpraxis dürften sich zum einfachen und auch sicheren Nachweise im allgemeinen nachstehende beide Verfahren besonders eignen.

1. Verfahren nach GUTZEIT. Verbessert nach G. LOCKEMANN und v. BÜLOW.

In einem etwa 200 ccm fassenden Glaskolben bringt man 100 ccm des zu prüfenden Wassers, gibt sodann 8 Stückchen etwa 1 cm langen Zinks, das vorher in 0,5proz. Kupfersulfatlösung gelegen hat und dann gut abgespült ist, fügt jetzt 10 ccm konzentrierte chemisch reine Schwefelsäure, ohne abzukühlen, hinzu und setzt darauf einen durchbohrten Stopfen mit einem Trockenrohr auf den Kolben, um dessen obere Öffnung man ein Stück Fließpapier gefaltet hat, das vorher mit 2 Tropfen gesättigter Silbernitratlösung (20 g Silbernitrat in 10 ccm destilliertem Wasser) angefeuchtet wurde. Bei Gegenwart von Arsen macht sich nach einigen Minuten eine Gelbfärbung des Fließpapieres bemerkbar; jedoch kann die Prüfung — namentlich bei sehr geringen Arsenmengen — bis zu 45 Minuten in Anspruch nehmen. Auf diese Weise lassen sich nach LOCKEMANN bis zu 1 mmg Arsen = $\frac{1}{1000}$ mg Arsen nachweisen. Etwa im Wasser gleichzeitig vorhandener Schwefelwasserstoff muß durch vorheriges Kochen mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure aus dem Wasser entfernt werden. Bei Anwesenheit von Arsen färbt sich das Fließpapier je nach der Menge des entstehenden Arsensilbers schwach bis deutlich zitronengelb. Setzt man jetzt zu diesem gelben Fleck einen Tropfen Wasser, so entsteht sogleich eine braune bis schwarzbraune Färbung von Arsen.

Nähere Angaben hierüber sowie über Arsenbestimmungen finden sich bei G. LOCKEMANN unter „Aschenanalyse“ in E. Abderhaldens Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden I 3 (1920); ferner in der Z. angew. Chem. 1922, Nr 55, 353.

Da Silbernitrat bei hellem Tageslicht sich leicht unter allmählicher Schwärzung zersetzt, so muß die Arsenprüfung im Dunkeln ausgeführt werden.

Statt Silbernitrat zum Arsennachweis Quecksilberchlorid zu verwenden, bietet keine besonderen Vorzüge, da die Reaktion nach den Feststellungen von E. GOTSCHLICH, Gießen, etwas weniger empfindlich ist als bei Anwendung von Silbersalz.

2. Verfahren nach BECK, MERRES und SMITH. (Reichsgesundheitsamt, Berlin). Die genannten Forscher haben das Verfahren nach GUTZEIT verbessert, indem sie statt Silbernitrat Quecksilberbromid verwenden. Nach ihren Feststellungen hat die hierbei entstehende Quecksilber-Arsen-Verbindung gegenüber der Silber-Arsen-Verbindung den Vorteil größerer Beständigkeit, auch ist sie nicht so lichtempfindlich wie die Silber-Arsen-Verbindung. Sie verwenden für diese Zwecke eine 5proz. alkoholische Lösung von Quecksilberbromid. Man verfährt im übrigen wie bei der Arsenprüfung nach

GUTZEIT, nur legt man über die Mündung des Kölbchens statt des Silbernitratkristalles einen Streifen Filtrierpapier, der mit einigen Tropfen der Quecksilberbromidlösung getränkt ist. Tritt innerhalb einer halben bis einer Stunde keine Gelb- bis Rotbraunfärbung des Quecksilberpapieres ein, so ist kein Arsen in dem betreffenden Wasser vorhanden oder höchstens nur belanglose Spuren davon. Die Empfindlichkeitsgrenze der absoluten Arsenmenge soll bei diesem Verfahren bei 0,002 mg liegen, demnach also noch weit schärfer sein als bei der Arsenprüfung nach GUTZEIT.

Bei der Ausführung der Arsenprüfungen ist selbstverständlich großer Wert auf die Reinheit der verwandten Reagenzien zu legen, besonders natürlich auf ihre ausreichende Arsenfreiheit (blinder Versuch!).

Das einschlägige Schrifttum über Arsen ist von mir in den von der Landesanstalt herausgegebenen Kl. Mitt. **3**, Nr 4/8, 194 (1927) veröffentlicht.

Physikalische Untersuchungsverfahren.

Von physikalischen Untersuchungsverfahren, die in den letzten Jahren zur schnellen Feststellung der Beschaffenheit der Wässer an Ort und Stelle praktische Anwendung gefunden haben, seien zwei kurz besprochen:

1. Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit natürlicher Wässer.

Unsere natürlichen Wässer sind sehr verdünnte Salzlösungen, in denen besonders Kalzium-, Magnesium- und Alkaliverbindungen vorherrschen. Das Vermögen der Salzlösungen, den elektrischen Strom zu leiten, ist abhängig einmal von der Art und dann von der Menge der gelösten Salze. Die Art der Salze tritt im vorliegenden Falle nur verhältnismäßig wenig in Erscheinung, weil nach F. KOHL-RAUSCHS Beobachtungen für verdünnte Lösungen — etwa bis zu $\frac{1}{100}$ normal — das Leitvermögen der hier in Frage kommenden Salze ziemlich gleich ist; daher gibt für die natürlichen Wässer das Leitvermögen einen guten Maßstab für die Menge der im Wasser gelösten Salze. R. WELDERT¹ hat sich in Gemeinschaft mit K. v. KARAFFA-KORBUTT eingehend mit der Anwendbarkeit dieses elektrischen Verfahrens beschäftigt. Auf Grund seiner Untersuchungen gelangt er u. a. zu folgendem Ergebnis:

Die Bestimmung der Menge der in natürlichen Wässern enthaltenen anorganischen Salze mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit,

¹ Über die Anwendbarkeit der Bestimmung des elektrischen Leitvermögens bei der Wasseruntersuchung. Mitt. Landesanst. Wasserhyg. Berl.-Dahlem **1914**, H. 18, 139; **1916**, H. 21, 63, 90 — Wasser u. Abwasser **21**, H. 5, 146 (1925).

welcher Wert bei reinen Wässern dem des Abdampfdruckstandes sehr nahe kommen kann, liefert nach den angestellten Untersuchungen recht genaue Ergebnisse bei Verwendung eines geeigneten Faktors F . Dieser wurde bei den Versuchen zu 0,71—0,73 ermittelt. Bei Wässern mit einem Gehalt an anorganischen Salzen über 700 mg/l muß eine Verdünnung des Wassers durch destilliertes Wasser vorgenommen werden, wenn auf Genauigkeit der Zahlen Wert gelegt wird. Die wesentlichen Vorzüge dieses Verfahrens sind: rasche Ausführbarkeit, die erlaubt, viele Bestimmungen in kurzer Zeit und mit verhältnismäßig geringem Arbeitsaufwand zu erledigen, und die Möglichkeit, sich mit der Probeentnahme jeder Zustandsänderung des Wassers anzupassen und dem etwaigen Ursprung einer solchen durch entsprechende Auswahl der Stellen der Probeentnahme usw. sofort nachzugehen. Man wird so charakteristischere Bilder über den Zustand, z. B. der Vorflut, erhalten als mit Hilfe von Methoden, deren Ergebnisse erst im Laboratorium erhalten werden, also erst dann, wenn die Entnahme dieser oder jener Probe nicht mehr möglich ist, deren Untersuchung eine wünschenswerte Vervollständigung des Bildes der Untersuchungsergebnisse geliefert hätte.

Zur fortlaufenden und schnellen Prüfung auf eine gleichmäßige chemische Zusammensetzung des Wassers von zentralen Wasserversorgungsanlagen, Flüssen und Seen ist dieses physikalische Verfahren zu empfehlen, da auf Grund einer einzigen Leitfähigkeitsbestimmung eine annähernde Feststellung des Salzgehaltes eines Wassers leicht möglich ist.

Zum Nachweise von Flußversalzungen sowie überhaupt zur dauernden Überwachung des Wassers hat sich die Bestimmung des elektrischen Leitvermögens am besten mittels selbstregistrierender Apparate¹ (Gesellsch. f. Meßtechnik in Bochum) nach den Angaben von M. PLEISSNER in der Praxis bereits bewährt.

In all diesen Fällen kann natürlich dieses Verfahren nicht die chemische, bakteriologische und biologische Untersuchung ersetzen, sondern sie soll lediglich als ein Anzeichen dienen, ob und wo eine eingehendere Untersuchung nötig ist.

Ausführlichere Angaben über die Anwendung dieser Methode sind in den nachstehenden Veröffentlichungen enthalten:

FLEISCHER, L.: Die Verwendbarkeit der elektrischen Leitfähigkeit für die Trinkwasseruntersuchung, besonders für die Härtebestimmung. Z. Hyg. **104**, H. 1. u. 2 (1925).

GRAETZ, L.: Die Elektrizität und ihre Anwendungen. 23. Aufl. Stuttgart 1928.

¹ WAGNER, B.: Wasser u. Abwasser **7**, 326 (1913/14); **10**, 299 (1916). — PLEISSNER, M.: Bericht über die Prüfung der im Flußgebiet eingebauten Registrierapparate für die elektrische Leitfähigkeit. Vjber. der Untersuchungsstelle Sondershausen über die Ergebnisse der amtlichen Wasserkontrolle im Wipper-, Unstrut- und Saalegebiet April, Mai, Juni 1914.. Herausgegeben von der Kali-Abwässer-Kommission. Sondershausen, den 15. Juli 1914. Nr 6.

- GRUBE, G.: Grundzüge der theoretischen und angewandten Elektrochemie. 2. Aufl. Dresden u. Leipzig 1930.
- GRÜNHUT, L.: Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit. In seinem Buche Trinkwasser und Tafelwasser, S. 523. Leipzig 1920.
- JANDER, G., u. O. PFUNDT: Die visuelle Leitfähigkeitstitration und ihre praktischen Anwendungen. Stuttgart 1929.
- KOLTHOFF, J. M.: Bedeutung des elektrischen Leitvermögens für die Analyse von Trinkwasser. Wasser u. Abwasser **13**, H. 2, 46 (1918); **14**, H. 7, 212 (1920).
- OHLMÜLLER, W., u. O. SPITTA: Die Untersuchung und Beurteilung des Wassers und des Abwassers. 4. Aufl., S. 19. Berlin 1921.
- OSTWALD, W., u. R. LUTHER: Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen. 4. Aufl. Leipzig 1925.
- PLEISSNER, M.: Über die Messung und Registrierung des elektrischen Leitvermögens von Wässern mit Hilfe von Gleichstrom. Arb. Reichsgesdh.amt **30**, 483 (1909) — Wasser u. Abwasser **2**, 249 (1910).
- SPITTA, O., u. M. PLEISSNER: Neue Hilfsmittel für die hygienische Beurteilung und Kontrolle von Wässern. Arb. Reichsgesdh.amt **30**, 463 (1909).
- STOFF, H.: Über die elektrische Leitfähigkeit natürlicher Wässer. Gesdh.ing. **32**, Nr 5, 75 (1909).
- THIEL, A.: Bestimmung der elektrolytischen Leitfähigkeit. In J. KÖNIG: Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl., **31**, 62. Berlin 1920.
- WÖLLMER, W.: Bestimmung des Salzgehaltes natürlicher Wässer durch Messung ihrer elektrischen Leitfähigkeit. Chem.-Ztg **1918**, Nr 148, 601.

Für die Messung des elektrischen Leitvermögens von Wässern, Abwässern und Salzlösungen an Ort und Stelle hat die Firma Richard Bosse & Co. in Berlin SO 36 nach den Angaben von M. PLEISSNER einen handlichen, tragbaren Apparat erbaut, der von dort mit allem Zubehör bezogen werden kann. Eine ausführliche Gebrauchsanweisung wird jedem Apparat beigelegt. In der Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene wird der PLEISSNERSche Apparat seit längerer Zeit mit Erfolg angewandt.

In dem Sammelblatt Wasser u. Abwasser hat PLEISSNER¹ diesen Apparat an der Hand von Abbildungen eingehend beschrieben und auch praktische Beispiele für die Berechnung des Widerstandes und des spezifischen Leitvermögens mitgeteilt. Ferner sind in der genannten Arbeit zur Erleichterung der Rechnungen zwei ausführliche Tabellen beigelegt.

2. Das Wasser-Interferometer, ein optisches Meßinstrument.

Ein optisches Verfahren zur schnellen Unterrichtung über die chemische Beschaffenheit eines Wassers besitzt man neuerdings auch in dem Wasser-Interferometer von F. LÖWE, das von der Firma Carl Zeiss in Jena gebaut wird. Während durch die Leitfähigkeitsbestimmungen lediglich der Gehalt eines Wassers an Elektrolyten ermittelt wird, kann mit dem Interferometer auch noch der Gehalt des Wassers an kolloiden Verbindungen festgestellt werden.

¹ **2**, 249 (1910).

Zur Bestimmung der Kolloidstoffe¹ in Wässern soll sich das Interferometer besonders eignen. In der Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene wird das Instrument seit einiger Zeit bereits angewandt (vgl. W. MARZAHN: Mitt. Landesanst. Wasserhyg. Berl.-Dahlem 1916, H. 21, 63, 92).

Die Bestimmung im Wasser-Interferometer ist eine Differenzmessung, die durch den Unterschied der Lichtbrechung der untersuchten Wasserprobe und des Vergleichswassers hervorgerufen wird. Der Apparat ist leider ziemlich kostspielig. Nähere Angaben über Bau und praktische Anwendung des Wasser-Interferometers sind in nachstehenden Veröffentlichungen zu finden:

BERL, E., u. L. RANIS: Die Anwendung der Interferometrie in Wissenschaft und Technik. Berlin 1928.

LÖWE, F.: Optische Messungen des Chemikers und des Mediziners. Dresden u. Leipzig 1925.

MARC, R.: Über die Bestimmung der Konzentration kolloidaler Lösungen mittels des neuen Flüssigkeits-Interferometers. Chem.-Ztg 1912, Nr 58, 537. — Interferometer für Gas und Wasser. Kali 7, 169 (1913) — Kolloidchem. Beih. 1914, Nr 5, 375.

OLSZEWSKI, W.: Praktische Erfahrungen im Wasserwerkslaboratorium. Gas- u. Wasserfach 65, H. 35 (1922).

Radioaktivität².

Neuere Untersuchungen haben ergeben, daß fast alle Grund- und Quellwässer mehr oder weniger radioaktiv sind. Die Radioaktivität eines Wassers wird im wesentlichen durch den Gehalt an gasförmigen Emanationen (meistens des Radiums, mitunter des Thoriums, selten des Aktiniums) bedingt, neben denen auch geringe Mengen von radioaktiven Salzen zugegen sein können. Die Emanationen sind in Wasser löslich und lassen sich durch genügendes Schütteln, Quirlen oder Kochen daraus entfernen. Die Bestimmung der Radioaktivität kommt für gewöhnlich bei Trink- und Wirtschaftswässern³ nicht in Betracht, während sie bei Mineralwässern meist von Bedeutung ist.

Radioaktive Stoffe (Uran, Thorium) erzeugen beim freiwilligen gesetzmäßigen Zerfall ihrer Atomkerne gasförmige Produkte (Emanationen), die ziemlich rasch in neue feste Körper (radioaktive Niederschläge) übergehen und dabei α -Strahlen (Heliumatome) aus-

¹ Vgl. auch OHLMÜLLER-SPITTA: Wasser u. Abwasser. 4. Aufl., S. 24. Berlin 1921.

² Dieser Abschnitt ist gemeinsam mit meinem Kollegen Prof. Dr. H. STOFF bearbeitet worden.

³ HENDRICH, F.: Chemie und chemische Technologie radioaktiver Stoffe. S. 86. Berlin 1918; ferner Wasser u. Abwasser 17, H. 1, 24–26 (1922); 18, H. 6, 181 (1923); 20, H. 3, 96 (1925); 21, H. 6, 174 (1926). — BUNTE, H.: Das Wasser, S. 260. Braunschweig 1918. — GOTSCHLICH, E.: Handbuch der hygienischen Untersuchungsmethoden. Jena 1926.

senden. Durch diese Strahlen werden die in der Umgebung befindliche Luft bzw. die in letzterer enthaltenen Gase (Sauerstoff, Stickstoff usw.) ionisiert, d. h. elektrisch leitend gemacht. Der Grad dieser Ableitung ist ein Maß für die Menge der ionisierten Gasmoleküle und somit auch für die Menge der sie hervorbringenden Emanationen. Die erhöhte elektrische Leitfähigkeit der Luft wird durch ein Elektroskop nachgewiesen, dessen Metallblättchen oder Quarzfäden bei zugeführter elektrischer Ladung (z. B. durch ein Trockenelement) auseinander-spreizen, bei Entladung durch die entstandenen Gasionen innerhalb einer bestimmten Zeit zusammenfallen. Hierauf beruhen die zur Prüfung und Bestimmung der Radioaktivität eines Wassers benutzten Apparate von C. ENGLER und H. SIEVEKING, H. MACHE und ST. MEYER, H. W. SCHMIDT, H. GREINACHER, TH. WULF, A. BECKER u. a., bei denen die gelösten Emanationen durch die oben erwähnten Maßnahmen aus dem Wasser entfernt und dann nach Vermischung mit einer bekannten Raummenge Luft in einem metallischen Behälter („Ionisierungskörper“) mit Zerstreuungskörper, der am Elektroskop befestigt wird, eingeschlossen werden.

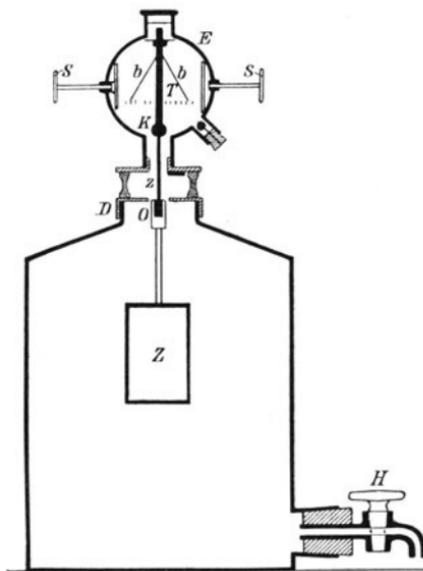


Abb. 40. Fontaktoskop.
bb = Aluminiumblättchen, *D* = oberer Stopfen,
E = Elektroskop, *H* = Hahn, *ss* = Schutzbalken,
T = Metallstiel, *zZ* = Zerstreuungszylinder.

Für Untersuchung an Ort und Stelle ist besonders das handliche, bequem mitzuführende Fontaktoskop von C. ENGLER und H. SIEVEKING geeignet, das von der Firma Günther & Tegetmeyer in Braunschweig zu beziehen ist.

Für die Beurteilung, welche der genannten Emanationen vorliegt, ist die Kenntnis ihrer Halbwertszeit wichtig, d. h. der Zeit, bis das im Zerfall begriffene Element in das nächste übergegangen ist; sie beträgt für Radium-Emanation 3,85 Tage, für Thorium-Emanation 54,5, für Aktinium-Emanation 3,92 Sekunden.

Die Radioaktivität der Quellwässer wurde früher nur durch MACHE-Einheiten (M.E.) = 10^3 elektrostatische Einheiten ausgedrückt. Neuerdings wird als Maßeinheit das Eman = 0,275 M.E. = 10^{-10} Curie im Liter empfohlen; 1 Curie ist die Emanationsmenge, die mit 1 g reinem Radium im radioaktiven Gleichgewicht steht. Den Messungen sollen Normallösungen (Radiumsalzlösungen mit

bekanntem Emanationsgehalt) zugrunde gelegt werden. Man ist übereingekommen, den Gehalt an Emanation im Liter im Augenblick der Wasserentnahme als die Stärke der Quelle zu bezeichnen und die nach dem Austreiben der Emanationen erhaltenen Messungsergebnisse auf diesen Zeitpunkt zurückzurechnen. Nachstehend sei der Gehalt einiger Mineralwässer an Radium-Emanation mitgeteilt:

	M.E.
Kreuznach, verschiedene Solquellen (Porphy)	24—171
Baden-Baden, Büttquelle (Porphy)	126
Wildbad Gastein, Hauptquelle (Gneis)	166
Landeck i. Schl., Georgenquelle (Gneis, Basalt)	206
Joachimsthal i. Tschech., Wernerschacht (Quellfassung)	600
Brambach, Wetzinquelle (Granit)	2400
Oberschlema, verschiedene Eisenquellen (Granit)	bis 5800

Die neue Thermal-Solquelle in Heidelberg zeigt als einzige Quelle Deutschlands neben Radium-Emanation (3,8 M.E.) nennenswerte Mengen gelöster Radiumsalze (entsprechend $14,1 \times 10^{-7}$ mg/l Ra). Die Sedimente (Absätze) vieler Quellen enthalten Radium- und Thoriumsalze in deutlich nachweisbaren Beträgen. Hiernach sollte man Emanations- und Radiumsalzquellen unterscheiden.

Die Entdeckung der Radioaktivität hat nur für wenige Heilquellen die gehoffte Erklärung ihrer therapeutischen Wirkung („Brunnengeist“) gebracht, da die Mehrzahl derselben einen Radium-(Emanations-) Gehalt von unter 3—4 M.E. aufweist. Selbst bei den stark radioaktiven Quellen bildet diese Eigenschaft nur einen der die Gesamtwirkung ausmachenden Faktoren.

Solche Quellen werden zu Trink-, Bade- und Inhalationskuren benutzt. Für Trinkkuren kommen nur die stärksten Quellen in Betracht, weil dabei nach den bisherigen Ergebnissen der Radiumtherapie dem Körper täglich mindestens 1000—10 000 M.E. zugeführt werden müssen. Bei Bade- und Inhalationskuren dagegen haben geringere Mengen — etwa 25—50 M.E. je Liter Wasser — schon gute Wirkungen ausgeübt. Diese Mengen sollten deshalb nach ASCHOFF einer Abgrenzung spezieller „Radiumquellen“ zugrunde gelegt werden, was nicht ausschließt, daß auch geringere Mengen in Verbindung mit den übrigen Bestandteilen die Heilwirkung einer Quelle hervorgerufen können. Über Radioaktivität und Kropf vgl. K. WOLF: Arch. f. Hyg. 104, 2 (1930).

Bekanntere Werke über Radioaktivität.

- ASCHOFF, K.: Die Radioaktivität der deutschen Heilquellen. München 1925.
 BECKER, A.: Physik der radioaktiven Meßmethoden, in H. MEYER: Lehrbuch der Strahlentherapie 1. Berlin u. Wien 1925.
 CENTNERSZWER, M.: Das Radium und die Radioaktivität. 2. Aufl. Leipzig und Berlin 1921.
 CURIE, P., u. B. FINKELSTEIN: Die Radioaktivität. Leipzig 1912.
 DIETRICH u. KAMINER: Handbuch der Balneologie, medizinischen Klimatologie und Balneographie. Leipzig 1919.
 FAJANS, K.: Radioaktivität und die neueste Entwicklung der Lehre von den chemischen Elementen. 4. Aufl. 1930.

- FERNAU, A.: Physik und Chemie des Radium und Mesothor. 2. Aufl. Wien 1926.
- GEIGER, H., u. W. MAKOWER: Meßmethoden auf dem Gebiet der Radioaktivität. Leipzig 1920.
- GOCKEL, A.: Die Radioaktivität von Boden und Quellen. Braunschweig 1914.
- GUDZENT, F.: Grundriß zum Studium der Radiumtherapie. 1919.
- GRÜNHUT, L.: Untersuchung von Mineralwasser, in J. KÖNIG: Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl., 3. Berlin 1921.
- HENRICH, F.: Chemie und chemische Technologie radioaktiver Stoffe. Berlin 1918.
- HEVESY, G. VON, u. F. PANETH: Lehrbuch der Radioaktivität. Leipzig 1923. Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik. Leipzig: S. Hirzel; ferner Radium-Therapie. Berlin.
- KIONKA, H.: Untersuchung und Wertbestimmung von Mineralwässern und Mineralquellen. In Abderhaldens Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden IV 8, H. 8. Berlin u. Wien 1928.
- KOHLRAUSCH, K. W. F.: Radioaktivität. Leipzig 1928.
- LUDEWIG, P.: Radioaktivität. Berlin u. Leipzig 1921.
- MARX, E.: Handbuch der Radiologie. Leipzig 1925.
- MEYER, R. J.: Edelgase. In Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl., 1. Berlin 1926.
- MEYER, ST., u. E. R. V. SCHWEIDLER: Radioaktivität. Leipzig u. Berlin 1916.
- SOMMER, E.: Emanation und Emanationstherapie. 2. Aufl. München 1925. Z. Bäderkde. Bäder- u. Verkehrsverlag in Berlin SW 11.

Muster für die Untersuchung von Grund- und Oberflächenwasser.

Werden nach Beendigung der Voruntersuchungen an der Entnahmestelle Wasserproben einem Laboratorium zur weiteren Prüfung übersandt, so ist es häufig wünschenswert, sogleich noch Angaben über die Art und Ausdehnung der Untersuchung auf diese oder jene Bestandteile bei den einzelnen Proben zu machen. In den beifolgenden Mustern sind einige Beispiele für die Untersuchung von Trink- und Brauchwasser sowie Kesselspeise- und Oberflächenwasser aufgeführt.

Wie die einzelnen Muster erkennen lassen, stellen diese verschiedene Grade der geringeren oder weitgehenderen Untersuchung eines Wassers dar; sie sollen lediglich Anhaltspunkte geben für den Umfang einer Wasseruntersuchung für verschiedene Zwecke der Benutzung. Eine einfache Übertragung auf alle in Betracht kommenden Fälle darf natürlich nicht stattfinden. Es muß in der Praxis jedes Schematisieren möglichst vermieden werden¹. Die angegebenen Muster sollen, wie gesagt, nur Anhaltspunkte bieten für den besonderen Fall im einzelnen.

¹ WERVEKE, L. VAN: Gegen die schematische Wasseranalyse. Internat. Z. Wasserversorg. 4, Nr 20/21, 112 (1917).

Die einzelnen Beispiele habe ich der Gebührenordnung der Preuß. Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene zu Berlin-Dahlem entnommen.

A. Wasser für Trink- und Brauchzwecke.

1. Prüfung auf Brauchbarkeit als Trink- und Wirtschaftswasser bei Einzelbrunnen — zur Untersuchung erforderliche Menge 2 l — (äußere Beschaffenheit, Reaktion, Salpetersäure, salpetrige Säure, Ammoniak, Chlor, Eisen, Kaliumpermanganatverbrauch, Gesamthärte, mikroskopisch-biologischer Befund).

2. Prüfung auf Brauchbarkeit zur Speisung kleinerer zentraler Wasserversorgungsanlagen für Gemeinden usw. — zur Untersuchung erforderliche Menge 2 l — (äußere Beschaffenheit, Reaktion, Gesamtmenge der suspendierten Stoffe, Salpetersäure, salpetrige Säure, Ammoniak, Chlor, Eisen, Mangan, Kaliumpermanganatverbrauch, Gesamthärte, temporäre Härte, bleibende Härte, freie Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, mikroskopisch-biologischer Befund).

3. Prüfung auf Brauchbarkeit zur Speisung größerer zentraler Wasserversorgungsanlagen mit besonderer Berücksichtigung der Verwendung für technische Zwecke — zur Untersuchung erforderliche Menge 2 l — (äußere Beschaffenheit, Reaktion, Gesamtmenge der suspendierten Stoffe, Salpetersäure, salpetrige Säure, Ammoniak, Chlor, Eisen, Mangan, Kaliumpermanganatverbrauch, Kalk, Magnesia, Gesamthärte, temporäre Härte, bleibende Härte, freie Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, mikroskopisch-biologischer Befund).

4. Ausführliche Wasseruntersuchung — zur Untersuchung erforderliche Menge 3 l — (äußere Beschaffenheit, Reaktion, Alkalität, Gesamtmenge der suspendierten Stoffe, Salpetersäure, salpetrige Säure, Ammoniak, Chlor, Eisen, Mangan, Kaliumpermanganatverbrauch, Kalk, Magnesia, Gesamthärte, temporäre Härte, bleibende Härte, Schwefelsäure, Gesamtmenge des Abdampfrückstandes, sein Glührückstand bzw. Glühverlust, freie Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, mikroskopisch-biologischer Befund).

5. Prüfung auf Brauchbarkeit als Kesselspeisewasser — zur Untersuchung erforderliche Menge 2 l — (äußere Beschaffenheit, Reaktion, Salpetersäure, salpetrige Säure, Ammoniak, Chlor, Eisen, Kaliumpermanganatverbrauch, Kalk, Magnesia, Gesamthärte, temporäre Härte, bleibende Härte, Gesamtmenge des Abdampfrückstandes, mikroskopisch-biologischer Befund).

B. Oberflächenwasser (Feststellung des Reinheitsgrades von Flüssen usw.).

1. Einfachere Untersuchung — zur Untersuchung erforderliche Menge 2 l — (äußere Beschaffenheit, Reaktion, Salpetersäure, salpetrige Säure, Ammoniak, Chlor, Kaliumpermanganatverbrauch, Schwefelwasserstoff, mikroskopisch-biologischer Befund).

2. Ausführlichere Untersuchung — zur Untersuchung erforderliche Menge 2 l — (äußere Beschaffenheit, Reaktion, Gesamt-

menge der suspendierten Stoffe, ihr Glühverlust bzw. Glührückstand, Salpetersäure, salpetrige Säure, Ammoniak, Chlor, Kaliumpermanganatverbrauch, Sauerstoff und Sauerstoffzehrung, Schwefelwasserstoff, mikroskopisch-biologischer Befund).

3. Umfangreiche Untersuchung zwecks Feststellung auch technischer Verunreinigungen — zur Untersuchung erforderliche Menge 3 l — (äußere Beschaffenheit, Reaktion, Gesamtmenge der suspendierten Stoffe, ihr Glührückstand bzw. Glühverlust, Gesamtmenge des Abdampfrückstandes, sein Glührückstand bzw. Glühverlust, Salpetersäure, salpetrige Säure, Ammoniak, Chlor, Kaliumpermanganatverbrauch, Kalk, Magnesia, Schwefelsäure, Säurebindungsvermögen, Sauerstoff und Sauerstoffzehrung, Schwefelwasserstoff).

Über die durchschnittliche chemische Zusammensetzung von Grund- und Oberflächenwasser.

Im nachstehenden seien noch einige Angaben über die durchschnittliche chemische Zusammensetzung von Grund- und Oberflächenwasser¹ gemacht. Einleitend muß jedoch gleich bemerkt werden, daß ich diesen Abschnitt auf besonderen, von verschiedenen Seiten angeregten Wunsch verfaßt habe. Ich bin mir bewußt, daß diese Aufgabe allgemein nicht oder mindestens schwer zu lösen ist. Die mitgeteilten Zahlen sind von mir auf Grund langjähriger Untersuchungen sowie unter weitgehender Berücksichtigung des mir zur Verfügung stehenden Schrifttums zusammengestellt.

I. Trink- und Wirtschaftswasser.

Früher war es allgemein üblich, sog. „Grenzzahlen“ für den Gehalt eines guten Trink- und Wirtschaftswassers aufzustellen. Dies ist jedoch nicht angängig.

Grenzwerte für Wässer in dem Sinne, daß daraus im einzelnen Falle auf die hygienische Zulässigkeit oder Unzulässigkeit eines Wassers geschlossen werden könnte, gibt es nicht. Es kommt in jedem Fall auf die Verhältnisse in ihrer Gesamtheit an. Ein bestimmter Wert, der in dem einen Falle nach der gesamten Sachlage für eine Verunreinigung spricht, kann in einem anderen Falle ganz unverdächtig sein.

Man kennt viele Wässer mit hohem Gehalt an Chloriden, Kalk- und Magnesiaverbindungen, organischen Stoffen usw., die hygienisch durchaus einwandfrei sind. Man vergleiche z. B. nur einmal die

¹ Vgl. auch A. REICH: Das Wasser **16**, Nr 22, 261 (1920).

Tabellen von H. BUNTE¹ und J. KÖNIG² über die chemische Zusammensetzung des Leitungswassers der größten deutschen Städte. Aus dieser Zusammenstellung ist deutlich ersichtlich, daß genaue Grenzwerte für Wasser sich nicht geben lassen. J. KÖNIG³ sagt hierüber in sehr treffender Weise: „Die Trinkwasserfrage will, wie die der Flußverunreinigung, örtlich geprüft sein. Für die Brunnenwässer eines Ortes kann als Regel gelten, daß der durchschnittliche Gehalt desselben den durchschnittlichen Gehalt des natürlichen, nicht verunreinigten Wassers derselben Gegend und derselben Bodenformation nicht wesentlich überschreiten darf.“

Immerhin erscheint es wünschenswert, gewisse Anhaltspunkte für die chemische Zusammensetzung gewöhnlicher Trink- und Wirtschaftswässer mitzuteilen, die lediglich als Vergleichswerte dienen sollen. Auf Grund der vielen Wasseruntersuchungen, die im Laufe der Jahre in der Landesanstalt ausgeführt wurden, bin ich zu nachstehenden Ergebnissen⁴ — Durchschnittswerten — gelangt. Vgl. auch K. THUMM: Die chemische Wasserstatistik der deutschen Gemeinden und ihre Ergebnisse. Gas- u. Wasserfach **69**, H. 36 (1926); **72**, H. 15 ff. (1929), der auf Grund eingehender Erhebungen praktisch zu dem gleichen Ergebnis kommt.

In guten Wässern sind meist enthalten, ausgedrückt in Litermilligramm — lmg:

Abdampfrückstand:	unter 500
Nitrate (Salpetersäure) (N_2O_5):	„ 30
Nitrite (salpetrige Säure) (N_2O_3):	fehlt.

Anmerkung: Das aus einer Enteisungsanlage austretende oder in zinkhaltigem Leitungsmaterial gestandene Wasser enthält anfangs mitunter geringe Mengen von N_2O_3 , die durch Oxydation aus dem NH_3 oder durch Reduktion aus N_2O_5 entstanden sind.

Ammoniak (NH_3): Spuren. In eisenhaltigen Grundwässern sowie in Moorwässern oft bis zu 1 mg NH_3 im Liter und auch bisweilen noch mehr.

Chloride (Chlor) (Cl):	unter 30
Sulfate (Schwefelsäure) (SO_3):	„ 60
Kaliumpermanganatverbrauch:	„ 12
Gesamthärte (deutsche Grade):	„ 18°

Reaktion gegen Lackmuspapier und Rosolsäurelösung: schwach bis deutlich alkalisch.

p_H größer als 7,0.

¹ Chemische Beschaffenheit des Wassers deutscher Städte. J. Gasbel. u. Wasserversorg. **58**, Nr 7, 76 (1915).

² Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl., **2**, 1404. Berlin 1904.

³ Die Verunreinigung der Gewässer. 2. Aufl., **1**, 56. Berlin 1899.

⁴ KLUT, H.: Wie muß gutes Trink- und Brauchwasser beschaffen sein? Wasser u. Gas **10**, Nr 3, 81 (1919) — Kl. Mitt. Landesanst. **3**, Nr 9/11 (1927).

Phosphorsäure (P_2O_5): höchstens Spuren. Größere Mengen deuten fast immer auf Verunreinigungen des Wassers hin.

Kaliverbindungen fehlen meist. Die Anwesenheit größerer Mengen — etwa über 10 mg K_2O in 1 l — läßt sehr häufig auf nachteilige äußere Beeinflussungen des Wassers schließen. In normalen Fischgewässern beträgt der durchschnittliche Kaligehalt 3—4 mg K_2O nach CZENSNY.

II. Kesselspeisewasser.

Über die an ein Wasser zum Kesselspeisen zu stellenden Anforderungen sowie über die geeignete Beschaffenheit des Kesselwassers seien kurz folgende allgemeine Angaben gemacht:

Das Kesselspeisewasser soll gegen Lackmuspapier alkalisch reagieren. Sein Gehalt an salpetersauren Salzen (Nitraten) soll möglichst unter 50 mg (N_2O_5) und an Chloriden unter 200 mg (Cl) im Liter betragen. Sein Gehalt an organischen Stoffen soll besonders bei mineralstoffarmen, weichen Wässern möglichst gering sein, am besten unter 30 mg Kaliumpermanganatverbrauch für 1 l. Der Gehalt des Wassers an Gips und Kieselsäure sei gering, da diese einen festen, steinartigen Kesselansatz bilden. Der Abdampfdruckstand betrage unter 300 mg im Liter. Das Wasser muß außerdem frei sein von aggressiver Kohlensäure und Schwefelwasserstoff. Der Gehalt an gelöstem Luftsauerstoff soll nicht mehr als 5 mg/l betragen und für destilliertes Wasser möglichst nicht über 1 mg/l. Das Kesselblech wird ferner durch folgende im Wasser vorhandene Stoffe angegriffen: durch freie Säure, Öl, Fett, Teer, Chlormagnesium, Kalziumhydroxyd, Zucker u. a.

Im allgemeinen kann man sagen, daß ein dünner, feiner und fester Kesselsteinansatz ein gutes Schutzmittel gegen metallangreifendes Wasser ist.

Von welchen Härtegraden an eine Wasserenthärtung erforderlich wird, läßt sich allgemein schwer sagen, weil das von der Wasserbeschaffenheit, der Kesselart, der Betriebsdauer und der Kesselbeanspruchung abhängt. Für leicht zu reinigende Großwasserraumkessel (Flammrohrkessel) sollte die Gesamthärte im allgemeinen nicht höher als 6 deutsche Grade sein, wogegen bei schwer oder gar nicht befahrbaren, besonders Wasserrohrkesseln, schon von etwa 3 deutschen Graden an eine Enthärtung angezeigt ist. Die geringsten Härtegrade vertragen die Hochleistungs- und Steilrohrkessel, die zweckmäßig nur mit luftsauerstoff- und mineralstoffarmem Wasser gespeist werden sollten.

Für die Beschaffenheit des Kesselwassers gelten nach A. SPITTLER, Wolfen, folgende Richtlinien: a) Zum Schutze gegen den Eisenangriff soll der Alkaligehalt des Kesselinhaltes nicht unter 0,4 g/l Natriumhydroxyd (NaOH) oder 1,85 g/l Soda (Na_2CO_3) betragen. Für den praktischen Betrieb soll die Höchstgrenze für Soda auf 3 g/l und für Ätznatron auf 2 g/l festzusetzen sein. Die natürlich zu erwartenden, angreifenden Wirkungen der alkalischen Lösungen

auf zinkhaltige Kesselarmaturen lassen sich durch Verwendung von Eisen- oder Stahlarmaturen leicht vermeiden, sofern reine Rotgußarmaturen nicht in Frage kommen.

b) Der Gesamtgehalt an gelösten Salzen soll nicht über 20 g im Liter Kesselwasser = 2° Bé betragen, da sonst leicht Schäumen, „Spucken“ eintreten kann.

c) Die Härte des Kesselinhaltes (sog. Resthärte) soll unter 2 deutschen Graden liegen.

Schriftennachweis.

- BARTH, F.: Die Dampfkessel. 4. Aufl. Sammlung Göschen. Berlin u. Leipzig 1926.
- BLACHER, C.: Das Wasser in der Dampf- und Wärme-Technik. Leipzig 1925.
- BRAUNGARD, K.: Neuere Erfahrungen bei der Aufbereitung von Kesselspeisewasser. Die Wärme 48, Nr 37 (1925).
- CLAUSSEN, E.: Entstehung und Verhütung des Kesselsteins. 4. Aufl. Berlin 1920.
- FISCHER, F.: Das Wasser. Leipzig 1914.
- FRANTZ, G.: Dampfkesselschäden. Kattowitz (O.-S.) 1915.
- HEIDEPRIEM, E., J. BRACHT u. G. HAUSDORFF: Die Reinigung des Kesselspeisewassers. 2. Aufl. Berlin 1909.
- KLEIN, R.: Salzgehalt im Speisewasser. Die Wärme 53, Nr 21/22 (1930).
- SCHMID, K.: Reinigung und Untersuchung des Kesselspeisewassers. 2. Aufl. Stuttgart 1921.
- SPLITTGERBER, A.: Über den derzeitigen Stand der Kesselspeisewasserpflge mit besonderer Berücksichtigung der Speisung von Hochdruckkesseln. Jb. Vom Wasser 2. Berlin 1928.
- STUMPER, R.: Die Chemie der Bau- und Betriebsstoffe des Dampfkesselwesens. Berlin 1928.
- Speisewasserpflge. Vereinigung der Großkesselbesitzer E. V. in Charlottenburg. 1926. — Zur Sicherheit des Dampfkesselbetriebes. Berlin 1927; ferner Kesselbetrieb. Sonderh. 14.
- Untersuchungsverfahren für Kesselspeisewasser erhältlich durch Laboratorium der Dampfkessel-Überwachungsvereine, Magdeburg, Adelheidring 16.

III. Fluß-, Seewasser usw.

Noch schwieriger ist meines Erachtens, nähere Anhaltspunkte für den Begriff „Flußverunreinigung“ zu geben. Die chemische Zusammensetzung der deutschen Flüsse ist sehr verschieden. Grenzwahlen lassen sich schon aus diesem Grunde bei Oberflächenwasser kaum aufstellen. Flußverunreinigungen ersten Grades können Schlammbankbildungen und dadurch eine Hebung der Flußsohle hervorrufen. Eingehend über die Bedeutung der Grenzwerte bei Oberflächenwässern äußert sich G. ADAM¹. An Hand einer ausführlichen Tabelle zeigt er, wie verschiedenartig die Grenzwerte sind, die vorgeschlagen oder gefordert wurden. Nachstehend sei als Anhalt die Züricher Verordnung² vom 1. Juni 1881 mit-

¹ ADAM, G.: Der gegenwärtige Stand der Abwässerfrage, S. 62—63. Braunschweig 1905; ferner Wasser u. Abwasser 20, H. 1, 23 (1924).

² Vgl. C. SCHLATTER: Z. Hyg. 9, 58 (1890).

geteilt, die auch K. B. LEHMANN¹, Würzburg, in seinem bekannten Hygienischen Handbuch abgedruckt hat.

Diese verlangt, daß fließendes Wasser 50 m von der Einlaufstelle des Abwassers, stehendes 100 m von derselben entfernt nicht mehr in 1 l enthalten darf als:

a) So viel gelöste oder ungelöste organische Stoffe, als etwa 60 mg Kaliumpermanganat verbrauchen.

b) Etwa 1 mg organischen Stickstoff.

c) 2 mg Kupfer oder Blei. (Die Bleizahl halte ich, wenn gegebenenfalls das Wasser dem menschlichen Genuß dienen soll, für zu hoch. 0,5 mg Pb in 1 l würde ich schon als höchstzulässig bezeichnen. Vgl. unter „Blei“. D. Verf.)

d) 0,05 mg Arsen in irgendeiner Form. Vgl. Abschnitt über Arsen.

e) 1 mg wirksames Chlor (durch Säuren frei werdend).

f) 1 mg Schwefelwasserstoff (auch als Sulfid, durch Säuren frei werdend).

g) So viel Alkali, daß die Alkalität 10 ccm Normalkalilauge in 1 l entspricht.

h) So viel freie Säure, daß die Azidität 10 ccm Normalsalzsäure in 1 l entspricht.

i) So viel färbende Bestandteile, daß das Wasser in 10 ccm hoher Schicht in einem weißen Gefäße noch keine bestimmte Farbe zeigt.

Im übrigen wird man zweckmäßig den zulässigen Grad der Beeinflussung eines Oberflächenwassers durch zugeführte Abwässer nach den in den einzelnen Fällen vorliegenden besonderen Verhältnissen und den durch die Benutzungsart des Wassers gebotenen Anforderungen zu entscheiden haben.

Eine ungefähre chemische Zusammensetzung von Flußwasser und Wasser aus Seen möge folgende Zahlentafel zeigen:

	Nicht verunreinigt, langsam fließender Fluß	Großer reiner See
	mg im Liter	
Schwebestoffe	3—10	1—3
Abdampfrückstand	bis 200	100—200
Permanganatverbrauch	15—30	3—20
Phosphorsäure, Kali und Eisen .	Spuren	Spuren
Gesamtstickstoff	0—2	0,2—2
Gelöster Sauerstoff	etwa 8—14	etwa 8—14

Schriftennachweis über Verunreinigungen der Gewässer.

ABEL u. HEILMANN: Die Reinhaltung der Flüsse unter Berücksichtigung der wirtschaftlichen Belange der Anlieger. Mitt. d. Wasserwirtschaftl. Verbandes f. Thüringen e. V. in Weimar, März 1930.

BEGER, H. u. E.: Biologie der Trink- und Brauchwasseranlagen. Jena 1928.

BUNTE, H.: Das Wasser. Braunschweig 1918.

¹ LEHMANN, K. B.: Methoden der praktischen Hygiene. 2. Aufl., S. 260 bis 261. Wiesbaden 1901; ferner ILZHÖFER: Zur Methode der Flußwasseruntersuchung. Gesdh.ing. 53, H. 14 (1930).

- FICKERT: Die Verunreinigung und Selbstreinigung der fließenden Gewässer. Bautzen 1919.
- HALBFASS, W.: Grundzüge einer vergleichenden Seenkunde. Berlin 1923.
- HELPER, H.: Die Verunreinigung der Gewässer. Beitr. z. Naturdenkmalpflege **14**, 85ff. (1930).
- KNAUTHE, K.: Das Süßwasser. Neudamm 1907.
- KOLKOWITZ, R.: Die biologische Selbstreinigung der natürlichen Gewässer. In Lafars Handbuch der technischen Mykologie **3**, Kap. 14, 370. Jena 1906.
- LAMPERT, K.: Das Leben der Binnengewässer. 3. Aufl. Leipzig 1925.
- LAUTERBORN, R.: Die Verunreinigung der Gewässer. Ludwigshafen a. Rh. 1908.
- MACHATSCHKE, F.: Physiogeographie des Süßwassers. Leipzig u. Berlin 1919.
- MAHR: Die zulässige Belastung eines Gewässers durch Abwasser. Tech. Gemeindebl. **1929**, Nr 15 u. 16; **1930**, Nr 15.
- PRITZKOW, A.: Verunreinigung und Selbstreinigung der Gewässer in chemischer Beziehung. In Weyls Handbuch der Hygiene. 2. Aufl., **2**, 467. Leipzig 1914.
- SCHMIDT, C. W.: Der Fluß. Leipzig 1917.
- SPITTA, O.: Untersuchungen über die Verunreinigung und Selbstreinigung der Flüsse. Arch. f. Hyg. **38**, 233 (1900).
— Weitere Untersuchungen über Flußverunreinigung. Arch. f. Hyg. **46**, 64 (1903) — Grundriß der Hygiene. Berlin 1920.
- SPLITTGERBER, A.: Die in Literatur und Praxis gemachten Fortschritte auf dem Gebiete der Überwachung der Flüsse. H. 5 (Verein für Wasser- u. Gaswirtschaft, E. V.). Berlin-Friedenau 1917.
- THIENEMANN, A.: Die Binnengewässer. Stuttgart 1925.
- WEIGELT, C., u. H. MEHRING: Die Schwankungen im Gehalt der Begleitstoffe unserer natürlichen Gewässer. Chem. Ind. **31**, 472 (1908).
- WILHELMI, J.: Die biologische Selbstreinigung der Flüsse. In Weyls Handbuch der Hygiene. 2. Aufl., **2**, 503. Leipzig 1914.
- ZELLNER, H.: Die Verunreinigung der deutschen Flüsse durch Abwässer der Städte und Industrien. Berlin 1914.
- Mitteilungen aus der Preuß. Landesanstalt für Wasserhygiene zu Berlin-Dahlem. Berichte über die Beseitigung der Kaliabwässer H. 21—26. Berlin 1916—1921; sowie die von der Landesanstalt herausgegebenen Kl. Mitt.
- Erl. d. Pr. Min. f. Ldw., Domän. u. Forst. v. 1. X. 30 betr. Reinhaltung der Gewässer.

IV. Fischgewässer¹.

Für die Fische ist die Beschaffenheit des Wassers auch von besonderer Bedeutung, da sie in dieser Hinsicht bestimmte Anforderungen stellen.

Im allgemeinen lieben Fische ein helles und klares Wasser, doch ziehen manche trüberes Wasser vor, z. B. der Zander und viele Arten gedeihen ebenso in klarem wie trübem Wasser. Empfindlich gegen häufig vorkommende Wassertrübungen ist die Forelle, sie verschwindet allmählich aus Gewässern, die wiederholt und häufig getrübt werden.

¹ Dieser Abschnitt ist von dem fischereibiologischen Mitgliede der Landesanstalt, Herrn Prof. Dr. H. HELPER, durchgesehen, wofür ich ihm zu Dank verpflichtet bin.

Die Fische stellen an den Sauerstoffgehalt des Wassers recht verschiedene Ansprüche. Wir haben Fische, z. B. die Forellen, welche mindestens 5,0 mg Sauerstoff im Liter Wasser haben wollen, gewöhnlich aber 10–12 mg/l beanspruchen, andere Fische begnügen sich mit bedeutend weniger, z. B. die Karauschen (gewöhnlich etwa 6 mg/l, unterste Grenze etwa 0,7 mg/l). Man muß aber nicht meinen, daß der Fisch mit derjenigen Sauerstoffmenge zufrieden ist, bei der er noch aushalten kann, ohne zu sterben. Unsere Fische wandern vielmehr, wenn sie dazu in der Lage sind, bereits aus, wenn der Gehalt des Sauerstoffes auf 3–4 mg sinkt. Der Zander stirbt bereits bei 2,0 mg. Von den Weißfischen z. B. verhalten sich die einzelnen Arten recht verschieden, die Plötze ist sehr empfindlich gegen Sauerstoffmangel, der Ukelei weniger, und die Karausche hält unter Umständen noch bei 0,75–0,5 mg aus. Teichfische vertragen einen viel größeren Sauerstoffmangel als Wildfische. Erklärlich ist dies, weil die Teichfische von Jugend auf an sauerstoffärmeres Wasser gewöhnt sind. Versuche in dieser Richtung mit Teichfischen sind daher ganz wertlos. Neben Sauerstoffmangel (Schwefelwasserstoffentwicklung durch Fäulnisvorgänge) ist freie Kohlensäure im Wasser für Fische besonders gefährlich. Über die Rolle des Sauerstoffs in Fischwässern vgl. die näheren Angaben in den Mitt. Fischereivereine 33, Nr 2 (1929).

Ein Fischwasser darf nicht sauer reagieren, schon eine geringe Menge Säure kann ein Fischleben unmöglich machen. Zu starke Alkalität ist aber auch schädlich.

Manche Abwässer, welche das Leben der Fische selbst in keiner Weise beeinträchtigen, können doch der Fischerei ganz ungeheuren Schaden zufügen, indem sie den Fischen einen unangenehmen Geschmack verleihen und sie dadurch ungenießbar machen. Das gilt z. B. von phenol- und teerstoffhaltigen Abwässern und petroleumähnlichen in Vorfluter gelangenden Stoffen.

Im allgemeinen schaden die organischen Bestandteile der Abwässer der Fischerei erheblich mehr als die anorganischen, weil sie durch ihre mit Hilfe von Bakterien verursachte Zersetzung den Sauerstoff des Wassers verbrauchen, während letztere durch Verdünnung im Vorfluter gewöhnlich mehr oder weniger unschädlich werden.

Die organischen Abwässer können auch nebenher Schaden anrichten durch das von ihnen meistens hervorgerufene Pilzwachstum, wodurch die sauerstoffspendenden niederen Pflanzen, namentlich Fadenalgen und Diatomeen, überwuchert und vernichtet werden und die Nahrung der Fische beeinträchtigt wird, außerdem die Fische selbst nach dem Ablösen und Absinken der Pilzflocken, z. B. vor einem Wehr, durch Zersetzungserscheinungen (Sauerstoffschwund) in große Gefahr geraten. Fischereibetriebsschädigungen durch Verpilzen der Geräte seien hier noch erwähnt.

Bei der Wirkung der Abwässer ist nicht nur ihre chemische Beschaffenheit von Bedeutung, sondern es kommt ebenso sehr auf die physikalischen Verhältnisse des die Abwässer aufnehmenden Vor-

fluters an, ja diese sind bisweilen ausschlaggebend dafür, ob ein Abwasser schädlich wirkt oder nicht. Auch die meteorologischen Bedingungen üben einen Einfluß aus, z. B. werden in vielen Seen die organischen Abwässer erst dann schädlich, wenn der Frost das Wasser durch eine Eisdecke von der Luft abschließt und so die Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft seitens des Wassers behindert.

Anorganische Abwässer wirken immer am stärksten dicht am Einflusse der Abwässer und verlieren ihre schädliche Wirkung mit der Entfernung und Verdünnung. Organische Abwässer entwickeln in Flüssen dagegen ihre schädliche Wirkung meist erst in größeren Entfernungen von ihrem Einlauf. Stauung des Wassers verstärkt die Wirkung der organischen Abwässer; ausgenommen sind meist Drainwässer-Fischteiche.

Besonders gefährlich werden der Fischerei Abwasserwellen, d. h. größere Mengen von Abwässern, die auf einmal abgelassen werden.

Die Wirkung der Abwässer auf die Fischerei ist nicht nach einzelnen Abwasserproben zu beurteilen, sondern die Beschaffenheit der Vorfluter ist meist ausschlaggebend, da ein und dasselbe Abwasser ganz verschieden auf die Fischerei wirken kann, je nach der Beschaffenheit des Vorfluters: Der Wasserführung und Strömungsgeschwindigkeit bei Flußläufen, Größe und Tiefe bei Seen werden Art und Grad der Verdünnung entsprechen, die das Abwasser erfährt.

Welchen Einfluß die in den Gewässern enthaltenen verschiedenen chemischen Verbindungen auf die Fische ausüben, ist uns bisher noch vielfach unbekannt. Wir wissen wohl, daß ein zu großer Mangel an Eisen und Kalk auf die Gewässer insofern ungünstig einwirkt, als sich dann wenige niedere Algen und wenige niedere, den Fischen als Nahrung dienende Tiere entwickeln; umgekehrt aber wird ein zu großer Gehalt an Eisen und Kalk der Fischerei dadurch schädlich, daß die Entwicklung der niederen Tierwelt stark herabgedrückt wird. Ein zu hoher Eisengehalt im Wasser ist ferner schädlich für die Entwicklung der Fischeier und der Brut und kann durch seinen starken Sauerstoffverbrauch (bei der Oxydation der Oxydulsalze in Oxydsalze), besonders bei starkem Gehalt an organischen Stoffen, mögen dieselben von einem reichen Pflanzenleben oder von Abwässern herkommen, zum Verderben des Wassers und daher zum Aussticken der Fische führen. Auch die in Industriegebieten z. B. vielfach anzutreffenden, auf Abwässer zurückzuführenden Ablagerungen von ausgefälltem Eisenhydroxyd wirken sterilisierend und verhindern die Entwicklung von Pflanzen und Tieren.

Was den Gehalt an Kochsalz anbelangt, so hindert ein hoher Gehalt (0,8%) die Entwicklung der Eier des Lachses und der Forelle, und hierauf ist es wohl auch zurückzuführen, daß die Lachse und Meerforellen zum Laichen (Ablage der Eier) aus dem Meere in die Süßwasserströme und -flüsse aufsteigen. Im allgemeinen zeigen sich die Fische in bezug auf die salzige Beschaffenheit des Wassers außerordentlich anpassungsfähig, was wohl am besten dadurch gekennzeichnet wird, daß nicht nur die eigentlichen Wanderfische

wie Lachse, Aale, Meerstintre u. a. ohne Schaden aus dem Meerwasser in das Süßwasser und umgekehrt übertreten, sondern daß auch unsere eigentlichen Süßwasserfische wie Hecht, Barsch, Kaulbarsch, Plötze, Stichlinge usw. es ohne weiteres vertragen, wenn sie z. B. aus dem Süßwasser in die Ostsee gelangen ja, wie es scheint, sich sogar durch einen plötzlichen Wechsel in dieser Beziehung gar nicht beeinträchtigt fühlen, derart, daß sich in gewissen Teilen der Ostsee (Rügen, Küste Mecklenburgs) diese Fische direkt angesiedelt haben. Andere Fische hingegen wie Zander, Bleie, Schleie, Karauschen usw. vertragen wohl auch diesen Wechsel, suchen ihn aber, soweit sie können, zu vermeiden, d. h. immer das Süßwasser wieder zu gewinnen.

Alle diese Beobachtungen beruhen bisher aber nur auf praktischen Erfahrungen; planmäßige Arbeiten darüber, welche Gewichtsmengen von den im freien Wasser vorkommenden Stoffen von den Fischen gut oder schlecht vertragen werden, besitzen wir in der Toxikologie der Fische von P. STEINMANN (Handbuch der Binnenfischerei Mitteleuropas von DEMOLL u. MAIER. 6. Stuttgart 1928).

Über die Giftigkeit einiger Schwermetallsalze für Fische vgl. die Arbeit von EBELING in der Z. Fischerei 26, H. 1 (1928).

Nach B. HOFER¹ sind Belastungen fließender Wässer mit Abwässern der Chlorkaliumfabriken, durch die die Härte bis 50 deutsche Grade und der Gehalt an Chlormagnesium bis 0,047 % ansteigt, für die Tier- und Pflanzenwelt nicht schädlich².

Nach WUNDSCH wäre als Grenzzahl für den Chloridgehalt eines Fischwassers etwa 3000 lmg Cl anzusehen.

Über freies aktives Chlor im Wasser und seine Wirkung auf Fische und andere Wasserorganismen vgl. die Arbeiten von EBELING und SCHRÄDER in der Z. Fischerei 27, H. 3 u. 4 (1929).

Nachstehend einiges Schrifttum über Fischgewässer:

- V. DEM BORNE, M.: Das Wasser für Fischerei und Fischzucht. 2. Aufl. von W. HALBFASS. Neudamm 1914.
- DEMOLL, R., u. H. N. MAIER: Handbuch der Binnenfischerei Mitteleuropas. Stuttgart 1924.
- HASELHOFF, E.: Wasser uun Abwässer. 2. Aufl. Berlin u. Leipzig 1919 und in LUNGE-BERL: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. 7. Aufl., 1, 628. Berlin 1921.
- PLEHN, M.: Praktikum der Fischkrankheiten. Im Handbuch der Binnenfischerei von DEMOLL u. MAIER. Stuttgart 1924.
- WEIGELT, C.: Vorschriften für die Entnahme und Untersuchung von Abwässern und Fischwässern. Berlin 1900.
- WUNDSCH, H. H.: Der Fluß als Lebensraum für die Fischwelt. Kl. Mitt. Landesanst. 5, Nr 1/4 (1929); ferner Die Arbeitsmethoden der Fischereibiologie. Aus ABDERHALDEN: Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Berlin 1927.

¹ Einwirkung der Flußverunreinigung auf die Fischerei. Arb. Reichsgesdh.amt 25, 407. Berlin 1907; ferner HÄMPPEL: Wasser u. Abwasser 11, H. 12, 369 (1917); 16, H. 3, 77 (1921).

² Vgl. auch die Veröffentlichungen Zur Frage der Beseitigung der Kaliabwässer. Mitt. Landesanst. Wasserhyg. Berl.-Dahlem 1917ff.

Über angreifende Wässer sowie über Rohrmaterial, Mörtel und Boden in ihrem gegenseitigen Verhalten.

Diese Frage hat in den letzten Jahrzehnten eine erhöhte praktische Bedeutung erlangt, da man allgemein erkannt hat, welche nachteiligen Eigenschaften mancher Wässer und Bodenarten gegenüber den verschiedenen Metallen und Baustoffen besitzen. Von mehreren Seiten wurde ich gebeten, in meinem Buche dieser Frage einen besonderen Abschnitt zu widmen, und zwar wären nicht nur der Innenangriff durch das eingeschlossene Leitungswasser, sondern gleichzeitig auch der Außenangriff durch die einzelnen Bodenarten, Mörtel und Wasser zu berücksichtigen mit anschließenden kurzen Angaben über geeignete Schutzmaßnahmen.

Über die gesamte Frage habe ich mich schon in mehreren Veröffentlichungen unter Beigabe des einschlägigen Schrifttums näher geäußert. Vgl. das nachstehende Verzeichnis:

Über die aggressiven Wässer und ihre Bedeutung für die Wasserhygiene. *Med. Klin.* **1918**, Nr 17—19.

Rohrmaterial, Mörtel und Boden in ihrem gegenseitigen Verhalten. *Hyg. Rdsch.* **1920**, Nr 5 u. 6.

Die Angriffsfähigkeit des Wassers auf Bleirohre und die Schutzmaßregeln gegen Bleivergiftungen. *Das Wasser* **1920**, Nr 13.

Die Bedeutung der chemischen Beschaffenheit des Wassers bei Zentralversorgungen. *Hyg. Rdsch.* **1920**, Nr 17.

Über geeignetes Material für Rohrbrunnen. *Ebenda* **1921**, Nr 3.

Gegenwärtiger Stand unserer Kenntnisse über die Bedeutung der freien Kohlensäure im Leitungswasser. *Zbl. Hyg.* **3**, H. 4/5 (1923).

Leitungswasser und Rohrmaterial. *Wasser u. Gas* **14**, Nr 12 (1924).

Beton und Mörtel angreifende Wässer und Böden. *Wasser u. Gas* **15**, Nr 15 (1925); **16**, Nr 18 (1926).

Eisen- und manganauflösende Leitungswässer. *Gas- u. Wasserfach* **69**, H. 22 u. 40 (1926).

Metalle und Mörtel angreifende Wässer. *Korrosion u. Metallschutz* **3**, H. 5 (1927).

Kl. Mitt. Landesanst. **1**, 16, 160 (1925); **3**, 216 (1927).

Außerdem seien hier noch genannt:

GMELINS: *Handbuch der anorganischen Chemie*. 8. Aufl., im Erscheinen. Berlin: Verlag Chemie.

HAASE, L. W.: *Chemische und physikalische Eigenschaften eines Wassers als Vorbedingung für die Korrosion und der Korrosionsschutz*. *Gas- u. Wasserfach* **1928**, H. 42.

MÜLLER, FR.: *Neuere Grundlagen der Metallkorrosionsforschung*. *Z. angew. Chem.* **1930**, 225 ff.

SCHEIFELE, B.: *Über den Korrosionsschutz von metallischen und nicht-metallischen Baustoffen*. *Bauing.* **11**, H. 7 (1930).

Wässer für Trink- und Brauchzwecke haben, wie eingangs erwähnt, nicht selten die Eigenschaft, Metalle und Mörtel anzugreifen. So hat man bei verschiedenen Wasserwerken, wie z. B. in Breslau, Dessau, Jauer, Wilhelmshaven, beobachtet, daß allmählich durch

das Leitungswasser nicht nur das Rohrnetz, sondern auch das Material der Aufspeicherungsbehälter angegriffen wurde. Auch das Undichtwerden von Leitungen ist oft auf die chemische Beschaffenheit des Wassers zurückzuführen. Bei Sammelbehältern kann unter Umständen durch die zerstörenden Eigenschaften des Wassers das ganze Mauerwerk gefährdet werden wie z. B. in Frankfurt a. M. Ebenso sind durch schädliche äußere Einflüsse im Laufe der Jahre zahlreiche Zerstörungen von Metall- und Zementbetonröhren, von Betonmauerwerk und Mörtelstoffen bekannt geworden.

Sauerstoff. Im allgemeinen läßt sich sagen, daß alle weichen, lufthaltigen Wässer sowie solche mit geringer Karbonathärte (Kohlensäurehärte) — etwa unter 7 deutschen Graden — mehr oder weniger metallangreifende Eigenschaften besitzen. Allerdings ist auch bei solchen Wässern Sauerstoffreichtum besser als Sauerstoffmangel. Man kann bei mineralstoffarmen Wässern geradezu von einem Salz hunger sprechen.

Je höher der Luftsauerstoff des Wassers, um so stärker ist auch meist seine angreifende Wirkung auf das Leitungsmaterial. Mit Luft gesättigtes destilliertes oder auch Regenwasser wirkt daher auf viele Metalle besonders angreifend. Vgl. auch Wasser u. Abwasser 21, H. 10, 306 (1926) und E. FRISTER im Techn. Gemeindebl. 32, 156ff. (1929).

Bei weichen Wässern können schon 4 mg Sauerstoff in 1 l auf das Rohrmaterial nachteilig wirken, während bei Wässern mit höherer Karbonathärte in der Regel unter 9 mg Sauerstoff in 1 l noch nicht stören.

Über die Löslichkeit von Luftsauerstoff in Wasser siehe dort.

Mit steigendem Wärmegrad des Wassers nimmt auch die Oxydationswirkung des Sauerstoffs zu, wie die Erfahrungen bei Warmwasserversorgungs- und Dampfkesselanlagen es lehren. Bei Leitungswässern ist jedoch in der Praxis damit zu rechnen, daß sie durch das Fördern in das Verteilungsnetz unter erhöhtem Druck oder beim Durchlaufen durch Behälter mit offenem luftberührtem Wasserspiegel mehr oder weniger sauerstoffhaltig werden, wenn sie nicht an und für sich schon durch vorherige Behandlung, z. B. durch Belüftung und Filterung, bei ihrer Enteisung mit Luft gesättigt sind. Auch durch Leerlaufen von Leitungen gelangt Luft in die Röhren und somit später in das Wasser.

Haben Wässer infolge ihrer chemischen Beschaffenheit die Fähigkeit, allmählich auf der Innenwandung der Leitungen einen feinen Wandbelag von Kalziumkarbonat, wie z. B. in Berlin, Charlottenburg, Danzig, Flensburg, Tilsit usw., zu bilden, so kann alsdann das durchfließende lufthaltige Wasser auf das Rohrmaterial keinen nachteiligen Einfluß mehr ausüben. Gewöhnlich beobachtet man diese Eigenschaft bei Wässern mit höherer Karbonathärte — etwa von 7 deutschen Graden aufwärts. Über biologische und eisenockerhaltige Schutzbeläge vgl. Abschnitt „Blei“.

Bei weichen und karbonatarmen Leitungswässern haben sich gegen die angreifende Wirkung des Luftsauerstoffes in der Praxis gut asphaltierte Eisenrohre, die sich aber in kleinen Dimensionen, unter 2 Zoll, nur schwer einwandfrei herstellen lassen, allgemein bewährt.

Über die Entfernung des Sauerstoffes aus dem Wasser vgl. die Angaben unter „Wasserbehandlung“.

Kohlensäure. Alle in der Natur vorkommenden Wässer enthalten mehr oder weniger freie Kohlensäure gelöst. Sehr reich an Kohlensäure sind insbesondere die als Säuerlinge oder Sauerbrunnen bezeichneten Mineralwässer. In den gewöhnlichen natürlichen Wässern beträgt der Gehalt an freier Kohlensäure meist

Kohlensäuretablelle¹.

Gebundene CO₂ (die Hälfte der Bikarbonat-CO₂) und zugehörige freie CO₂. mg im Liter.

Ge- bundene CO ₂	Freie CO ₂		Ge- bundene CO ₂	Freie CO ₂		Ge- bundene CO ₂	Freie CO ₂	
	gefunden (TILLMANS und HEUBLEIN)	be- rechnet (AUER- BACH)		gefunden (TILLMANS und HEUBLEIN)	be- rechnet (AUER- BACH)		gefunden (TILLMANS und HEUBLEIN)	be- rechnet (AUER- BACH)
5	0	0,003	75	9,25	10,7	140	76,4	70
—	—	—	77,5	10,4	—	142,5	80,5	—
15	0,25	0,08	80	11,5	13,0	145	85	77
17,5	0,4	—	82,5	12,8	—	147,5	89,1	—
20	0,5	0,2	85	14,1	15,6	150	93,5	86
22,5	0,6	—	87,5	15,6	—	152,5	98	—
25	0,75	0,4	90	17,2	18,5	155	103	95
27,5	0,9	—	92,5	19	—	157,5	107,5	—
30	1,0	0,7	95	20,75	21,7	160	112,5	104
32,5	1,2	—	97,5	22,75	—	162,5	117,5	—
35	1,4	1,1	100	25	25,4	165	122,5	114
37,5	1,6	—	102,5	27,3	—	167,5	127,6	—
40	1,75	1,6	105	29,5	29,5	170	132,9	125
42,5	2,1	—	107,5	32,3	—	172,5	138	—
45	2,4	2,3	110	35	34	175	143,8	136
47,5	2,7	—	112,5	37,8	—	177,5	149,1	—
50	3,0	3,2	115	40,75	39	180	154,5	148
52,5	3,5	—	117,5	43,8	—	182,5	160	—
55	3,9	4,2	120	47	44	185	165,5	161
57,5	4,25	—	122,5	50,2	—	187,5	171	—
60	4,8	5,5	125	54	50	190	176,6	175
62,5	5,25	—	127,5	57,4	—	192,5	182,3	—
65	6,0	7,0	130	61	56	195	188	189
67,5	6,75	—	132,5	64,7	—	197,5	194	—
70	7,5	8,7	135	68,5	63	200	199,5	203
72,5	8,3	—	137,5	72,3	—	—	—	—

¹ Vgl. ferner J. M. KOLTHOFF u. J. TILLMANS: Z. Unters. Nahrungsmitt. usw. **41**, 97; **42**, 98 (1921); **43**, H. 5, 184 (1922); ferner LEHMANN u. REUSS; ebenda **45**, 227 (1923).

unter 50 mg CO₂ in 1 l, aber auch Mengen über 100 mg CO₂ in 1 l findet man mitunter, während Mineralwässer nicht selten weit über 1000 mg in 1 l enthalten.

Mit zunehmendem Gehalt an Karbonaten, in erster Linie an solchen, welche die vorübergehende oder Karbonathärte bedingen, steigt auch die Menge der freien Kohlensäure regelmäßig im Wasser an, wie die praktische Erfahrung lehrt. Schon längst wußte man, daß das Kalziummonokarbonat in kohlensäurehaltigem Wasser unter Bildung von Bikarbonat verhältnismäßig leicht löslich ist. J. TILLMANS¹ hat durch eingehende Untersuchungen genau festgestellt, welche Mengen von freier Kohlensäure zur Auflösung von kohlensaurem Kalk in destilliertem Wasser erforderlich sind. Seine Untersuchungsergebnisse stimmen auch mit den von F. AUERBACH gefundenen Zahlen, die von diesem aus den Gesetzen des chemischen Gleichgewichtes ermittelt wurden, gut überein. Im vorstehenden sind die von den genannten Forschern gefundenen Kohlensäurewerte (Milligramm im Liter) mitgeteilt, die sich auf die im kohlensauren Kalk gebundene Kohlensäure beziehen. Nebenbei sei bemerkt, daß 100 Teile CaCO₃ 44 Teile gebundene CO₂ enthalten. 5 mg gebundene Co₂ sind demnach enthalten in $\frac{5 \cdot 100}{44} = 11,36$ mg CaCO₃.

1 deutscher Grad Karbonathärte entspricht 7,857 mg gebundener Kohlensäure.

Konstitution: Die freie Kohlensäure ist im Wasser zum größten Teil gasförmig, also als Kohlendioxyd gelöst; hierauf beruht ihre recht schwache Säurenatur im Vergleich zu den Mineralsäuren. Neuere Untersuchungen von A. THIEL und R. STROHECKER haben ergeben, daß bei 4° C in einer wässrigen Lösung von 0,35 mg CO₂ in 1 l Wasser nur 0,7 % als hydratisierte Kohlensäure (H₂CO₃) vorhanden sind, während mehr als 99 % als freies Anhydrid (CO₂) darin enthalten und infolgedessen als Säure nicht wirksam sind. Hierdurch erklärt es sich auch, daß die Neutralisation einer wässrigen Kohlendioxydlösung durch Alkali, das mit Phenolphthalein gerötet ist, einige Zeit braucht, weil sich immer erst H₂CO₃ aus Wasser und Kohlendioxyd bilden muß.

Löslichkeit: Kohlendioxyd ist in Wasser leicht löslich. Vgl. die näheren Angaben hierüber unter Abschnitt „Kohlensäure“.

Hygienische Bedeutung: Der Gehalt eines Trinkwassers an freier Kohlensäure hat gesundheitlich keine nachteilige Bedeutung; im Gegenteil verleiht ein hoher CO₂-Gehalt einem Wasser einen angenehmen, erfrischenden Geschmack. Vorausgesetzt ist hierbei, daß auch die Temperatur des Wassers niedrig ist, am besten unter 12° C, denn nur ein kühles Wasser wirkt erfrischend. Mengen unter 100 mg Kohlensäure in 1 l, wie sie die meisten natürlichen Wässer

¹ TILLMANS, J.: Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser, S. 94. Halle a. d. S. 1915. — MÜNDLEIN, A.: Gas- u. Wasserfach **57**, H. 13 u. 14 (1924) — Z. Unters. Lebensmittel **58**, H. 1/2 (1929). — SCHIKORR, G.: Z. angew. Chem. **44**, 2. (1931).

nur gelöst enthalten, schmeckt man aber nach unseren Wahrnehmungen noch nicht. Mit Recht sagt W. KRUSE¹, daß die noch weitverbreitete Annahme, gut schmeckendes Wasser müsse Luft oder Kohlensäure enthalten, als irrig zu bezeichnen ist. In den üblichen Mengen wird weder Luft noch Kohlensäure geschmeckt, in erster Linie ist es der niedrige Wärmegrad des Wassers, der seine erfrischende Wirkung ausübt.

Technische Bedeutung: Für Wasserversorgungsanlagen spielt der Gehalt eines Wassers an freier Kohlensäure eine bedeutende Rolle. Trotz ihrer nur schwachen Säurenatur wirkt sie auf verschiedene Metalle, wie z. B. Blei, Eisen, Kupfer, Zink, ferner auch auf Mörtel nachteilig, d. h. auflösend ein. Selbst sehr geringe Mengen freier Kohlensäure — schon einige Milligramm CO_2 in 1 l — können metallangreifend wirken, namentlich bei weichen und karbonatarmen Wässern.

Besitzt ein Leitungswasser die Eigenschaft, mit der Zeit an der Innenwandung der Röhren einen feinen Belag von kohlensaurem Kalk zu erzeugen, so schützt dieser Überzug das Metallrohr in praktisch ausreichendem Maße vor der Einwirkung der freien Kohlensäure. Nach meinen bisherigen Erfahrungen haben in der Regel Wässer mit einer Karbonathärte von etwa 7 deutschen Graden aufwärts diese Eigenschaft, einen ausreichenden Schutzbelag zu bilden. Zuweilen wird ein derartiger Rohrwandüberzug auch durch andere im Leitungswasser enthaltene Bestandteile, z. B. durch viel organische Stoffe, Eisenocker, ferner auch auf biologischem Wege, z. B. durch Gallertbakterien hervorgerufen.

Über die Einwirkung kohlensäurehaltigen Wassers auf die für Leitungszwecke hauptsächlich verwendeten Metalle sowie auf Mörtel sei kurz folgendes mitgeteilt:

Blei. Blei wird von Kohlensäure nur bei Gegenwart von Sauerstoff² im Wasser angegriffen. Luftfreies, kohlensäurehaltiges Wasser löst also Blei nicht auf.

Nebenbei sei erwähnt, daß auch lufthaltiges und kohlensäurefreies Wasser, je weicher und karbonatärmer dieses ist, um so stärker bleiauflösende Eigenschaften hat. Aus diesem Grunde haben mit Luft gesättigtes destilliertes Wasser und Regenwasser wegen des Fehlens an schützenden Karbonaten ein besonders hohes Bleiauflösungsvermögen.

Eisen. In kohlensäurehaltigem Wasser löst sich Eisen bei Abwesenheit von Sauerstoff unter Bildung von Ferrobikarbonat auf. Diese Eisenverbindung ist bei Luftzutritt nicht beständig; sie zerfällt hierbei unter CO_2 -Abspaltung in Ferrihydroxyd, das sich im Wasser als Eisenocker ausscheidet.

¹ KRUSE, W.: Die hygienische Untersuchung und Beurteilung des Trinkwassers. In Weyls Handbuch der Hygiene. 2. Aufl., 1, 247. Leipzig 1919.

² Vgl. u. a. Wasser u. Abwasser 16, H. 3, 85 (1921) — Pharm. Ztg 1921, Nr 63, 664.

Vielfach besteht noch die Ansicht, daß lufthaltiges, aber kohlen-säurefreies Wasser Eisen nicht angreift. Diese Auffassung ist, wie auch die praktische Erfahrung lehrt, nicht zutreffend. Neuere Arbeiten, besonders von O. BAUER und O. VOGEL aus dem Materialprüfungsamt in Berlin-Dahlem haben gezeigt, daß in lufthaltigem, destilliertem Wasser Eisen sogar stark rostet. Nebenbei sei erwähnt, daß, je alkalischer ein Wasser reagiert, um so weniger eine Oxydation des Eisens eintritt. In praktischer Beziehung ist es von Nachteil, daß das auf den eisernen Röhren entstandene Ferrihydroxyd (Rost) keine zusammenhängende Schicht bildet und deshalb das Leitungsmaterial nicht gegen weitere Angriffe schützen kann. In sauerstoff- und kohlen-säurefreiem Wasser ist dagegen Eisen unveränderlich.

Steht an sich eisen- und luftfreies oder luftarmes Wasser, das selbst nur geringe Mengen von freier Kohlensäure gelöst enthält, in eisernen Leitungen ohne genügenden Schutzbelag, z. B. von kohlen-saurem Kalk, oder ohne sorgfältig aufgetragenen Schutzanstrich, z. B. von Asphalt, so löst es aus den Röhren bei längerem Stillstand in der Leitung, z. B. über Nacht, Eisen auf. Man spricht dann von einer Vereisung des Wassers oder auch von Rohreisen im Gegensatz zum Grundwassereisen. Solches Wasser hat dann die gleichen störenden Eigenschaften wie das aus dem Erdboden kommende Grundwasser. Es fließt also klar und farblos aus der Leitung aus und trübt sich bei Luftzutritt unter Eisenockerausscheidung. Wir haben wiederholt Fälle von Vereisung solcher Leitungswässer beobachtet. Ferner sind uns auch im Laufe der Jahre mehrere Fälle in der Praxis bekannt geworden, in denen gut enteistes, aber kohlen-säurehaltiges und luftarmes oder sauerstoffreies Wasser aus der Rohrleitung namentlich an Endsträngen Eisen in nicht unerheblicher Menge — mehrere Milligramm und mehr in 1 l — auflöste und so zu einer Wiedervereisung des Wassers führte, welche die bekannten Störungen beim Gebrauch derartigen Wassers verursachten. Vgl. auch H. LÜHRIG in Gas- u. Wasserfach 70, H. 17 (1927).

Aus diesen Darlegungen ergibt sich die praktische Folgerung, daß es vorteilhaft ist, wenn Leitungswasser stets genügend Luftsauerstoff enthält. Erfahrungsgemäß kann der Luftsauerstoffgehalt des Leitungswassers um so größer sein, je höher die Karbonathärte ist. Zahlreiche Wasserwerke enteisen ihr Wasser durch starke Belüftung, z. B. durch Regnung oder Rieselung. Solche nicht selten auf diese Weise künstlich mit Luftsauerstoff gesättigten Leitungswässer — bis über 10 mg in 1 l Sauerstoff — greifen ihres hohen Karbonatgehaltes wegen die Eisenrohre nicht oder kaum an, wie das z. B. bei den Wasserversorgungsanlagen von Berlin, Charlottenburg, Flensburg, Tilsit der Fall ist. Derartige Wässer erzeugen auch allmählich an der Innenwand der Leitungen einen feinen, kristallinen Schutzbelag unter Bildung von Kalziumkarbonat, so daß das durchfließende Wasser die metallische Rohrwand, die außerdem fast immer einen Asphaltanstrich hat, kaum noch berührt. Hat

die im Wasser vorhandene freie Kohlensäure Eisen aus der Leitung aufgelöst, so wird das entstandene Ferribikarbonat bei Zutritt von Luftsauerstoff sogleich in Ferrihydroxyd übergeführt, das sich als Eisenerker in feiner Form aus dem Wasser abscheidet und die Innenwandung des Rohrmaterials allmählich bedeckt. Solcher Eisenerkerbelag kann gelegentlich auch einen gewissen Schutz gewähren. Bei kräftiger Spülung des Rohrnetzes wird dieser Schutzbelag dann aber meistens wieder entfernt, und nach völliger Entfernung des aus Eisenerker bestehenden Wandbelages kann alsdann wieder von neuem ein Angriff zustande kommen. Der Eisenerkerüberzug an den Rohrwandungen haftet, wie die Praxis lehrt, im Gegensatz zu dem aus kohlensaurem Kalk gebildeten Schutzbelag nicht besonders fest an den Rohrwandungen. Über die selbsttätige Schutzschichtbildung durch kaltes Wasserleitungswasser in eisernen Rohren vgl. die Arbeiten von J. TILLMANS und seinen Mitarbeitern in Gas- u. Wasserfach **72**, H. 3, 4 u. 28 (1929).

Verschiedentlich haben wir feststellen können, daß fein verteiltes Eisenhydroxyd führendes Leitungswasser an der Innenwandung von Bleileitungen mit der Zeit einen schützenden Eisenerkerüberzug erzeugte, so daß lufthaltiges weiches und auch kohlensäurehaltiges Wasser aus solcher Leitung kein Blei aufnahm. Ein derartiger Fall ist besonders in der letzten Zeit¹ bei der Naunhofer Wasserleitung (bei Leipzig) bekannt geworden. Als dort durch kräftige Rohrspülung der aus Eisenerker bestehende Wandbelag entfernt wurde, nahm das weiche lufthaltige Trinkwasser Blei in gesundheitsschädigender Menge aus der Leitung auf.

Kupfer. Blankes Kupfer wird von allen im Wasser gewöhnlich vorkommenden Bestandteilen wenig oder gar nicht angegriffen. In Gegenwart von Sauerstoff tritt Bildung von Kupferoxyd oder eine Schutzschichtbildung aus praktisch unlöslichen Kupferverbindungen ein, in Abwesenheit von Sauerstoff ist Kupfer praktisch unangreifbar. Aus diesem Grunde verwendet man dieses Metall gern als Brunnenrohrmaterial für das in der Regel sauerstofffreie Grundwasser².

Zink. Nach meinen bisherigen Erfahrungen scheint sich das Zink ziemlich ähnlich dem Eisen zu verhalten. Es wird ebenfalls von kohlensäurehaltigem Wasser bei Fehlen und bei Anwesenheit von Luftsauerstoff aufgelöst. Nach seiner Stellung in der Spannungsreihe der Metalle wird Zink weit eher angegriffen als Eisen. Verzinkte (galvanisierte) Eisenrohre rosten daher auch an Stellen, wo der Zinküberzug mangelhaft ist, zunächst nicht so stark wie unverzinktes Eisen. Wegen der rostschützenden Wirkung des Zinks sei besonders auf die neueren Arbeiten von O. BAUER und O. VOGEL in den Mitt. Mat.prüfsgamt Berl.-Dahlem **1918**, H. 3 u. 4 hingewiesen.

¹ Bleihaltiges Leitungswasser der Stadtgemeinde Naunhof bei Leipzig. J. Gasbel. u. Wasserversorg. **1920**, 375 — Wasser u. Abwasser **16**, H. 3, 85—86 (1921).

² Ausführliche Angaben s. L. W. HAASE: Metallwirtschaft **9**, H. 24—26.

Zinn. Zinn wird von kohlensäure- und sauerstoffhaltigem Wasser kaum angegriffen. Auch wegen seiner sonstigen Beständigkeit ist es für Wasserleitungen in dieser Hinsicht gut geeignet, meist ist aber Zinn bleihaltig. 1 % Blei ist die gesetzlich zulässige Grenze, die aber oft aus technischen Gründen überschritten wird. Blei ist unedler als Zinn und geht deshalb zuerst in Lösung. Es gelten also in gewissem Sinne für Zinnrohre die gleichen Bedenken wie für Bleirohre, siehe dort.

Mörtelangriff. Der im abgebundenen Mörtel enthaltene kohlensäure Kalk wird, wie bereits einleitend bemerkt, durch die freie Kohlensäure des Wassers in Kalziumbikarbonat übergeführt, das verhältnismäßig leicht löslich ist. Der Grad der Löslichkeit von Kalziumkarbonat — Magnesiumkarbonat, das vielfach auch in geringer Menge im Mörtel zugegen ist, verhält sich ähnlich — ist einmal abhängig von der Menge der im Wasser vorhandenen freien Kohlensäure sowie zweitens von den bereits im Wasser gelösten Bikarbonaten. Wie TILLMANS und HEUBLEIN durch eingehende Versuche nachgewiesen haben, kann Kalziumbikarbonat im Wasser nur beständig sein, wenn gleichzeitig eine im Verhältnis zu dem Bikarbonatgehalte schnell ansteigende Menge freier Kohlensäure zugegen ist. Wird diese Kohlensäuremenge dem Wasser in irgendeiner Weise genommen, so ist das Bikarbonat nicht mehr beständig, es spaltet sich in freie Kohlensäure und Kalziummonokarbonat. Hierauf beruht in erster Linie der schützende Überzug an kohlensaurem Kalk — Kalksinterbildung — an der Innenwandung von Leitungsröhren, wie schon oben auseinandergesetzt ist. In der eingangs veröffentlichten Tabelle sind die von TILLMANS gefundenen Zahlen angegeben, welche die wachsenden Mengen von freier Kohlensäure zeigen, die bei zunehmendem Gehalt an Kalziumbikarbonat zur Lösung erforderlich sind. Ist in einem Wasser gerade nur so viel freie Kohlensäure vorhanden, als zur Erhaltung des chemischen Gleichgewichts für das Bikarbonat notwendig ist, so kann natürlich diese Kohlensäuremenge weiteres Kalziumkarbonat nicht mehr auflösen. Kohlensäuren Kalk enthaltender Mörtel, z. B. in Sammelbrunnen, Sammelbehältern, Gebäudemauerwerk, wird daher von derartigen kohlensäurehaltigen Wässern nicht angegriffen. Jeder Überschuß an freier Kohlensäure im Wasser, also die Kohlensäuremenge, die über die zur Lösungshaltung der im Wasser bereits vorhandenen Bikarbonate erforderliche Menge hinausgeht, wirkt jedoch lösend auf kohlensäuren Kalk ein. Von einem Wasser, das mit Mörtel in Berührung kommt, wie das wohl bei fast allen Wasserversorgungsanlagen der Fall ist, muß zur Verhütung von Angriffen und wegen der hierdurch unter Umständen bedingten, nicht unbedenklichen Gefährdung des Mauerwerks verlangt werden, daß es keine kohlensäuren Kalk auflösende freie Kohlensäure mehr enthält; oder, wie sich TILLMANS ausdrückt, das Wasser muß frei von „aggressiver Kohlensäure“ sein.

An Hand der oben veröffentlichten Kohlensäuretablette kann man theoretisch bei jedem Wasser den Gehalt an angreifender Kohlensäure gegen kohlensäuren Kalk ablesen.

Bei Benutzung dieser Tabelle darf man nicht so vorgehen, daß man einfach die zu der ermittelten gebundenen Kohlensäure zugehörige freie von der gefundenen freien abzieht und nun den Rest als angriffsfähig ansieht. Das ist aus dem Grunde falsch, da ja bei einem Angriff von freier Kohlensäure auf kohlensauren Kalk die gebundene Kohlensäure eine Erhöhung erfährt. Man muß sich dazu also vergegenwärtigen, daß beim Angriff auf Kalziumkarbonat die gebundene Kohlensäure um so viel zunimmt, wie die freie abnimmt. Das Gleichgewicht ist erreicht, wenn die Zunahme der gebundenen Kohlensäure — vermehrt um die zu dieser neugebundenen gehörigen freien — wieder dem Gesamtgehalte an ursprünglich vorhandener freier Kohlensäure entspricht. Die Zunahme an gebundener Kohlensäure gibt alsdann die aggressive Kohlensäure des betreffenden Wassers an.

TILLMANS gibt hierzu ein praktisches Beispiel. Ein Wasser enthält im Liter 80 mg gebundene und 50 mg freie Kohlensäure. Man hat dann, um die aggressive Kohlensäure zu finden, in der Reihe für gebundene Kohlensäure so viel weiter zu gehen, bis man an einen Punkt gelangt, bei dem die Zunahme der gebundenen Kohlensäure, von 80 an gerechnet, vermehrt um die zu dieser gebundenen gehörigen freien Kohlensäure, die Zahl 50 ergibt. Im obigen Beispiel hätte man also bis zu 102,5 in der Reihe für gebundene Kohlensäure vorzurücken; die Zunahme von 80 an beträgt hier 22,5; die zugehörige ist bei $102,5 = 27,3$; $22,5 + 27,3$ ergibt 49,8, also praktisch 50. Die aggressive Kohlensäure dieses Wassers, das 80 mg gebundene und 50 mg freie Kohlensäure enthält, betrüge demnach 22,5 mg im Liter.

Genauer kann man die angreifende Kohlensäure aus einer Kurve entnehmen. AUERBACH hat gezeigt, daß man mit Hilfe dieser Kurve jedesmal durch eine einfache Konstruktion die aggressive Kohlensäure bestimmen kann. Diese zum genauen Ablesen geeignete Kurve — auf Millimeterpapier hergestellt und mit Gebrauchsanweisung versehen — ist durch das Hygienische Institut der Universität Frankfurt a. M. käuflich zu beziehen.

Kohlensäuretabelle nach TILLMANS, in der für die Wasserpraxis erweiterten Form von GÄRTNER und GOTSCHLICH.

Zur Vereinfachung der Ermittlung des Gehaltes eines Wassers an zugehöriger Kohlensäure haben AUG. GÄRTNER in Jena und E. GOTSCHLICH in Gießen die nachstehende Kohlensäuretabelle von J. TILLMANS in Frankfurt a. M. in verbesserter Form aufgestellt, aus der sich mittels der Karbonathärte und der gebundenen sowie der freien Kohlensäure leicht die Menge der aggressiven, d. h. der marmorauflösenden Kohlensäure ersehen läßt.

Die umstehenden Versuche sind mit Lösungen von Karbonaten des Kalziums in destilliertem Wasser angestellt worden.

Etwas anders liegen die Verhältnisse bei den gewöhnlichen Trinkwässern, in denen noch eine Reihe anderer Bestandteile, wie Eisen-, Mangan-, Magnesiaverbindungen, organische Stoffe, Alkalien, Chloride,

I = Karbonathärte in deutschen Graden, II = gebundene Kohlensäure in Milligrammlitern, III = freie zugehörige Kohlensäure in Milligrammlitern.

I	II	III	I	II	III	I	II	III
0,64	5,06	0	9,55	75	9,25	17,5	137,5	72,3
1,91	15,00	0,25	9,86	77,5	10,4	17,82	140	76,4
2,23	17,5	0,4	10,18	80	11,5	18,14	142,5	80,5
2,55	20	0,5	10,5	82,5	12,8	18,46	145	85
2,86	22,5	0,6	10,82	85	14,1	18,77	147,5	89,1
3,18	25	0,75	11,14	87,5	15,6	19,09	150	93,5
3,5	27,5	0,9	11,45	90	17,2	19,41	152,5	98
3,82	30	1,0	11,77	92,5	19	19,73	155	103
4,14	32,5	1,2	12,09	95	20,75	20,05	157,5	107,5
4,45	35	1,4	12,41	97,5	22,75	20,36	160	112,5
4,77	37,5	1,6	12,73	100	25	20,68	162,5	117,5
5,09	40	1,75	13,05	102,5	27,3	21	165	122,5
5,41	42,5	2,1	13,36	105	29,5	21,32	167,5	127,6
5,73	45	2,4	13,68	107,5	32,3	21,64	170	132,9
6,05	47,5	2,7	14	110	35	21,95	172,5	138
6,37	50	3,0	14,32	112,5	37,8	22,27	175	143,8
6,68	52,5	3,5	14,64	115	40,75	22,59	177,5	149,1
7	55	3,9	14,96	117,5	43,8	22,91	180	154,5
7,32	57,5	4,25	15,27	120	47	23,23	182,5	160
7,64	60	4,8	15,59	122,5	50,2	23,55	185	165,5
7,95	62,5	5,25	15,91	125	54	23,86	187,5	171
8,28	65	6,0	16,23	127,5	57,4	24,18	190	176,6
8,59	67,5	6,75	16,55	130	61	24,5	192,5	182,3
8,91	70	7,5	16,86	132,5	64,7	24,82	195	188
9,23	72,5	8,3	17,18	135	68,5	25,45	200	199,5

Sulfate, Nitrate usw. zugegen sind. Bei den zahlreichen Wasseruntersuchungen in unserer Anstalt sind nicht selten Abweichungen von obigen Werten gefunden worden, die ohne Zweifel auf die verschiedene chemische Zusammensetzung der Wässer zurückzuführen sind. Abweichungen von den ermittelten Zahlenwerten sind deshalb bei den natürlich vorkommenden Wässern nicht ausgeschlossen.

Bestimmung der mörtelangreifenden „aggressiven“ Kohlensäure. Diese geschieht am besten durch den von C. HEYER, Dessau, vorgeschlagenen Marmorversuch, aus dem ersichtlich ist, ob und wieviel kohlensaurer Kalk ein Wasser aufzulösen imstande ist. Die Menge von Kalziumkarbonat, die hierbei vom Wasser aufgelöst wird, gibt man zweckmäßig als Milligramm CaCO_3 im Liter an. Nachstehend die Beschreibung dieses leicht auszuführenden Versuches: Man füllt eine Flasche von 300–500 ccm Inhalt möglichst ohne Gasverluste bis zum Halse mit dem zu untersuchenden Wasser an, fügt 1–2 g mittelfein gepulverten Marmor hinzu, mischt gut und läßt es 2–3 Tage unter öfterem Umschütteln verschlossen stehen. Man filtriert alsdann 100 ccm ab und bestimmt darin die — etwaige — Karbonatzunahme maßanalytisch mit $n/10$ HCl und Methylorange als Indikator. Jeder Kubikzentimeter $n/10$ -Säure Mehr-

verbrauch gegenüber dem ursprünglichen Wasser zeigt 5 mg CaCO_3 an. Der Marmorversuch¹ sollte bei Wässern, die für Zentralversorgungen in Frage kommen, stets vorgenommen werden.

Neuere Untersuchungen von H. NOLL, Hamburg (Z. angew. Chem. 1920, Nr 58, 182) haben folgendes ergeben: Die Bestimmung der angreifenden Kohlensäure in eisenbikarbonathaltigen Wässern kann sowohl nach TILLMANS' wie nach HEYERS Angaben nur dann zu richtigen Ergebnissen führen, wenn die nötigen Verbesserungen auf Eisen bei der Berechnung der freien und gebundenen Kohlensäure angewandt werden; und zwar müssen für jedes Milligramm $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1,1 \text{ mg CO}_2$ in Abzug gebracht werden.

Bei eisenfreien Wässern sind die nach NOLL durch den Marmorversuch ermittelten Werte am zuverlässigsten, besonders wenn sich außer Kalziumbikarbonat größere Mengen an Magnesium- oder Natriumbikarbonat im Wasser befinden.

Der Marmorversuch gibt im übrigen die genaueste Auskunft über den Gehalt an aggressiver Kohlensäure, die weit zuverlässiger und auch einfacher ist als jede Berechnung. Da Marmor an sich in kohlensäurefreiem Wasser schon etwas löslich ist, so sind bei dem angestellten Versuch aufgelöste Mengen bis zu etwa 13 mg/l CaCO_3 im allgemeinen für die Praxis noch belanglos. Vgl. die Wasserlöslichkeitstabelle am Schluß des Buches.

Über Schutzmaßnahmen sowie über die Entfernung der freien Kohlensäure aus dem Wasser vgl. unter Wasserbehandlung.

Saure Wässer. Alle sauer reagierenden Wässer haben metall- und mörtelangreifende Eigenschaften. Die saure Reaktion der Wässer ist meist durch die Anwesenheit von freier Kohlensäure bedingt, über die bereits oben alles Nähere gesagt ist. Da die Kohlensäure nur eine schwache Säure ist, lassen sich im allgemeinen erst größere Mengen von ihr im Wasser durch Alizarin, Rosolsäure und Lackmus nachweisen. Ist ihre Menge so groß, daß sie auf diese Indikatoren reagiert, so haben solche Leitungswässer fast ausnahmslos aggressive Eigenschaften. Zuweilen wird die saure Reaktion auch durch die Gegenwart freier Mineralsäure im Wasser, wie Salpetersäure oder Schwefelsäure, hervorgerufen. Letztere hat man namentlich in einigen Grundwässern Schlesiens beobachtet.

Auch organische Säuren, die in Wässern mit hohem Gehalt an organischen Substanzen (Huminstoffen), in sog. Moorwässern, mitunter enthalten sind, greifen das Material der Leitungen und der Dampfkessel an. In gesundheitlicher Hinsicht sind die Huminstoffe an sich belanglos.

Freie Kieselsäure findet man besonders in weichen Wässern öfters in größerer Menge, bis zu 40 mg SiO_2 im Liter und mehr; sie stört besonders bei der Verwendung des Wassers zu Kesselspeisezwecken.

¹ Vgl. auch J. M. KOLTHOFF u. J. TILLMANS: Z. Unters. Nahrungsmitt. usw. 21, 104, 107; 42, 100 (1921).

Gesundheitlich hat selbst ein hoher Kieselsäuregehalt eines Trinkwassers keine Bedeutung.

Über Entsäuerung des Wassers sowie über Schutzmaßnahmen bei Angriff von außen vgl. unter Wasserbehandlung.

Schwefelwasserstoff und Sulfide. Alle Wässer, die Schwefelwasserstoff oder Sulfide — Vorkommen besonders in Thermalwässern — enthalten, wirken zerstörend auf das Leitungsmaterial. Schwefelwasserstoff besitzt die Eigenschaft einer schwachen Säure, als deren salzartige Verbindungen die Sulphydrate und Sulfide anzusehen sind. Die meisten Metalle sowie auch Mörtel und Beton werden von Schwefelwasserstoff und seinen Verbindungen angegriffen. Es sei im Anschluß daran erinnert, daß in eisenhaltigen Grundwässern Schwefelwasserstoff in sehr geringer Menge häufig angetroffen wird, der aber durch Belüftung und Belichtung des Wassers schnell zerstört wird.

Chloride. Ein hoher Gehalt eines Wassers an Chloriden begünstigt den Angriff auf Metalle.

Je weicher und karbonatarmer ein Wasser ist, um so mehr macht sich der Einfluß der Chloride bemerkbar. Bei solchen Wässern können schon 100 mg Cl in 1 l Metallanfressungen bedingen, wie Fälle aus der Praxis zeigen.

Bei höherer Temperatur des Wassers, wie solche z. B. in Dampfkesseln herrscht, wird die Angriffswirkung der Chloride, zumal bei Gegenwart von Magnesiumverbindungen und Nitraten, noch verstärkt. Unterstützend wirkt hierbei auch der höhere Druck, unter dem das Wasser in den Kesseln steht.

Freies Chlor. Zur Entkeimung von Trinkwasser wird jetzt allgemein die Chlorung angewandt. In konzentrierter Form greift natürlich Chlor die Metalle stark an. Bei den in der Praxis hierzu erforderlichen sehr geringen Chlormengen sind aber Metallangriffe nicht zu befürchten — meist unter 1 mg/l Cl. — Bei sehr weichen und mineralstoffarmen Wässern könnte allerdings unter Umständen eine nachteilige Einwirkung auf das Leitungsmaterial durch dieses Oxydationsmittel hervorgerufen werden.

Nitrate. Ein hoher Gehalt an Nitraten — unter Umständen schon 50 mg N_2O_5 in 1 l Wasser — kann besonders bei Wässern mit geringer Karbonathärte Metallangriffe im Leitungsnetz hervorrufen. In hygienischer Hinsicht ist von Bedeutung, daß nitratreiche Wässer bleiauflösende Eigenschaften besitzen. Dampfkessel werden durch nitrathaltiges Wasser sehr angegriffen. In gleicher Weise wie Nitrate können auch Nitrite, besonders für Bleirohre, von Nachteil sein.

Sulfate. Ein hoher Gipsgehalt des Wassers ist besonders für Kesselspeisezwecke schädlich. Kalziumsulfat im Wasser erzeugt einen festen Kesselstein. Gips gilt allgemein als der gefährlichste Kesselsteinbildner, der schwer zu entfernen ist und der nur eine geringe Wärmeleitfähigkeit besitzt.

Sehr hoher Sulfatgehalt — über 300 mg/l SO_3 — eines Wassers ist auch für Mörtelmaterial schädlich. Bildung des sog. „Zementbazillus“.

Öle und Fette¹. Öle und Fette im Wasser greifen schon in geringer Menge Beton und Metalle an infolge Spaltung in freie Fettsäuren. Bei Warmwasserversorgungszwecken ist besonders darauf zu achten, daß das Wasser möglichst frei von Öl und Fett ist. Bei Kesselspeisewässern sollen schon Mengen von 5—10 mg Öl oder Fett im Liter Anfressungen der Kesselwandungen hervorrufen können.

Auch die nicht verseifbaren Mineralöle sollen nach den mir aus der Praxis gemachten Mitteilungen für Speisezwecke insofern nachteilig sein, als sie den Kesselstein für Wasser undurchlässig machen, wodurch die Kesselwandung leicht bis zum Erglühen überhitzt werden kann.

Elektrische (vagabundierende) Ströme. Elektrische (umherirrende) Ströme, auch Streuströme genannt, greifen das Leitungsmaterial nicht selten stark² an, wie die Erfahrungen namentlich bei den Wasserversorgungsanlagen im Landkreise Aachen und im Kreise Helbra-Mansfeld es gezeigt haben. Auch in der Stadt Gablonz a. N. wurden durch die Einwirkung elektrischer Ströme auf Wasserleitungsrohre schwere elektrolytische Zerstörungen des Rohrmaterials beobachtet. Die Entstehung der Erdströme wurde in letzterem Falle der elektrischen Straßenbahn zugeschrieben. Auf Beton- und Eisenbetonkörper scheinen elektrische Ströme im allgemeinen nicht besonders einzuwirken.

Im Anschluß hieran sei erwähnt, daß der Deutsche Verein von Gas- und Wasserfachmännern E. V. in Berlin W 30 u. a. nachstehende 2 Veröffentlichungen auf diesem Gebiete herausgegeben hat, die auch näher die Frage der Schutzmaßregeln behandeln und auf die empfehlend hingewiesen sei:

Vorschriften zum Schutze der Gas- und Wasserröhren gegen schädliche Einwirkungen der Ströme elektrischer Gleichstrombahnen, die die Schienen als Leiter benutzen, nebst Erläuterungen.

Erdströme und Rohrleitungen. Von Dipl.-Ing. FR. BESIG in Berlin-Frohnau. Vgl. auch BESIGs weitere Veröffentlichungen hierüber in Korrosion u. Metallschutz **5**, H. 5 (1929) und Gas- u. Wasserfach **73**, H. 16 u. 17 (1930); **1911**, 541; **1913**, Nr 3—6.

Im einzelnen sei über das bei Wasserversorgungsanlagen hauptsächlich verwendete Material noch kurz folgendes gesagt:

Mörtelangriff. Bei Wasserfassungsanlagen, Filterbecken und Wasserbehältern überhaupt werden Wassermörtel, Portlandzement

¹ Einwirkung von Öl auf Beton. Zement **1920**, Nr 26, 328 — Wasser u. Abwasser **16**, H. 4, 120 (1921) — Techn. Rdsch. **1922**, Nr 38.

² Vgl. auch LASCHE: Mitt. d. Vereinig. d. Elektrizitätswerke **1920**, Nr 273, 229 — Wasser u. Abwasser **17**, H. 10, 315 (1922); **19**, H. 8, 241 (1924); ferner F. BESIG: Elektro-J. **1926**, H. 11 — Gas- u. Wasserfach **70**, H. 9 (1927). — HAEHNEL, O.: Korrosion u. Metallschutz **3**, H. 7 (1927). — Beck, W.: Z. angew. Chem. **1928**, 1361.

für Beton, Eisenbeton usw. viel benutzt. Untersuchungen über Angriffe und Zerstörungen dieser Baustoffe sind in großer Zahl ausgeführt worden. Alle diese Mörtel sowie deren Mischungen sind besonders infolge ihres Gehaltes an kohlen saurem Kalk mehr oder weniger nachteiligen chemischen Einflüssen ausgesetzt.

Chemische Eigenschaften. Die Angriffe durch Grund-, Sicker- oder Abwässer und auch ungeeigneten Boden, besonders Schlacke, können unter Umständen, wie namentlich die Erfahrungen der Emschergenossenschaft in Essen lehren, einen solchen Grad annehmen, daß die Standsicherheit der betreffenden Bauwerke gefährdet ist.

Mörtel wird angegriffen von Wasser oder Boden mit saurer Reaktion gegen Kongo, Lackmus, Methylorange und Rosolsäure; dergleichen stören mehr als Spuren von Schwefelwasserstoff und Sulfide, Fette und Öle. Marmorauflösende Kohlensäure (aggressive Kohlensäure) im Wasser ist auch für Mörtel sehr schädlich. Besonders nachteilig wirkt auf Mörtel ein hoher Gehalt eines Wassers an Sulfaten und Magnesiaverbindungen — von etwa 300 mg SO_3 aufwärts und von etwa 300 mg MgO aufwärts. Die zerstörende Wirkung der schwefelsauren Salze auf Mörtel ist darauf zurückzuführen, daß die Schwefelsäure dieser Salze mit dem Kalk zunächst Gips bildet und dieser mit dem im Mörtel vorhandenen Kalziumaluminat zu einer mit viel Wasser auskristallisierenden Doppelverbindung, dem Kalziumsulfaluminat, zusammentritt. Die große Raumbeanspruchung dieser Verbindung bedingt das Gipstreiben, da ihr sehr starker Kristallisationsdruck das Mörtelgefüge mit überaus starker Gewalt sprengt. Das Kalziumsulfaluminat führt vielfach in der Praxis die unzweckmäßige Bezeichnung „Zementbazillus“.

Auch mineralstoffarme, sehr weiche Wässer sind schädlich.

Mörtel wird außerdem zerstört durch Meerwasser sowie auch durch verwesende stickstoffhaltige Stoffe, wie Jauche, Dünger, häusliche Abwässer (Mauerfraß, Bildung von Mauersalpeter); dagegen spielt die chemische Beschaffenheit des zum Anmachen dienenden Wassers, des „Anmachewassers“ kaum eine Rolle.

Schutzmaßnahmen. Bei der Ausführung von Mörtelarbeiten ist deshalb, um Zerstörungen zu vermeiden, stets Vorsicht geboten. Nicht nur der Baugrund, sondern auch das Grundwasser an der Baustelle wären zuvor daraufhin zu untersuchen, ob sie mörtelangreifende Stoffe enthalten. Außerdem wäre noch zu prüfen, ob nicht durch Auslaugung schädlicher Stoffe, z. B. aus Schlacken, Schutthalden, Moorboden durch Niederschlagswasser noch Mörtelzerstörungen erfolgen können.

In den Fällen, wo es möglich ist, sollte man angriffsfähige Wässer z. B. durch Fernhalten, Absenken des umgebenden Grundwassers, durch gute Drainage usw. unschädlich machen. Im anderen Falle ist ein geeigneter Schutz der Mörtelflächen, z. B. durch Bekleidung mit Steinzeug oder hart gebrannten, säurefesten Klinkern, Asphalttafeln, Fluaten u. dgl., anzuordnen. Umpackungen mit asphal-

tierten Geweben, wasserabweisenden Anstrichen usw. ist nach den Erfahrungen der Emschergenossenschaft nicht als ausreichender Schutz anzusehen. Auch sollen nach HELBING und BACH, Essen (Ruhr), Hochofenzemente und der MICHAELISSCHE Erzzement einen weit höheren Grad der Widerstandsfähigkeit gegen aggressive Stoffe besitzen als Portlandzemente. Ausführliches hierüber findet sich u. a. bei H. BURCHARTZ im Handbuch f. Eisenbetonbau, 4. Aufl., 3. Berlin 1928; bei R. GRÜN: Chem. Widerstandsfähigkeit von Beton, 2. Aufl. Berlin 1928 und bei VOSS u. BEERHOLD: Anlagensammlung zu den Techn. Vorschriften f. Bauleistungen, 2. Aufl. Berlin 1928; ferner bei O. GRAF u. H. GOEBEL: Schutz der Bauwerke gegen chemische und physikalische Angriffe, Berlin 1930 und bei A. KLEINLOGEL: Einflüsse auf Beton, 3. Aufl. Berlin 1930.

Über die Fortschritte auf dem Gebiete technischer Anstriche vgl. u. a. M. BOTTLER in der Techn. Rdsch. 30, Nr 52 (1924).

Bei angriffsfähigem Boden kann auch unter Umständen schon eine 30–50 cm starke Sandbettung neben geeigneten Anstrichmitteln sich als praktisch ausreichend erweisen.

Metallangriff. Unter Metallangriff oder Korrosion der Metalle versteht man allgemein eine Oberflächenerscheinung. Als Ursachen sind in der Regel elektrochemische Vorgänge anzusehen. Nachstehend sei das in der Wasserwerkspraxis besonders in Betracht kommende Leitungsmaterial besprochen. Das einschlägige Schrifttum hierüber findet sich in den in meinen Veröffentlichungen eingangs genannten Stellen und hauptsächlich in folgenden Zeitschriften:

„Das Gas- und Wasserfach“;

„Gesundheits-Ingenieur“;

„Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure“;

„Technisches Gemeindeblatt“;

„Korrosion und Metallschutz“;

Sammelblatt „Wasser- und Abwasser“;

„Kleine Mitteilungen“. Herausgegeben von der Preuß. Landesanstalt f. Wasser-, Boden- und Lufthygiene zu Berlin-Dahlem.

Anschließend hieran sei noch erwähnt, daß im Abschnitt „Stoffkunde“ der „Hütte“ — Des Ingenieurs Taschenbuch, 26. Aufl. Berlin 1931 — auch das Verhalten der verschiedenen Metalle chemischen und physikalischen Einflüssen gegenüber eingehend berücksichtigt ist

Über die praktische Verwendung von Nichteisenmetallen und ihre Oberflächenbehandlung vgl. KALPERS u. WIEDERHOLT in der Techn. Rdsch. 36, Nr 42 (1930).

Aluminium. Aluminium wird bei Wasserversorgungsanlagen bislang nur vereinzelt angewandt. In seinen chemischen Eigenschaften besitzt das Aluminium gewisse Vorzüge; so wird es von Schwefelwasserstoff, Sulfiden, freier Kohlensäure, Phosphorsäure und Phosphaten, verdünnten organischen Säuren, wie z. B. Fettsäuren, Milchsäure und Weinsäure, nicht angegriffen. Von freier Salpetersäure, ebenso von freier Schwefelsäure oberhalb bestimmter Konzentrationen wird das Aluminium bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls

nicht oder kaum angegriffen. Dagegen wird es von verdünnter Salzsäure, von Laugen sowie von Kochsalzlösungen und Meerwasser verhältnismäßig stark beeinflusst; Aluminiumröhren werden hierbei leicht zerstört. Gegen alkalisch reagierende Stoffe, namentlich Soda, besitzt das Aluminium nur geringe Widerstandskraft; daher empfiehlt es sich für die Praxis, Aluminium nicht mit dem stark alkalisch reagierenden Kalkmörtel in unmittelbare Berührung zu bringen. Aluminiumröhren wären daher von außen in solchem Falle in geeigneter Weise zu schützen, z. B. durch asphaltierte Juteumwicklung. Aluminium ist chemischen Einwirkungen gegenüber um so widerstandsfähiger, je reiner es ist.

Aluminium wird von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nur oberflächlich in geringem Grade unter Bildung von Aluminiumhydroxyd¹ angegriffen. Das Metall überzieht sich hierbei mit einem feinen Hydroxydhäutchen, das es vor weiteren Angriffen schützt, sog. „Schutzhäutchen“. Auskunft Al-Beratungsstelle in Berlin W 8.

Gesundheitlich haben die Mengen von Aluminium, die gelegentlich aus den Leitungen aufgenommen werden können und somit in das Trinkwasser gelangen, keine Bedeutung; ebenso auch die Mengen nicht, die bei der Klärung von Trinkwasser durch Aluminiumsulfat, z. B. in Bremen, Neiß, Stralsund usw., noch im Reinwasser enthalten sind. Vgl. auch Reichsgesdh.bl. 5, Nr 41, 803 (1930) und K. B. LEHMANN: Münch. med. Wschr. 76, Nr 42 (1929) u. Arch. f. Hyg. 102, 349 (1929).

Blei. Bei Wasserversorgungsanlagen wird Bleirohr viel verwendet. Seine Verlegung ist sehr einfach und bequem, da Blei sich leicht biegen und löten läßt und in zusammenhängenden Stücken bis zu 30 m geliefert werden kann. Von Nachteil ist aber, daß Bleirohr bei hohen Drucken nicht genügend widerstandsfähig ist. Allmähliche Zerstörungen der Bleiröhren können daher auch leicht durch die bekanntesten Wasserschläge in den Leitungen verursacht werden. In waagerechter Lage müssen Bleiröhren möglichst gestreckt verlegt werden, damit sich keine Luftsäcke bilden können. Bleiröhren sollten ferner stets auf fester Unterlage, z. B. Holzplatte usw., verlegt werden, da sie sonst wegen ihres Eigengewichtes und auch wegen ihrer Ausdehnung bei Temperaturerhöhung leicht durchhängen. Blei ist so weich wie Gips. Es läßt sich mit dem Messer bequem schneiden. Wegen dieser Eigenschaft ist es auch gegen äußere Einwirkungen, z. B. Stoß, Anhacken, nur wenig widerstandsfähig. Bei seiner großen Weichheit wird Bleirohr auch leicht von Mäusen und Ratten durchfressen, wie das z. B. in Charlottenburg, Halberstadt, Potsdam, Schroda beobachtet worden ist. Selbst Insekten,

¹ Vgl. u. a. L. W. HAASE: Z. Elektrochem. 1926, Nr 6; ferner Chem.-Ztg 48, Nr 149 (1924) — Wasser u. Gas 17, Nr 9 u. 19 (1927). — HAASE, L. W.: Hausz. Aluminium 1930, H. 6. — SCHULZ, BR.: Das Aluminium. Berlin 1926. — WIEDERHOLT, W.: Metallbörse 14, Nr 29 (1924) — Metallwirtschaft 6, H. 25 (1927) und die von der VAW. und der Erftwerk A.-G. für Aluminium herausgegebene Hauszeitschrift.

z. B. Holzwespen, können Blei durchbohren. Für Warmwasserleitungen, von kurzen Strecken abgesehen, ist Bleirohr nur wenig geeignet. Den Einwirkungen des Frostes leistet dagegen das Blei durch seine Zähigkeit einen ziemlich beträchtlichen Widerstand. Umherrirrende (vagabundierende) elektrische Ströme wirken zerstörend auf Bleirohre ein, wie z. B. auch die Erfahrungen in Charlottenburg gezeigt haben. Über geeignete Maßnahmen zum Schutze der Bleiröhren und überhaupt der Metalle gegen elektrische Ströme sei auf die vom Deutschen Verein von Gas- und Wasserfachmännern E. V. herausgegebenen Druckschriften hingewiesen (vgl. S. 149).

Wegen seiner praktischen Vorzüge wird besonders in Preußen für die inneren Hausleitungen bei Wasserversorgungsanlagen Bleirohr gern verwandt. Bei geeigneter chemischer Beschaffenheit des Leitungswassers sind auch gesundheitliche Bedenken gegen die Verwendung von Bleirohr nicht geltend zu machen, wie z. B. die jahrelangen Erfahrungen in Berlin dies bestätigen. Dagegen gibt es Wässer mit solchen chemischen Eigenschaften, die mehr oder weniger bleiauflösend wirken und die bei der bekannten Giftigkeit dieses Metalls nicht oder erst nach geeigneter Vorbehandlung, wie z. B. in Dessau und in Frankfurt a. M., durch Bleirohr geleitet werden dürfen.

Über die giftige Wirkung des Bleies auf den menschlichen Körper sei zunächst berichtet. Nach der allgemeinen Ansicht unserer ersten medizinischen Sachverständigen, wie C. FLÜGGE, A. GÄRTNER, C. GÜNTHER, R. KOBERT, K. B. LEHMANN, W. PRAUSNITZ, M. RUBNER und O. SPITA ist Blei sowohl als Metall wie in fast allen seinen Verbindungen ein gefährliches Gift. Die Bleimenge im Wasser, die zu einer Vergiftung nötig ist, läßt sich naturgemäß schwer scharf angeben, da die Bleivergiftung fast nur in der chronischen Form auftritt und das Blei außerdem „akkumulierende“ Eigenschaften besitzt. Die Empfindlichkeit gegen Blei ist wie gegen andere Gifte erfahrungsgemäß bei den verschiedenen Menschen verschieden. Eine scharfe Grenze für die Schädlichkeit läßt sich nicht ziehen. Schon sehr geringe Bleimengen genügen vielfach für den Menschen, um eine chronische Erkrankung hervorzurufen. So erkrankten beispielsweise in Dessau im Jahre 1886 von den 28000 Einwohnern nicht weniger als 92 unter schweren Krankheitserscheinungen. Der durchschnittliche Gehalt an Blei der an verschiedenen Stellen der Stadt Dessau entnommenen Wasserproben betrug hier 4,14 mg Blei (Pb) im Liter. Empfindliche Menschen sollen bereits durch weniger als 1 mg täglich resorbiertes Blei allmählich chronisch bleikrank werden. Im Gegensatz hierzu sind akute Bleivergiftungen nach den Beobachtungen von K. B. LEHMANN, Würzburg, selten, da ziemlich große Bleimengen bei einmaliger Zufuhr fast immer unschädlich sind. Das geltende Deutsche Arzneibuch (6. Ausgabe) gibt z. B. für diese Zwecke als größte Einzelgabe für das essigsaure Bleisalz (Plumbum aceticum) 100 mg = rund 55 mg Pb an.

Die chronische Bleivergiftung äußert sich nach K. B. LEHMANN u. a. in folgender Weise: Schwärzlicher Bleisaum am Zahn-

fleische, schlechtes Aussehen, Verdauungsstörungen, Auftreten von Körnchen in den roten Blutkörpern, heftige, krampfartige Leibschermerzen bei Verstopfung und hartem, eingezogenem Leibe (Bleikolik), langsamer Puls, Schmerzen in den Gelenken, oft von deutlich gichtartigem Charakter, Erkrankung der Nieren, Lähmung bestimmter Nervenbahnen usw. Weitere Angaben hierüber findet man u. a. in der Veröffentlichung nebst Literaturzusammenstellung von H. BEGER in den Kl. Mitt. Landesanst. 2, Nr 8/10 (1926) und bei St. LITZNER: Die Bleikrankheit im Lichte neuerer Forschung. Med. Klin. 25, Nr 38 (1929) u. GWF 74, 1 (1931).

In den letzten Jahrzehnten sind eine Reihe von Bleivergiftungen, die durch Leitungswasser bedingt waren, bekanntgeworden. Es seien z. B. genannt die Orte Calau, Clausthal i. H., Crossen, Dessau, Emden, Naunhof und Canitz bei Leipzig — KRUSE u. M. FISCHER: Bleivergiftungen durch Trinkwasser im allgemeinen und in Leipzig. Dtsch. med. Wschr. 56, Nr 43 (1930) —, Offenbach, Weißwasser O.-L., Wilhelmshaven. Man ist freilich oft gezwungen, an irgendeiner sog. „Grenzzahl“ festzuhalten. Daß dies sehr schwer ist, geht aus dem Gesagten hervor. Am besten ist es natürlich, wenn das Trinkwasser bleifrei ist oder nur solche geringe Mengen von Blei im Liter enthält — etwa unter 0,1 mg Pb im Liter —, daß sie sich schwer noch chemisch bestimmen lassen — also „Spuren“. Man findet nicht selten höhere Bleimengen im Wasser, besonders wenn das Wasser einige Zeit, z. B. über Nacht, in der Leitung gestanden hat. Nach den Erfahrungen, die man besonders mit dem Berliner Leitungswasser gemacht hat, kann man allgemein sagen, daß ein Wasser, welches etwa bis zu 0,3 mg Blei (Pb) im Liter enthält, als noch nicht schädlich für den menschlichen Genuß angesehen zu werden braucht. Einen ähnlichen Standpunkt vertreten auch FLÜGGE, LEHMANN, NEISSER, PRAUSNITZ und RUBNER. Wo im Leitungswasser größere Bleimengen nachgewiesen werden, ist entschieden Vorsicht geboten. Es empfiehlt sich, in solchen Fällen durch Umfrage bei den im Versorgungsgebiete tätigen Ärzten festzustellen, ob etwa schon Erkrankungen aufgetreten sind, die durch den Genuß von bleihaltigem Leitungswasser bedingt sein könnten.

Vielfach nimmt man noch an, daß nur das im Wasser gelöste Blei giftig wirke, diese Ansicht ist aber irrtümlich. Die Giftwirkung des Bleies wird nämlich nicht nur durch seine wasserlöslichen Verbindungen, sondern auch durch basische Bleikarbonate (Bleiweißverbindungen), die an sich fast unlöslich sind, und dem Leitungswasser je nach ihrer Menge ein mehr oder weniger getrübbtes Aussehen verleihen, verursacht, da sie durch den sauren Magensaft leicht aufgelöst werden. Nicht die Wasserlöslichkeit der Bleiverbindungen, sondern ihre Resorptionsfähigkeit durch die Verdauungssäfte ist ausschlaggebend für ihre Giftwirkung. Es sind deshalb die an sich im Wasser nicht löslichen Bleikarbonate ebenfalls giftig.

Chemische Beschaffenheit bleiauflösender Wässer durch den Angriff von innen, also durch das eingeschlossene Leitungs-

wasser. Die Ursache des Bleiangriffs ist neben der Beschaffenheit des verwendeten Materials — reines oder unreines Blei — hauptsächlich in der chemischen Zusammensetzung des betreffenden Leitungswassers zu suchen.

Eine Aufnahme von Blei aus der Leitung durch das Wasser kann aber nur bei Anwesenheit von Luftsauerstoff erfolgen. Fehlt dieser, so wird Blei unabhängig von der sonstigen chemischen Beschaffenheit des Leitungswassers nicht gelöst. Aus diesem Grunde erklärt es sich auch, daß sonst — besonders Eisen gegenüber — selbst stark aggressive, aber sauerstofffreie Wässer kein Bleiauflösungsvermögen zeigen. In der Praxis muß man aber stets damit rechnen, daß alle Wässer bei der Förderung, Behandlung, z. B. beim Enteisenen, sowie bei der Fortleitung mehr oder weniger Luft aufnehmen, und ferner, daß auch gelegentlich ein Leerlaufen der Leitung eintreten kann, wobei alsdann Luft in das Rohrnetz gelangt. Je sauerstoffhaltiger ein Wasser ist, desto mehr kann es auch naturgemäß Blei auflösen.

Mit Luft gesättigtes destilliertes oder Regenwasser hat, wie die Erfahrung lehrt, ein besonders großes Bleiaufnahmevermögen.

Die bleiauflösenden Eigenschaften eines lufthaltigen Wassers werden begünstigt durch Anwesenheit von viel Chloriden — etwa über 100 mg Cl im Liter — und viel Nitraten — etwa über 50 mg N_2O_5 im Liter — vgl. auch Wasser u. Abwasser 24, H. 2, 35 (1928) —, während Karbonate im Wasser die Bleiauflösung herabsetzen. Sulfate im Wasser sind praktisch ohne Einfluß. Wässer, die gegen die Indikatoren Lackmus und Rosolsäure nicht alkalisch reagieren, wirken bleilösend.

Durch elektrolytische Vorgänge kann der Bleiangriff wesentlich erhöht werden. Legiertes, z. B. auch mit Natrium, oder unreines Blei wird weit mehr vom Wasser beeinflusst als reines Blei. Den Angriff beobachtet man in der Regel an den Lötstellen. Der stärkste Angriff auf Blei erfolgt aber, wenn Bleiröhren mit Zinn nicht genügend ausgekleidet sind oder wenn der innere Zinnmantel rissig geworden ist.

Alle lufthaltigen Wässer mit Marmor (kohlen-sauren Kalk) auflösender Kohlensäure — aggressiver Kohlensäure nach J. TILLMANS — haben auch bleiauflösende Eigenschaften.

Aus den obigen Darlegungen folgt, daß alle lufthaltigen Wässer je nach ihrer chemischen Zusammensetzung mehr oder weniger bleiauflösende Eigenschaften besitzen. Diese Tatsache wird auch durch die Praxis bestätigt. Man beobachtet allgemein, daß aus neu angelegten Bleileitungen anfangs Blei vom Wasser aufgenommen wird, und zwar oft in verhältnismäßig nicht unbeträchtlicher Menge. Man sollte deshalb aus gesundheitlichen Gründen nur das Wasser zum menschlichen Genuß verwenden, das nicht längere Zeit, z. B. über Nacht, in der Bleileitung gestanden hat. Man sollte also das Wasser so lange ablaufen lassen, bis man die Gewißheit hat, daß die ganze Leitung vom Straßenrohr ab einmal entleert ist. Vom fließenden Wasser wird kein Blei oder nur belanglose Mengen aus der Leitung aufgenommen.

Viele unserer natürlichen Wässer haben nun die für Leitungen günstige Eigenschaft, mit der Zeit an der Innenwand der Rohre einen Wandbelag zu erzeugen und somit das Metall gegen die Einwirkung des Leitungswassers zu schützen. Insbesondere sind es Wässer mit einem höheren Gehalt an Kalziumbikarbonat. Dieses bedingt (neben den Karbonaten des Magnesiums) die Karbonat- oder Kohlensäurehärte des Wassers. Das Kalziumbikarbonat zersetzt sich hierbei zum Teil durch katalytische Vorgänge in freie Kohlensäure und Kalziummonokarbonat, das nur sehr wenig löslich aus dem Wasser sich ausscheidet und in feiner weißer, kristallinischer Form die Innenwand der Leitung allmählich umkleidet. Der Schutzbelag von kohlensaurem Kalk kann hierbei so dicht werden, daß selbst bei längerem Stehen des Wassers im Rohrnetz höchstens Spuren des betreffenden Metalls aufgenommen werden. Je höher der Kalziumbikarbonatgehalt eines Wassers ist, um so schneller und stärker bildet sich in der Regel auch der Rohrwandbelag. Langjährige Beobachtungen haben nun gezeigt, daß Wässer mit einer Karbonathärte von etwa 7 deutschen Graden an und mehr bei Abwesenheit von aggressiver Kohlensäure die Eigenschaft der Bildung eines solchen Schutzbelages haben. Dieser Kalksinterbelag sitzt meistens sehr fest an der Rohrwandung und läßt sich auch durch die übliche Rohrspülung nicht entfernen. Einen etwas ähnlichen Rohrschutz können auch noch andere im Wasser vorhandene Stoffe gelegentlich bewirken, z. B. Eisenverbindungen, viel organische Stoffe, wie z. B. in Moorwässern, auch Gallertbakterien, sog. biologischer Wandbelag. Im allgemeinen haften diese Rohrwandüberzüge im Vergleich zu dem kohlensauren Kalkbelag nicht besonders fest, sie werden durch kräftige Spülung des Leitungsnetzes leicht entfernt.

Wässer mit einem hohen Gehalt an Chloriden haben vielfach metallangreifende Eigenschaften. Enthalten nun solche Wässer gleichzeitig viel Kalziumbikarbonat, so bildet sich an der Innenseite der Rohre bald ein Wandbelag von kohlensaurem Kalk, der, wie besonders unsere Erfahrungen in dem kleinen Orte Göllingen an der Wipper dies gezeigt haben, das Metall weitgehend vor dem Angriff des chloridreichen Wassers schützt.

Aus dem Gesagten geht also hervor, daß man aus der chemischen Beschaffenheit eines Wassers in den meisten Fällen schon vorher ersehen kann, ob ein Leitungswasser dauernd die Fähigkeit besitzt, bleiauflösend zu wirken. Hat ein Wasser die Eigenschaft, mit der Zeit Wandbeläge zu erzeugen, so tritt je nach seinem Gehalt an diesen Stoffen bald oder nach einiger Zeit eine ausreichende Schutzwirkung ein. Der beste und haltbarste Rohrschutzbelag besteht, wie schon bemerkt, aus kohlensaurem Kalk.

Schutzmaßnahmen. Bei Bleileitungen sollte man zweckmäßig mit Rücksicht auf etwaige Gesundheitsschädigungen von Zeit zu Zeit das Leitungswasser, das mehrere Stunden im Bleirohr gestanden hat, auf seinen Bleigehalt hin untersuchen. In erster Linie käme die Untersuchung dann in Betracht, wenn etwa eine nicht unwesent-

liche chemische Veränderung des Wassers, wie das zuweilen der Fall ist, eintritt. Wird bei diesen Untersuchungen festgestellt, daß das Wasser Blei in gesundheitsschädlicher Menge enthält, so muß die Einwohnerschaft in geeigneter Weise darauf aufmerksam gemacht werden, wie das z. B. in Dessau durch den Magistrat geschieht. Es darf alsdann zum menschlichen Genuß nur solches Wasser benutzt werden, das nicht längere Zeit — z. B. über Nacht — in der Bleileitung gestanden hat. Es ist also, wie bereits erwähnt, stets für genügendes Abfließen des Wassers zu sorgen.

Für Wässer mit dauernd bleiauflösenden Eigenschaften, die also keinen Schutzbelag (von kohlen saurem Kalk) an der Innenwand der Rohre zu bilden vermögen, was namentlich bei weichen, karbonatarmen und nicht alkalisch reagierenden Wässern zutrifft, sollten zu Trinkwasserleitungen keine Bleirohre verwendet werden. Nebenbei sei bemerkt, daß z. B. in Hessen, Oldenburg und Württemberg Bleirohre für Trinkwasserleitungen verboten sind.

Wässer mit metall- und mörtel angreifenden Eigenschaften sind am besten zentral zu behandeln, bevor sie in das Leitungsnetz gelangen. Dies bezieht sich besonders auf Wässer mit aggressiver Kohlensäure.

Bei weichen und karbonatarmen Wässern — also bei solchen ohne die Möglichkeit einer Schutzbelagbildung — sollte Bleirohr aus den angeführten Gründen nicht benutzt werden. Statt dessen wären an erster Stelle neben blanken Kupferrohren und innen gut verzinnten Kupferrohren eiserne Rohre zu nehmen, die innen gegen Rost mit einem besonders sorgfältig aufgetragenen Überzug aus Asphalt od. dgl. versehen sind. Die verzinkten sog. galvanisierten eisernen Rohre haben sich bei weichen Wässern, wie man in den letzten Jahren dies öfters beobachtet hat, dagegen nicht recht bewährt. Infolge elektrolytischer Vorgänge wird der Zinküberzug bei diesen Röhren mit der Zeit zerstört. Das darunter frei liegende Eisen rostet je nach dem Luftsauerstoffgehalt des Leitungswassers alsdann mehr oder weniger schnell. Es kommt zur Bildung von Rostknollen, die leicht einen derartigen Umfang annehmen können, daß allmählich das Rohrrinnere stark verkrustet und somit der Wasserdurchtritt stark gehemmt wird. Auch P. BRINKHAUS¹ empfiehlt für solche Wässer verzinktes Eisenrohr nicht, da diese Rohre mit der Zeit bis zu einer sehr geringen Öffnung zugehen, so daß in den obersten Stockwerken kein Wasser mehr ausfließt, wenn in den unteren Räumen gleichzeitig gezapft wird. Als Ersatz gibt BRINKHAUS innen heiß asphaltierte schmiedeeiserne Rohre an, die außen gut bejuted sind.

Von der Anwendung innen geschwefelter oder verzinnter Bleirohre ist man jetzt allgemein abgekommen, da diese sich in der Praxis nicht bewährt haben. Reine Zinnrohre, die für diese

¹ BRINKHAUS, P.: Das Rohrnetz städtischer Wasserwerke, S. 296. München u. Berlin 1912.

Zwecke wohl geeignet wären, kommen ihres sehr hohen Preises wegen für die Praxis kaum in Frage. Zinnmantelrohre sind dagegen bei guter Ausführung nach den Dresdener Erfahrungen brauchbar, ihre Verlegung ist aber nicht leicht, auch ihr Preis ist hoch. Der Bleigehalt des Zinns darf nicht mehr als 1% betragen.

Von praktischer Bedeutung ist ferner auch der Angriff des Bleies von außen. Zunächst seien hier besprochen die chemischen Eigenschaften des Bleies und sodann die geeigneten Schutzmaßnahmen.

Chemische Eigenschaften. Bei Luftzutritt wird Blei von organischen Säuren, freier Kohlensäure, Salpetersäure, ferner von Nitraten, Fetten, Ölen, auch Petroleum angegriffen. Gegen freie Salzsäure und Schwefelsäure ist Blei dagegen recht beständig. Gegen alkalisch reagierende Stoffe und Lösungen, z. B. Kalkhydrat, ist Blei nur wenig widerstandsfähig. Zahlreiche Fälle aus der Praxis lehren auch, daß Blei von Kalk und Zementmörtel stark angegriffen wird. Es bildet sich hierbei aus dem Metall meist eine bröckelige Masse. Beachtenswerte Wahrnehmungen über Bildung von Jahresringen an einem Bleirohr durch Zementeinwirkungen wurden in Charlottenburg gemacht: abwechselnd gelbe und rote Ringe, der feuchten und trockenen Jahreszeit entsprechend. Auch durch alkalisch reagierendes Sickerwasser wird Blei erheblich angegriffen.

Schutzmaßnahmen. Beim Verlegen von Bleiröhren sind nach obigen Ausführungen Kalkmörtel, Kalksandmörtel oder Zementkalksandmörtel wegen ihrer starken Alkalität zu vermeiden und an ihrer Stelle Gips- oder Gippsandmörtel zu benutzen, da, wie bereits erwähnt, Blei von Schwefelsäure und ebenso auch von Sulfaten praktisch nicht oder kaum angegriffen wird. Daß namentlich hoher Feuchtigkeitsgehalt des Kalkmörtels den Bleiangriff beschleunigt, darf wohl als bekannt vorausgesetzt werden. In Kiel verwendet man bei Hausanschlüssen in Fällen, in denen Bleirohr unter Putz verlegt werden soll, eine Ummantelung von Filz; ebenso sind auch Schutzröhren aus Eisen oder Steinzeug in solchen Fällen zweckmäßig; G. ANKLAM empfiehlt in derartigen Fällen, wenn irgend möglich, die Bleiröhren frei zu legen. Zum Dichten von Eisenbetondruckröhren ist Bleiwolle bei unmittelbarer Berührung mit dem Beton ungeeignet. Müssen Bleiröhren in einem verunreinigten, besonders nitrathaltigen Boden verlegt werden, so sind sie zweckmäßig mit einem gut aufgetragenen Überzug, z. B. von Asphalt, und außerdem mit Sandumbettung zu versehen.

Eisen. Eisernes Rohrmaterial wird bei Wasserversorgungsanlagen in sehr ausgedehntem Maße benutzt.

Über die technischen Eigenschaften der verschiedenen Eisenrohrmaterialien vergleiche besonders die ausführlichen Angaben in den Werken von B. NEUMANN: Lehrbuch der chemischen Technologie und Metallurgie. 2. Aufl. Leipzig 1923, und M. VON SCHWARZ: Eisenhüttenkunde. Berlin u. Leipzig 1925, sowie H. BUNTE: Das Wasser. Braunschweig 1918, und O. SMREKER: Die Wasserversorgung der Städte. 5. Aufl. Leipzig 1924.

Chemische Eigenschaften. Eisen rostet¹ als unedles Metall an feuchter Luft leicht. Von luftsaurestoff- und kohlenstofffreiem Wasser wird Eisen außer bei sehr hoher Temperatur nicht angegriffen. In weichem, karbonatarmem, lufthaltigem (und auch kohlenstofffreiem) Wasser rostet Eisen schnell, es bildet sich Eisenhydroxyd (Eisenerocker), aber nicht als dünne, zusammenhängende und schützende Schicht, sondern in einer solchen Art, daß der Eisenrost immer weiter fressen kann. Von verdünnten Säuren, selbst den schwächsten, wie z. B. der Kohlensäure, wird das Eisen unter Wasserstoffentwicklung aufgelöst. Auch Schwefelwasserstoff, der die Eigenschaft einer schwachen Säure hat, ferner Sulfide greifen Eisen an. Gegen konzentrierte Schwefelsäure sowie auch konzentrierte Salpetersäure ist Eisen dagegen sehr widerstandsfähig — Passivität des Eisens. Ein hoher Gehalt eines Wassers an Chloriden, Nitraten und Sulfaten begünstigt als guter Leiter für Elektrizität das Rosten des Eisens. Aus diesem Grunde erklärt es sich auch, daß Eisen von Meerwasser besonders stark angegriffen wird.

Armco-Eisen besteht aus 99,85 % reinem Eisen, es besitzt infolge seiner Reinheit eine weit höhere Korrosionsbeständigkeit als gewöhnliches Eisen — vgl. Gas- u. Wasserfach **73**, H. 10, 235 (1930). Nähere Angaben hierüber sind in der von der Armco-Eisen G. m. b. H. in Köln (Rhein) herausgegebenen Schrift enthalten.

Verzinntes Eisen rostet infolge elektrolytischer Vorgänge weit schneller als unverzinntes, da Zinn, wie die elektrische Spannungsreihe der Metalle lehrt, um 0,27 V edler ist als Eisen. Umgekehrt schützt Zink das Eisen vor dem Rosten, da Eisen um 0,34 V edler ist als Zink. Erst nach Entfernung des Zinks erfolgt das Eisenrosten. Über den gegenwärtigen Stand der Herstellung von Metallüberzügen auf Eisen vgl. KRÖHNKE: Gas- u. Wasserfach **69**, H. 2 (1926).

Von alkalisch reagierenden Stoffen, z. B. Sodalösung, wird Eisen nicht angegriffen; sogar von starken Laugen, Ätzkalk usw. wird es nicht verändert. Aus diesem Grunde benutzt man auch eiserne Kessel zur Darstellung von Alkalilaugen. Man hat sogar wiederholt Entrostungen von Eisen durch unmittelbare Berührung mit alkalisch reagierenden Stoffen beobachtet. Die Rostsicherheit des Eisens bei Eisenbetonbauten lehrt ja auch die praktische Erfahrung. Man weiß schon seit langem, daß z. B. Portlandzement einen ausgezeichneten Rostschutz gewährt. Vgl. hierüber die näheren Angaben bei M. RAGG: Vom Rost und vom Eisenschutz. Berlin 1928, und O. KRÖHNKE: Korrosion u. Metallschutz **5**, Sonderheft (1929); ferner bei WEIGELIN: Gas- u. Wasserfach **71**, H. 49 (1928).

Über Vereisung und Wiedervereisung von Wasser sowie über deren Verhütung siehe unter Abschnitt „Kohlensäure“.

¹ Vgl. hierüber die näheren Angaben bei O. BAUER: Gas- u. Wasserfach **68**, H. 44—46 (1925). — RITTLER, G.: Wasser u. Gas **17**, Nr 7 (1927); sowie J. TILLMANS u. Mitarbeiter: Gas- u. Wasserfach **70**, H. 35—38 (1927).

Über die gesundheitliche Beurteilung eisenhaltiger Wässer siehe Abschnitt „Prüfung auf Eisen“.

Schutzmaßnahmen gegen den Angriff des Eisens von außen. Beim Verlegen von eisernen Rohrleitungen ist zweckmäßig stets folgendes zu beachten: In feuchten Lehm- und Tonböden werden eiserne Röhren meist stark angegriffen, wie zahlreiche Erfahrungen aus der Praxis beweisen. Besonders ungünstig ist gipshaltiger feuchter Lehmboden, wobei eine beschleunigte Eisenrostbildung infolge elektrolytischer Wirkungen eintritt. Moorboden ist vielfach von schädlichem Einfluß auf Eisen, da er oft durch die Gegenwart von freien Säuren, wie Kohlensäure, Schwefelsäure, mehr oder weniger stark sauer reagiert. Auch Boden, der Hochofenschlacke, Kohlschlacke, Kohlschlutt oder Asche enthält, ist für Eisen ungeeignet, da die in solchen Böden oft enthaltenen Schwefelverbindungen durch Oxydation leicht freie Schwefelsäure bilden, die in das Wasser gelangt und in dieser Verdünnung das Eisen leicht zerstört. In aufgefülltem Gelände sind ebenfalls nicht selten eisenzerstörende Stoffe enthalten, namentlich Schwefelverbindungen, die durch Zutritt von Sauerstoff zu Schwefelsäure oxydiert werden.

Im Boden, der durch menschliche und tierische Abgänge, z. B. Jauche, wie auch durch Fabrikabfälle verunreinigt ist, dürfen eiserne Röhren nicht ohne weiteres verlegt werden; denn solcher salzhaltiger Boden begünstigt, da er bis zu einem gewissen Grade als Leiter für Elektrizität wirkt, die Zersetzung des Eisens in hohem Grade. Böden mit hohem Gehalt an Chloriden, Nitraten und Sulfaten sind demnach für die Verlegung von eisernen Röhren nicht geeignet. Hieraus ergibt sich, daß beim Verlegen von eisernen Röhren die Beschaffenheit des umgebenden Erdreichs für die Haltbarkeit der Röhren von großer Bedeutung ist; eine chemische Untersuchung des Bodens auf angreifende Stoffe ist stets angezeigt; die Prüfung hätte sich auch dahin zu erstrecken, ob der betreffende Boden bei Gegenwart von Wasser und Luftsauerstoff allmählich aus vorhandenen Schwefelverbindungen freie Schwefelsäure bilden kann. Vgl. A. ROMWALTER: Gas- u. Wasserfach **73**, H. 8 (1930) — Wasser u. Abwasser **22**, H. 1, 14 (1926).

Über die Verwendbarkeit sowie über die Wesensunterschiede von Guß-, Schmiede- und Stahlrohr liegt ein für die Wasserrwerkpraxis wertvoller Bericht des Sonderausschusses für Röhrenfragen vor, der in der Wochenschrift Gas- u. Wasserfach **64**, H. 24 (1921), veröffentlicht ist, und dessen Hauptpunkte nachstehend mitgeteilt werden sollen:

Auf die Rundfrage des Vereins sind zahlreiche Antworten eingelaufen.

A. Gußrohr. Infolge seiner Materialbeschaffenheit und seiner größeren Wandstärken besitzt das Gußrohr eine große Widerstandsfähigkeit gegen chemische und elektrische Einflüsse und somit eine langjährige Haltbarkeit. Vor allem kann es unter normalen Ver-

hältnissen und bei guter Bodenbeschaffenheit als besonders widerstandsfähig gegen Rostgefahr bezeichnet werden. Die weitgehende Sicherheit gegen Rostgefahr, die in der harten aus einem edleren Potential bestehenden Gußhaut und der infolge der rauhen Oberfläche dichthaftenden Asphaltierung zu suchen ist, dürfte eine der wesentlichsten Vorzüge des Gußrohrs sein. Auch ohne Schutzanstrich würde die Gußhaut dem Rosten erheblichen Widerstand entgegenzusetzen. Ein Hauptnachteil des Gußrohrs ist seine geringere Sicherheit gegen Bruchgefahr. Vgl. auch Wasser u. Abwasser 26, H. 3, 77 (1929).

Neuerdings wird Gußrohr nach dem Schleuderverfahren hergestellt, wodurch es eine höhere Festigkeit, weit dichtere Beschaffenheit und eine gleichmäßigere Wandstärke erhält als das sandgegossene Gußrohr. Dadurch wird die Bruchgefahr vermindert bei gleicher Rostbeständigkeit wie das sandgegossene Rohr. Vgl. C. PARDUN: Z. V. d. I. 1928, Nr 32.

B. Schmiede- und Stahlrohr. Im allgemeinen wird das harte Material bevorzugt, weil es widerstandsfähig gegen Rost und Verbeulung ist.

I. Stahlrohr. Dem Vorzug der Bruchsicherheit steht die geringere Widerstandsfähigkeit gegen chemische und elektrische Einflüsse und die größere Rostgefahr als Nachteil gegenüber. Gegen Rostschutz wird außer Teerung oder Heißasphaltierung zur Sicherheit noch das Stahlrohr mit geteerter oder asphaltierter Jute umwickelt.

Korrosionsfreier (rostfreier) Stahl, z. B. von der Friedr. Krupp A.-G., wird zwar vom Wasser nicht angegriffen. Sein bislang noch hoher Preis steht seiner praktischen Verwendung im Wege. Vgl. u. a. SCHOTTKY: Mitt. Bez.-V. Groß-Berlin u. Mark d. V. deutsch. Chem. 1929, Nr 10 und Chem. Fabrik 1928, Nr 22 u. 23. — Über die Verwendung von Stahlmuffenrohren im Wasserwerksbetriebe sei auf die vom Röhren-Verband G. m. b. H. in Düsseldorf herausgegebene Schrift hingewiesen.

II. Schmiederohr. Dem Stahlrohr gegenüber besitzt es infolge seiner physikalischen Eigenschaften nicht in gleichem Maße den Vorzug der hohen Festigkeit und der Homogenität. Bezüglich des Rostschutzes gilt dasselbe wie beim Stahlrohr. Vorzüge sind seine Bruchsicherheit, große Baulänge und leichteres Gewicht. Vgl. auch P. BRINKHAUS: Wasser u. Gas 16, Nr 16 (1926).

Gemeinsames. — Verwendungsgebiete. Von entscheidendem Einfluß auf die Beurteilung der Rohrfrage sind Bruchgefahr und Rostgefahr. Die Bruchgefahr besteht eigentlich nur beim Gußrohr. Dem Rosten sind an sich alle Rohrarten mehr oder weniger ausgesetzt, und zwar in gesteigertem Maße dann, wenn schlechte Bodenverhältnisse vorliegen (aufgeschütteter Boden, Letten, blauer und nasser Ton, Moorboden, Schlacke, Asche, die nicht ausgebrannt ist oder angreifende Bestandteile, z. B. Schwefel enthält, gipshaltiger Lehm, sumpfiger Boden, mit Salzwasser oder Jauche getränkter Boden). Wenn auch hier und da gut geschützte schmiedeeiserne oder Stahlrohre unter sonst gleichen Umständen als gleich rost sicher wie Guß-

rohre bezeichnet werden, stehen zweifellos die Gußrohre in dieser Hinsicht günstiger da. Die Stahlrohre erhalten im allgemeinen einen verstärkten Asphaltenschutz, und da selbst dieser, wie früher nachgewiesen, nicht so sicher ist wie der einfache Schutz beim Gußrohr, kann dem Schmiede- oder Stahlrohr in der Regel die Eigenschaft „gleich rostsicher wie Gußrohr“ nicht zugesprochen werden. Neuerdings wird Stahlrohr mit einem starkwandigen Bitumenüberzug hergestellt, der sicher einen guten Schutz gewähren wird.

Erdströme werden alle Materialarten unter gleichen Umständen gleich stark angreifen; doch sind Angriffe bei Schmiede- und Stahlröhren häufiger beobachtet worden. Es wird dies dadurch zu erklären sein, daß Schmiede- und Stahlrohr dünnwandiger als Gußrohr sind.

Bei gutem, unverdächtigem Boden können unbedenklich beide Rohrarten verwendet werden. Wo Rostgefahr befürchtet wird, wird Gußeisen vorzuziehen sein. Für die Stellen, die durch Bodenbewegungen besonders stark gefährdet sind, werden auch für die Hauptleitungen, vor allem für Rohre von kleinerem Durchmesser (etwa von 100 mm oder weniger), Schmiede- oder Stahlrohre empfohlen.

Das beste Mittel gegen den Eisenangriff ist natürlich der völlige Ausschluß von Feuchtigkeit in tropfbar flüssiger Form. In der Praxis läßt sich dies bei Rohrverlegungen aber kaum durchführen. Müssen eiserne Röhren in ungeeigneten, z. B. tonigen, salzhaltigen oder sauren Böden verlegt werden, so sind sie gegen Rostschutz mit einem gut aufgetragenen Anstrich von Asphalt u. dgl. zu versehen; Stahlröhren sind außerdem noch mit asphaltierter Jute sorgfältig zu umkleiden. Als guter Rostschutz hat sich ferner in der Praxis allgemein eine sorgfältige Umbettung der eisernen Leitungen mit Sand oder feinem Kies in einer Lage von 30–50 cm Stärke bewährt. — Vgl. auch Wasser u. Abwasser **16**, H. 4, 117 (1921); **22**, H. 1, 14 (1926) und G. RITTLER: Wasser u. Gas **17**, Nr 7 u. 19 (1927); sowie F. HENIUS: Techn. Rdsch. **35**, Nr 35 (1929). Auch empfiehlt es sich beim Zuschütten der Rohrgräben namentlich darauf zu achten, daß für die unmittelbare Umfüllung der eisernen Röhren möglichst verwittertes und bereits völlig ausgelaugtes Material, also solches von der obersten Bodenschicht oder sonstiges in der Nähe vorhandenes indifferentes Material verwendet wird. Von alkalisch reagierendem, wie Kalk usw., wird Eisen, wie bereits oben erwähnt, im allgemeinen nicht angegriffen im Gegensatz zu Blei und Zink.

Gegen den Angriff von außen verwendet man bei Stahlmuffenrohren eine Bitumen- und Wollfilzisolierung. Auch SCHADES plastische Schutzbinde als Korrosionsschutz für Rohrleitungen bewährt sich. Vgl. u. a. Wasser u. Abwasser **26**, H. 8, 237 (1929).

Über die Fernhaltung von vagabundierenden Strömen siehe dort. Im allgemeinen hat sich eine sorgfältig ausgeführte Bejutung bei Stahlröhren gegen die Einwirkung dieser Ströme bewährt.

Kupfer. Kupfer wird besonders gern als Rohrbrunnenmaterial für Filterkörbe, Saugrohre, Gewebe usw. verwendet. Für diese

Zwecke hat es sich fast durchweg auch gut bewährt. Warmwasserleitungen, Schwimmkugeln, Wasserkessel bestehen ebenfalls häufig aus Kupfer wegen dessen guter Widerstandsfähigkeit gewissen chemischen Einflüssen gegenüber. Kupfer ist ein verhältnismäßig weiches, dabei recht zähes und dehnbares Metall mit festem Gefüge; wegen seiner Zähfestigkeit eignet es sich wie kein anderes Metall überall da, wo hoher Druck in Frage kommt. In der elektrischen Spannungsreihe der Metalle steht das Kupfer neben dem Silber. Verbindung des Kupfers mit einem unedleren Metall ist zu vermeiden.

Chemische Eigenschaften. Als Halbedelmetall¹ ist das Kupfer bei gewöhnlicher Temperatur gegen trockene sowie feuchte, kohlenstofffreie Luft recht beständig. Es wird aber bei Gegenwart von Luftsauerstoff von den meisten verdünnten Säuren, auch von schwachen, wie z. B. Essigsäure, Kohlensäure, angegriffen oder aufgelöst. Ammoniak, Kalkhydrat, Chloride, z. B. im Meerwasser, Nitrate und Sulfide (Schwefelwasserstoff) wirken auf Kupfer bei Luftzutritt auch in der Kälte schon nachteilig ein. Der Angriff ist um so stärker, je unreiner das Kupfer ist. Dagegen ist in chemischer Hinsicht Phosphorbronze und auch Rotguß sehr widerstandsfähig. Vgl. im übrigen die ausführliche Arbeit von L. W. HAASE: Die Korrosion von Kupfer. Metallwirtschaft 1930, H. 24—26.

Vom gesundheitlichen Standpunkt hat das Vorkommen von Kupferverbindungen im Wasser eine nur geringe Bedeutung. Nach A. GÄRTNER, Jena, und H. v. TAPPEINER, München, ist eine chronische Kupfervergiftung unbekannt. In der Preuß. Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene sind gesundheitliche Schädigungen durch den Genuß kupferhaltigen Trinkwassers bislang nicht bekanntgeworden. Allerdings ist hierbei zu beachten, daß Kupfer schon in sehr großer Verdünnung im Wasser durch den unangenehmen, ausgesprochen bitteren Nachgeschmack erkennbar ist. 2 mg Cu in Form von Kupfersulfat in 1 l destillierten Wassers konnte ich durch den unangenehmen Nachgeschmack deutlich wahrnehmen. In den meisten Wässern ist aber stets so viel Kalk vorhanden, daß das Kupfer in nur unlöslicher Form übergeführt wird, in der es den Geschmack praktisch nicht beeinflusst.

Infolgedessen ist auch der Genuß eines Wassers, das nur einige Milligramm Kupfer im Liter enthält, praktisch ziemlich ausgeschlossen, und es sind somit Vergiftungen durch kupferhaltiges Trinkwasser schwer möglich.

Über die Giftigkeit des Kupfers äußert sich K. B. LEHMANN² wie folgt: Beim Kochen schwach saurer Flüssigkeiten in Kupfergefäßen werden keine nennenswerten Kupfermengen gelöst, mehr beim Stehen von erkaltenden Flüssigkeiten in Kupfergefäßen, be-

¹ SIEBE, P.: Kupfer. 2. Aufl. Berlin 1926 — Wasser u. Abwasser 18, H. 1, 23, H. 3, 68 (1923) — Techn. Rdsch. 1923, Nr 35. — SCHNEIDER: Wasser u. Gas 20, Nr 10, 542 (1930) — Wasser u. Abwasser 25, H. 1, 9, 13 (1928); 23, H. 6, 154ff. (1927).

² Vgl. Med. Klin. 1918, Nr 18, 447.

sonders an der Grenze von Flüssigkeit und Luft. Rein gehaltene — auch unverzinnete Kupfer- und Messinggeschirre — haben noch nie Schaden angerichtet bei verständiger Benutzung. Selbst Grünspanansatz hat keine schwere Vergiftung erzeugt.

Die früher so hoch bewertete Giftigkeit des Kupfers besteht nur in ganz geringem Grade¹. Nur Einnahme großer Kupfersalzmengen in starken Lösungen (etwa 1—2 g Kupfersalz) kann Magen- und Darmstörungen, von noch größeren Mengen (5—15 g Kupfersalz) schwere Krankheit und den Tod erzeugen unter Magenanzätzung, Darmleiden usw.

Dagegen schaden die in Nahrungsmitteln aus den Geschirren oder durch absichtlichen Kupferzusatz (Grünen der Gemüse) aufgenommenen Kupfermengen nicht. Es gibt keine beweisende Kupfervergiftung durch den Haushalt aus neuerer Zeit. (Die früheren Berichte erklärten jede Vergiftung mit verdorbenen Nahrungsmitteln als Kupfervergiftung, wenn nur ein Kupfergefäß in der Küche war! Monate- und jahrelange Tierversuche mit bescheidenen, der Nahrung zugeführten Kupfermengen verliefen ohne Schaden.)

Anschließend hieran sei noch mitgeteilt, daß als sog. Grenzzahl für Kupfer bei Konserven THIERFELDER und RUBNER² nachstehendes angeben: 55 mg Kupfer sind in 1 kg Gesamtkonservenmasse als obere zulässige Grenze anzusehen.

Schutzmaßnahmen gegen Angriffe von außen. Bei der praktischen Anwendung von Kupferröhren ist im Schrifttum bislang nur wenig über etwaige Zerstörungen dieses Metalles bekanntgeworden. Vgl. auch LOGAN in Gas- u. Wasserfach 72, H. 30, 757 (1929). Nach den oben mitgeteilten chemischen Eigenschaften dieses Metalles dürften also zweckmäßig ungeschützte kupferne Röhren nicht in einen Boden verlegt werden, der durch menschliche oder tierische Abgänge verunreinigt ist. Neben Ammoniak enthält solcher Boden meist viele Chloride und Nitrate. Es käme demnach in solchen Fällen zweckmäßig eine genügend dichte Schutz einbettung der Röhren in Betracht.

Nickel. Reinnickel wird in der Wasserwerkspraxis infolge seines hohen Preises nur selten benutzt. In Form von Vernickelungen der Armaturen bei Installationen besserer Räume, z. B. Warmwasserversorgungsanlagen, Badeeinrichtungen usw. findet dieses Metall dagegen vielfach Anwendung.

In seinem chemischen Verhalten ist das Nickel in der Luft sehr beständig. Gegenstände aus Reinnickel sind sehr haltbar. Vgl. auch R. KRULLA in der Chem.-Ztg 54, Nr 45 (1930). In der Kälte und bei gewöhnlicher Temperatur wirkt Wasser auf Nickel nicht ein. Steht Nickel längere Zeit mit Wasser und Luft in Berührung, so überzieht es sich allmählich mit einer grünen Oxydschicht. Von

¹ Vgl. u. a. bei E. ROST: Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 1919, H. 7, 549.

² Vjschr. gerichtl. Med. 36, H. 4, 365 (1908); ferner Pharm. Ztg 73, Nr 28 (1928).

Laugen wird das Metall wenig oder gar nicht angegriffen, wohl aber von ammoniakhaltigem Wasser bei Gegenwart von Luft. Die meisten Säuren greifen Nickel an. Vgl. die von den Vereinigten Deutschen Nickel-Werken in Schwerte (Ruhr) herausgegebene Schrift „Das Nickel und seine Legierungen“; ferner R. ROBL in der Z. angew. Chem. **37**, Nr 48 (1924). — Veröffentlichungen des Nickel-Informationsbüros G. m. b. H. in Frankfurt a. M., Liebigstr. 16.

In gesundheitlicher Hinsicht¹ sind die Mengen von Nickel, die gelegentlich durch die Aufbewahrung von Nahrungs- und Genußmitteln aus Nickelgeschirren usw. aufgenommen werden, ohne Belang.

Monel-Metall, eine natürliche Nickel-Kupfer-Legierung mit etwa 40% oder mehr Prozent Ni, ist das zur Zeit widerstandsfähigste Material, daß aber seines hohen Preises wegen in der Wasserwerkspraxis nur langsam Eingang findet.

Zink. Das Zink wird besonders als Überzug von eisernen Röhren — sog. galvanisierte Röhren — als Rostschutzmittel viel benutzt. In der Praxis hat sich bislang die Feuer- sowie Spritzverzinkung weit besser bewährt als das Galvanisieren, vgl. auch Wasser u. Abwasser **21**, H. 3, 72 (1925); **17**, H. 9, 271 (1922). Neuerdings werden auch reine Zinkröhren (von den Hohenlohe-Werken A.-G. in Hohenlohehütte, O.-S.) verwendet.

Chemische Eigenschaften. Nach der elektrischen Spannungsreihe der Metalle zählt das Zink zu den weniger edlen Metallen. Es wird auch am leichtesten und stärksten im Vergleiche zu den sonst bei Wasserleitungen allgemein benutzten Metallen angegriffen².

Fast alle Mineral- und organischen Säuren, wie Essigsäure, Kohlensäure, ferner auch Laugen und Alkalikarbonate lösen Zink auf. Desgleichen greift auch ein hoher Gehalt eines Wassers an Chloriden und Sulfaten Zink an. Das Zink wird um so weniger angegriffen, je reiner es ist. In luftfreiem, kohlenensäurehaltigem Wasser löst sich Zink unter Wasserstoffentwicklung auf. Weiche Leitungswässer nehmen leicht Zink aus dem Rohrmaterial auf. Aus Messingrohren wird im Laufe der Zeit das Zink durch Wasser herausgelöst.

Von Ton- und Leimboden werden Zink und Eisen stark angegriffen, wie besonders die Erfahrungen in Varel in Oldenburg gezeigt haben. Die Ursache des Angriffs dürfte in ganz ähnlicher Weise wie beim Eisen zu erklären sein.

In Wässern, die freie Kohlensäure und Nitrate enthalten, werden die letzteren bei längerem Verweilen in zinkhaltigem Leitungsmaterial teilweise zu Nitriten reduziert. Letztere haben selbst in sehr geringen Mengen im Wasser die Eigenschaft, Fleisch, in erster

¹ Med. Klin. **1918**, Nr 18, 448; ferner H. v. TAPPEINER: Lehrbuch der Arzneimittellehre. 14. Aufl., S. 397. Leipzig 1920.

² Vgl. auch Muspratts Chemie. 4. Aufl., **9**, 2081. Braunschweig 1920; ferner KLUT: Gas- u. Wasserfach **67**, H. 6 (1924) — Wasser u. Abwasser **17**, H. 9, 271 (1922); **23**, H. 7, 201 (1927). — MASING, G.: Wasser u. Gas **17**, Nr 6 (1926).

Linie Rindfleisch, beim Kochen rot zu färben. Die Fleischfärbung ist ziemlich beständig. Gesundheitsschädigungen werden aber hierdurch nicht hervorgerufen.

In hygienischer Hinsicht gehört Zink zu den verhältnismäßig wenig giftigen Metallen. In Zinkblendegebieten werden häufig zinkhaltige Wässer getrunken, ohne daß hierdurch irgendeine Gesundheitsstörung beobachtet wurde. In der Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene sind bislang Vergiftungen durch zinkhaltiges Trinkwasser nicht bekanntgeworden.

Auch A. GÄRTNER, W. KRUSE und K. B. LEHMANN haben bisher Gesundheitsschädigungen durch den Genuß von zinkhaltigem Trinkwasser nicht feststellen können. Vgl. auch Wasser u. Abwasser **23**, H. 5, 150 (1927).

Nach LEWIN¹ sind Mengen von 50—100 mg Zink in 1 l bei längerer Zufuhr erst schädlich.

Schutzmaßnahmen. Gegen den Angriff von außen ist infolge der leichten Zerstörbarkeit des Zinks bei der Verlegung solcher Röhren Vorsicht geboten. Im Boden, der durch menschliche und tierische Abgänge verunreinigt ist (Chloride), oder in Moorboden (saure Reaktion) müssen solche Röhren genügend geschützt werden, z. B. durch geeignete Anstriche, wie Asphalt u. dgl., und zweckmäßig außerdem noch durch Sandumbettung von 30—50 cm Stärke.

Nach den eingehenden Untersuchungen von O. BAUER und E. WETZEL im Materialprüfungsamt, Berlin-Dahlem, wird Zink von Gipsmörtel stark, dagegen von Kalkmörtel nur schwach angegriffen. Es sind deshalb beim Verlegen von verzinkten oder Reinzinkröhren nicht Gips oder Gipsandmörtel, sondern Kalksandmörtel oder Zementkalksandmörtel zu benutzen. Um den Angriff möglichst zu vermindern, ist es stets ratsam, auf gute Trockenhaltung der das Rohrmaterial umhüllenden Mörtelschichten Bedacht zu nehmen, da der Angriff bei Ausschluß von Feuchtigkeit nicht weiterschreiten kann.

Zinn. Nach F. FISCHER und O. LUEGER u. a. Fachmännern ist Zinn auch beim Verlegen und beim Einrichten von Wasserleitungen recht geeignet. Zinn ist weich, etwas härter als Blei, sehr dehnbar und geschmeidig. Seine Festigkeit ist jedoch nur gering. Wegen seines hohen Preises wird es nur selten verwendet. Als Innenmantel für Bleiröhren wird Zinn öfters benutzt, z. B. in Dresden und Wilhelmshaven. Nach den Erfahrungen in Dresden haben sich dort Zinn-Blei-Mantelrohre gut bewährt. Bei tieferer Temperatur findet jedoch nach W. OLSZEWSKIS Feststellungen, besonders bei schlechter Verlegung dieser Rohre, eine Zersetzung des Zinns (Zinnpest) statt. An verschiedenen Stellen der Hausleitungen in Dresden war das Zinn so zersetzt, daß ständig kleine Zinnteilchen in dem aus den Zapfhähnen fließenden Wasser enthalten waren. Verzinnte Blei-

¹ Med. Klin. **1918**, Nr 19, 470; ferner E. ROST u. A. WEITZEL: Arb. Reichsgesdh.amt **51**, H. 3 (1919).

röhren haben sich im allgemeinen nicht bewährt. Für Dampfleitungen sind verzinnte Eisenröhren nicht geeignet, wohl aber sind für alle Zwecke der Praxis innen und außen gut verzinnte Kupferröhren recht brauchbar. Vgl. auch A. BÖRNER in der Metallwirtschaft 1928, Nr 29. In Dresden dienen zu Hausleitungen auch verzinnte Kupferrohre.

Chemische Eigenschaften. Nach der elektrischen Spannungsreihe der Metalle ist Zinn um 0,27 Volt edler als Eisen. Das Zinn schützt dieses gegen Rostbildung nur so lange, als keine Verletzung der Oberfläche eintritt. Wird verzinnertes Eisen (Weißblech) nur etwas beschädigt, so tritt an der freigelegten Stelle bei Zutritt feuchter Luft eine im Vergleich zu reinem Eisen beschleunigte Rostbildung auf. Vgl. u. a. Wasser u. Abwasser 22, H. 7, 211 (1926).

Bei niedriger Temperatur kann Zinn leicht in die graue Form übergehen, wobei es unter starker Volumenvergrößerung zu einem grauen Pulver zerfällt, wie man dies z. B. an alten Orgelpfeifen beobachtet hat. Ansteckung befördert diese „Zinnpest“. Nach den eingehenden Untersuchungen von COHEN kann sich diese graue Zinnform nur unterhalb $+18^{\circ}\text{C}$ bilden und das weiße, metallische Zinn dieser Umwandlung überall nur da verfallen, wo die mittlere Jahrestemperatur unter dieser Grenze liegt. Hiernach können also im Boden oder sonstwo verlegte Zinnröhren im Laufe der Zeit diesem Zerfall ausgesetzt sein.

Zinn ist als Halbedelmetall chemischen Einflüssen gegenüber ziemlich widerstandsfähig. Aus diesem Grunde wird es in der chemischen Industrie viel und gern benutzt. Gegen Alkalien und Erdalkalien, z. B. Ätzkalk, sowie auch gegen Schwefelwasserstoff und Sulfide ist Zinn bei gewöhnlicher Temperatur beständig. Von verdünnten Mineralsäuren, auch von Kohlensäure, wird es in der Kälte wenig oder gar nicht angegriffen, dagegen ziemlich leicht von stärkeren (konzentrierteren) Säuren. Gegen organische Säuren, z. B. Essigsäure, ist Zinn ziemlich beständig. Meerwasser wirkt nachteilig auf Zinn ein.

Hygienische Bedeutung¹. Nach R. KOBERT ist echte, reine Zinnvergiftung selten, die Sterblichkeit hierbei sehr gering. Nach K. B. LEHMANN und E. STARKENSTEIN ist Zinn wenig schädlich; die meisten sog. Zinnvergiftungen haben andere Ursachen. Auch die chronische Zufuhr von kleinen und mittleren Zinnmengen schadet nichts. Die Fabrikhygiene weiß nichts von Zinnvergiftungen. In der Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene sind Vergiftungen durch den Genuß zinnhaltigen Trinkwassers bislang nicht bekanntgeworden. Nach K. B. LEHMANN werden aus Konservendbüchsen unter besonderen Umständen, z. B. bei Nitratgehalt des Inhalts, ferner Undichtigkeit oder Offenstehen der Büchsen, oft größere Mengen Zinn aufgelöst. Vgl. ferner das Gutachten der

¹ Med. Klin. 1918, Nr 19, 470; ferner B. C. Goss: Chem. Zbl. 1, 287 (1918).

wissenschaftlichen Deputation für das Medizinalwesen vom 13. Mai 1914 über den Zinngehalt von Gemüsekonserven. Siehe Z. öff. Chem. 21, H. 2, 32 (1915).

Schutzmaßnahmen gegen den Angriff von außen. Zerstörungen von Zinnröhren bei Wasserleitungen sind bislang nicht bekanntgeworden. Beim Verlegen von solchen Röhren ist nach obigen Ausführungen ein Boden mit hohem Gehalt an Chloriden und auch Nitraten wenig geeignet. Etwaiger Schutz wäre auch hier genügend dichte Schutzumbettung.

Über korrosionsbeständige Werkstoffe vgl. die näheren Angaben bei A. KIRSCH in der Techn. Rdsch. 36, Nr 24 (1930).

Zusammenfassung.

Aus den obigen Darlegungen ergibt sich kurz zusammengefaßt, daß im allgemeinen Wässer von nachstehender chemischer Beschaffenheit keine praktisch in Betracht kommenden, Metalle und Mörtelmaterial (Beton) angreifenden Eigenschaften aufweisen:

Die vorübergehende (Karbonat- oder Kohlensäure-) Härte des Wassers betrage am besten nicht unter 7 deutschen Graden.

Das Wasser sei bei Mineralstoffarmut nicht zu luftsaurestoffhaltig. Bei sehr weichen Wässern — unter 4 deutschen Graden — können schon Sauerstoffmengen über 4 mg Sauerstoff in 1 l auf das Rohrmaterial nachteilig wirken.

Der Gehalt an Chloriden, Nitraten und Sulfaten im Wasser darf nicht hoch sein, zumal bei Karbonatarmut.

Aggressive (Marmor auflösende) Kohlensäure und mehr als Spuren von Sulfiden (Schwefelwasserstoff) dürfen im Leitungswasser nicht vorhanden sein. Die Reaktion des Wassers gegen Lackmus und Rosolsäure darf nicht sauer sein, da alle sauren sowie auch die meisten neutral reagierenden Wässer Metalle und Mörtel angreifen oder auflösen. p_H größer als 7,0.

Möglichste Abwesenheit von Fetten und Ölen im Wasser besonders bei Warmwasserleitungen und bei Kesselspeisewässern ist erforderlich.

Für Betonbauten ist auch ein hoher Magnesiumgehalt im Wasser schädlich.

Zu erwähnen wäre ferner noch, daß elektrische umherirrende („vagabundierende“) Ströme, auch Streuströme genannt, vom Wasserleitungsnetz fernzuhalten sind.

Wasserbehandlung.

Die Behandlung von Wässern mit angreifenden Eigenschaften ist möglichst zu zentralisieren, bevor sie in das Verteilungsnetz gelangen. Bei Warmwasserversorgungs- und Dampfkesselanlagen sind angreifend wirkende Wässer im allgemeinen am besten vor Eintritt in die Speichergefäße und Kessel von den störenden Bestandteilen zu befreien. Vgl. W. HEEPE: Die Warmwasser-

bereitungs- und Versorgungsanlagen. 3. Aufl. München u. Berlin 1929; ferner M. GROECK: Die Verhütung von Kesselstein und Rost in heißem Wasser. *Gesdh.ing.* **49**, H. 48 (1926) sowie L. W. HAASE: Über alte und neue Verfahren zur Feststellung der Korrosion und des Korrosionsschutzes. *Wasser u. Gas* **19**, Nr 20 (1929) und F. TÖDT: Die direkte Anzeige der Metallkorrosion durch Stromstärkemessung und ihre praktische Bedeutung. *Z. d. V. d. Zuckerind.* **79**, H. 1 (1929).

Außer diesen Maßnahmen empfiehlt es sich, bei Leitungswässern mit metallangreifenden Eigenschaften stets das längere Zeit, z. B. über Nacht, im Rohr gestandene Wasser vor seiner Verwendung zu häuslichen und auch gewerblichen Zwecken einige Zeit ablaufen zu lassen. Zu Trink- und Brauchzwecken benutze man erst das Wasser, das klar aussieht und von dem man die Gewißheit hat, daß vorher die ganze Leitung vom Straßenrohr ab einmal entleert ist. In erster Linie gilt diese Vorsichtsmaßregel, wie oben erwähnt, für das Bleirohr. Dieses Verfahren ist auch schon deshalb zweckmäßig, um stets frisches Trinkwasser zu haben. Je mehr Wasser abläuft, desto sicherer ist der Erfolg.

Von weichen und karbonatarmen luftsauerstoffreichen Wässern werden, wie die Erfahrung lehrt, auch asphaltierte eiserne Röhren, zumal im Anfang, mehr oder weniger stark angegriffen. Hier empfiehlt es sich ebenfalls, das im Rohr gestandene Leitungswasser vorher so lange ablaufen zu lassen, bis es klar aussieht.

Im nachfolgenden sollen zum Schluß noch einige kurze allgemeine Angaben über geeignete Verfahren zur Beseitigung der angreifenden Eigenschaften der Wässer gemacht werden.

Nähere Angaben über geeignete Wasserbehandlung finden sich in meinem Buche „Trink- und Brauchwässer“, Berlin 1924, wo auch das einschlägige Schrifttum mitgeteilt ist.

Hoher Luftsauerstoffgehalt eines Wassers läßt sich durch Entgasung beseitigen. Alle anderen Gase, wie freie Kohlensäure, Schwefelwasserstoff usw., werden hierbei gleichfalls aus dem Wasser entfernt. Vgl. auch M. EULE im *Gesdh.ing.* **1928**, H. 50. Stark luft-haltiges Leitungswasser, wie z. B. in Swinemünde, läßt sich auch durch einen in die Förderleitung vor Eintritt in den Hochbehälter eingebauten Kessel, in welchem mittels Heberanordnung ein Vakuum von mehreren Metern Wassersäule erzeugt wird, entgasen. Bei Warmwasser- und Dampfkesselanlagen¹ lassen sich die schädlichen Gase aus dem Wasser durch gute Vorwärmung austreiben. Auch Schutzanstriche werden gegen die Angriffe des Wassers empfohlen. Als hitze- und auch wasserbeständiger Anstrich soll sich Bleimennige besonders gut eignen. Vgl. auch *Wasser u. Abwasser* **19**, H. 2, 34 (1924) und WINTERMEYER: *Feuerungstechn.* **16**, 112

¹ JUNG, L.: Über die Entgasung des Kesselspeisewassers. *Z. V. d. I.* **1920**, Nr 8, 186 — *Wasser u. Abwasser* **12**, 303 (1918); **14**, 138 (1919); **20**, 78 (1925); ferner G. OFFE: *Gas- u. Wasserfach* **73**, H. 4 (1930). — KRÖHNKE, O.: *Gesdh.ing.* **53**, Nr 25 (1930).

(1928). Nach A. MARX ist bei Warmwasserversorgungsanlagen das Innere des Speichergefäßes mit hitze- und wasserbeständigem Lack zu streichen. Als einen solchen bezeichnet er den von der Firma Heyn & Manthe, Berlin-Tempelhof, in geeigneter Beschaffenheit unter dem Namen Brauerei-Eisenglasur hergestellten Lack. Diese Brauereilackanstriche ebenso auch Eisenglasuren haben sich in der Praxis leider häufig nicht gut bewährt, zumal bei Temperaturüberschreitungen. Nach F. BARTH sind zur Vermeidung von Luftkorrosionen zum Kesselspeisen Kolbenpumpen und keine Injektoren zu verwenden, da durch letztere beträchtliche Luftmengen in den Kessel gefördert werden. Als weitere Verhütungsmittel empfiehlt er geeignete Anstriche der Kesselwandung und möglichst starke Vorwärmung des Speisewassers. C. CARIO empfiehlt die Vorbehandlung des Speisewassers mit Dampf. Nach H. BUNTE und P. EITNER werden im allgemeinen Luftkorrosionen um so leichter eintreten können, je lufthaltiger ein Speisewasser ist. Man sollte daher, wo derartige Schäden sich zeigen, alles vermeiden, was den Luftgehalt des Wassers steigern kann, vielmehr Bedacht darauf nehmen, denselben durch möglichst starkes Erhitzen des Wassers vor der Verwendung zu verhindern. Gegebenenfalls kommt ein Innenanstrich im Kessel oder Vorwärmer in Frage.

Entfernung der freien Kohlensäure aus Wässern. Bei Leitungswässern ist zweckmäßig zu verlangen, daß sie nur so viel freie Kohlensäure enthalten, als zur Erhaltung des chemischen Gleichgewichtes der Karbonate im Wasser erforderlich ist. Die freie Kohlensäure ist demnach so weit zu entfernen, daß das Wasser Kalziumkarbonat nicht mehr aufzulösen vermag (Prüfung durch den HEYERSchen Marmorversuch).

Bei Wässern mit höherer Karbonathärte — etwa von 7 deutschen Graden an — läßt sich die angreifende Kohlensäure durch Regnung, wie z. B. in Flensburg, oder durch Rieselung, z. B. in Tilsit, leicht entfernen.

Bei weichen und karbonatarmen Wässern ist diese Behandlung im allgemeinen nicht zu empfehlen, da hierbei das Wasser stark luftsauerstoffhaltig wird und solches Wasser alsdann die metallenen Leitungen angreifen kann, wie bereits näher geschildert ist. Besonders bedenklich ist das bei Verwendung von Bleiröhren, da bleihaltiges Wasser giftig ist. Müssen derartige sauerstoffreiche Wässer durch eiserne Röhren¹ geleitet werden, so sind diese mit einem sorgfältig aufgetragenen, am besten verstärkten Anstrich, z. B. aus Erdölbitumen wie Asphalt, Inertol, gegen das Rosten zu schützen. Nach den bisherigen Erfahrungen wird hierdurch in der Regel ein genügender Schutz gewährt, während der Anstrich bei Gegenwart von angreifender Kohlensäure im Wasser eine Eisenauflösung aus der Rohrleitung meist nicht verhindern kann, da auch dick aufgetragene Anstriche

¹ Über das Metallspritzverfahren vgl. Gas- u. Wasserfach **69**, H. 26 (1926); **70**, H. 17 (1927). — HOPFER, R.: Chem. Fabrik **1928**, Nr. 22.

den Durchtritt des kohlenstoffhaltigen Wassers nicht vollständig zu verhindern vermögen. Vgl. auch Wasser u. Abwasser **22**, 303 (1927).

Freie Kohlensäure (sowie auch alle übrigen im Wasser vorkommenden Gase, wie Sauerstoff, Schwefelwasserstoff usw.) lassen sich auch durch geeignete Entgasungseinrichtungen beseitigen. Vgl. STEINMANN: Die Wasserentsäuerung der Gegenwart. Gas- u. Wasserfach **69**, H. 33 (1926) und Wasser u. Abwasser **21**, 298 (1926) und HOFER, K.: Die Wärme **53**, H. 39 (1930).

Bei weichen (karbonatarmen) Wässern ist die freie Kohlensäure zweckmäßig durch chemische Bindung unschädlich zu machen. An erster Stelle ist hierfür das Marmorfilterfahren geeignet, wie dies seit Jahren z. B. in Frankfurt a. M. und neuerdings in Spremberg (Lausitz) angewandt wird. Von großem, praktischem Vorteil ist bei dieser Behandlung des Wassers der Fortfall jeder Dosierung, da stets nur so viel kohlensaurer Kalk aufgelöst werden kann, als dementsprechend freie Kohlensäure im Wasser vorhanden ist. Außer Marmor benutzte man ferner zur Bindung der freien Kohlensäure im Wasser mit Erfolg in Dessau Natronlauge, in Emden und Leer Sodalösung und in Dresden und Wiesbaden („System BÜCHER, Wiesbaden“) Kalkwasser. Da die Verwendung von Natronlauge und Soda zur Säurebindung sich allgemein zu teuer stellt, benutzt man für diese Zwecke jetzt fast stets Kalkwasser oder Marmor. Bei Anwendung dieser Chemikalien ist aber eine genaue Dosierung und somit eine ständige Überwachung erforderlich, da ein Chemikalienüberschuß im Wasser leicht störend empfunden werden kann durch eintretende Trübungen und unter Umständen auch durch den — meist etwas laugenhaften — Geschmack des Wassers. Diese Verfahren verlangen also stets eine genaue Anpassung an den jeweiligen Gehalt des Wassers an freier Kohlensäure. Bei der Mehrzahl der natürlichen Wässer ist, wie die Erfahrung lehrt, die Kohlensäuremenge in den verschiedenen Jahreszeiten gewissen Schwankungen unterworfen. Vgl. auch SCHEELHAASE, Frankfurt a. M., im Gas- u. Wasserfach **1922**, Sonderheft der „Gas-Woche“, und VOLLMAR: ebenda **1927**, H. 29 u. 30; ferner J. TILLMANS: ebenda **1930**, H. 32 und **1931**, H. 1.

Bei Wässern mit einem Gehalt an freier Mineralsäure kommen Chemikalien, wie Kalkwasser, Soda, Natronlauge usw., zur Bindung der Säure in Anwendung.

Bei Wässern mit viel organischen Stoffen (Huminstoffen), bei sog. Moorwässern, werden in der Regel Aluminiumsulfat oder Eisensulfat mit Kalk, ferner auch Kaliumpermanganat zur Ausscheidung dieser Verbindungen angewendet.

Kieselsäurereiche, namentlich weiche Kesselspeisewässer, die sich sowohl unter Quell- wie auch Flußwässern finden, können nach A. GOLDBERGS Vorschlägen durch geringe, auf Grund der chemischen Beschaffenheit des betreffenden Wassers zu berechnende alkalische Zusätze, geeignetes Abschlämmen des Kessels und teilweises Ablassen des Kesselwassers unter entsprechendem Ersatz durch Frischwasser unschädlich gemacht werden.

Schwefelwasserstoff läßt sich durch ausreichende Belüftung aus dem Wasser entfernen und unschädlich machen. Vgl. auch Wasser u. Abwasser 16, H. 2, 49 (1921).

Salze im Trinkwasser lassen sich auf elektroosmotischem Wege (Siemens-Elektro-Osmose G. m. b. H. in Berlin-Siemensstadt) entfernen. Unter Umständen käme auch eine Destillation des salzhaltigen Wassers¹ in Frage.

Bei Kesselspeisewässern lassen sich Sulfate durch Barytsalze entfernen. Nebenbei sei bemerkt, daß Barytsalze giftig sind.

Fette und Öle aus Wasser besonders für Kesselspeisewecke² werden in der Regel auf mechanischem Wege durch geeignete Öl- und Fettabscheider oder durch Elektrolyse beseitigt.

Als Material für Rohrleitungen bei angreifenden Wässern kommt in Betracht: innen besonders gut asphaltiertes Eisen (am besten Gußeisen), blankes Kupfer, Rotguß, Reinzinn und Holz (Crotonrohr).

Bei Wässern mit aggressiver Kohlensäure sollte man mehr als bisher von Material Gebrauch machen, das praktisch überhaupt chemisch nicht angegriffen wird, wie z. B. Steinzeug, Schamotte, glasierter Ton, Drahtglas, reine Asphaltrohre usw., ferner emaillierte Schleudergußrohre.

Brunnenrohrmaterial. Am besten wäre es, wenn für Rohrburgen nur ein Metall, z. B. Kupfer, besonders auch zur Vermeidung galvanischer Ketten verwandt werden könnte, was aber aus wirtschaftlichen Gründen häufig nicht möglich ist.

Als Material für den Filterkorb ist am besten reines Kupfer oder verzinnertes Kupfer (nach E. GÖRZE, Bremen) zu empfehlen, wie das ja früher, vor dem Weltkrieg, meist geschah. Leider steht der allgemeinen Verwendung dieser Metalle in der Praxis jetzt häufig ihr etwas hoher Preis entgegen. Vgl. auch Wasser u. Abwasser 21, H. 4, 108 (1925). Muß anderes Material benutzt werden, so käme als billigstes Metall Eisen³ in Betracht, das aber gegen die Angriffe des Wassers in allen seinen Teilen, also innen und außen, sorgfältig geschützt (z. B. asphaltiert) sein muß. Der gußeiserne Rohrburgen hat sich z. B. bei den Wasserwerken in Berlin, Braunschweig, Charlottenburg, Leipzig u. a. O. gut bewährt.

Das Saugrohr besteht am zweckmäßigsten nur aus blankem Kupfer oder verzinntem Kupfer. Andere Metalle wären hier nicht besonders anzuraten.

Für den Pumpenzylinder sind am vorteilhaftesten Bronze, Rotguß oder α , β -Messing.

Da an den Stellen, an denen sich verschiedenartige Metalle berühren, infolge elektrolytischer Vorgänge erfahrungsgemäß die Angriffe am stärksten sind, so ist hier ein weiterer Schutz durch geeignete Isolierung, z. B. Anwendung von Asphalt oder Gummi, angezeigt.

¹ Vgl. L. BOTHAS: Massendestillation von Wasser. Berlin 1908.

² Vgl. Wasser u. Abwasser 11, 293 (1917); 16, H. 1, 14, H. 6, 192 (1921).

³ THIEM, G.: Der gewebelose gußeiserne Rohrburgen. Leipzig 1928.

Über die Verwendung des Aluminiums im Brunnenbau liegen bislang noch keine größeren praktischen Erfahrungen vor. Im allgemeinen gilt dieses Metall als nicht zähe genug; vielleicht sind aber gewisse Aluminiumlegierungen hierfür doch geeignet.

Brunnenröhren aus Holz für Tiefbrunnen werden wegen ihrer meist beschränkten Lebensdauer, ihrer geringen Festigkeit und auch Quellung sowie zum Teil auch aus hygienischen Gründen im allgemeinen nicht empfohlen. Es ist aber zu beachten, daß gewisse Hölzer, wenn ständig unter Wasser, sehr lange haltbar sind. Aus diesem Grunde werden gerade in der neueren Zeit Filterrohre aus Holz — besonders bei angriffslustigen Wässern — öfters verwandt. Vgl. u. a. O. LUEGER: Die Wasserversorgung der Städte II, S. 90. Leipzig 1908 und H. RABOWSKY: Holzdaubenrohre. Berlin 1926; ferner Wasser u. Gas **14**, Nr 12 (Röhren-Nr.) (1924).

Über die Verwendung von Holzrohrleitungen sei auf folgende Veröffentlichungen hingewiesen:

BAUMANN, R.: Das Holz als Baustoff. 2. Aufl. München 1927.

ELSNER u. GRONOW: Holzrohre statt Eisenrohre für Trinkwasserleitungen. Techn. Gemeindebl. **29**, Nr 23 (1927).

HOLTEN, G. v.: Erfahrungen mit Holzrohrleitungen. Wasserkraft u. Wasserwirtschaft **1929**, 71 ff.

LUDIN: Holzrohrleitungen. Gesdh.ing. **51**, 417 ff. (1928).

SCHUBERT (Gotha): Über Holzrohrleitungen. Gas- u. Wasserfach **72**, H. 40 (1929); **73**, H. 21 (1930).

Als Material für Wassermesser bei angriffslustigen Wässern eignen sich Hartgummi, Reinnickel und feuerverzinnnte Bronze. Auch Zelluloid ist ebenfalls gut, nur nicht so haltbar.

Schutzanstriche.

Für Warmwasserleitungen ist das geeignetste Material blankes Kupfer, Bronze und Phosphorbronze.

Bei Wässern mit angreifenden Eigenschaften wird am besten das Material der Leitung und der Aufspeicherungsanlagen zum Schutze mit Anstrichen überzogen. In der Praxis bekannte Mittel sind u. a.: Asphalt, Asphaltose, Gabrit, Inertol, Mennige¹, Nigrit, Palesit, Preolit, Siccolineum-Noerdlinger, Siderosthen-Lubrose. Allgemein können natürlich Anstriche aus den verschiedensten mineralischen oder organischen Grundstoffen, wie z. B. Glas-, Zellulosemassen und sonstigem Material Anwendung finden, wenn sie nur die Grundbedingung erfüllen, nämlich, daß sie einen festhaftenden Überzug gewähren, der möglichst luft- und wasserdicht sowie widerstandsfähig und gegen Wasser unempfindlich ist. Zweifellos verleihen alle diese Anstriche dem Leitungsmaterial einen guten Schutz gegen die Einwirkung angriffslustiger Wässer, aber als vollkommen und von unbegrenzter Dauer sind alle diese Mittel, wie

¹ Nach HOFMANN: Internat. Z. f. Wasserversorg. **1916**, **29**, ist sorgfältig aufgetragener Bleimennigeanstrich nicht gesundheitsschädlich. Vgl. auch Wasser u. Abwasser **19**, H. 2, 34 (1924).

die Erfahrung lehrt, nicht zu bezeichnen. Vgl. auch G. RITTLER: Rostbildung und Eisenschutz. Wasser u. Gas **17**, Nr 7 u. 19 (1927).

Bei gechlorten Wässern dürfen zur Vermeidung des sonst entstehenden, recht störenden Chlorphenolgeschmacks und Geruchs nur Innenanstriche verwendet werden, die aus reinem Erdölbitumen bestehen, d. h. teer- und phenolfrei sind.

Über die Bewertung metallischer Überzüge, z. B. von Zinn, Chrom, Kadmium usw., vgl. u. a. M. MILLMER in der Techn. Rdsch. **36**, Nr 21 u. 43 (1930).

Wegen seiner Giftigkeit ist bei Kadmium Vorsicht geboten.

Tabelle über die Wasserlöslichkeit¹ einiger wichtiger chemischer Verbindungen.

(Bei Zimmertemperatur.)

mg in 1 l		mg in 1 l	
Arsentrisulfid (As_2S_3)	0,5	Kalziumsulfat (CaSO_4)	2023
Bariumkarbonat (BaCO_3)	71	Kupfersulfid (CuS)	0,33
Bariumsulfat (BaSO_4)	2,5	Magnesiumhydroxyd	
Bleichlorid (PbCl_2)	9340	($\text{Mg}(\text{OH})_2$)	9
Bleihydroxyd ($\text{Pb}(\text{OH})_2$)	17	Magnesiumkarbonat ²	
Bleiphosphat ($\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$)	0,13	(MgCO_3)	94,4
Bleisulfat (PbSO_4)	42	Manganhydroxyd	
Bleisulfid (PbS)	0,9	($\text{Mn}(\text{OH})_2$)	2
Ferrohydroxyd ($\text{Fe}(\text{OH})_2$)	7	Mangansulfid (MnS)	6,3
Ferrosulfid (FeS)	6,2	Zinkhydroxyd ($\text{Zn}(\text{OH})_2$)	1,3
Kaliumkarbonat (CaCO_3)	13	Zinksulfid (ZnS)	6,9

In kohlensäurehaltigen Wässern sind je nach den vorhandenen CO_2 -Mengen Kalzium- und Magnesiumkarbonat verhältnismäßig leicht löslich.

Die neutralen, (Mono-)Karbonate von Blei, Eisen, Kupfer, Mangan, Zink usw. sind in reinem Wasser nur sehr wenig löslich, während die sauren (Bi-)Karbonate der genannten Metalle in kohlensäurehaltigem Wasser in wesentlich größerer Menge löslich sind.

1 l gesättigtes Kalkwasser³ enthält

bei 5° C = 1,350 g CaO gelöst	bei 20° C = 1,293 g CaO gelöst
„ 10° C = 1,342 g „ „	„ 25° C = 1,254 g „ „
„ 15° C = 1,320 g „ „	„ 50° C = 0,981 g „ „

¹ Benutzte Literatur: LANDOLT-BÖRNSTEIN: Physikalisch-chemische Tabellen. 5. Aufl. Berlin 1923. — PAUL, TH.: Nahrungsmittelchemie mit besonderer Berücksichtigung der modernen physikalisch-chemischen Lehren. Leipzig 1914. — PLEISSNER, M.: Über die Löslichkeit einiger Bleiverbindungen in Wasser. Arb. Reichsgesdh.amt **26**, H. 3 (1907).

² GOTHE, F.: Über die Löslichkeit des Kalzium- und Magnesiumkarbonats in kohlensäurefreien Wässern. Chem.-Ztg **39**, Nr 51, 326 (1915); ferner Wasser u. Abwasser **11**, 398 (1917). — KOLTHOFF, J. M.: Z. Unters. Nahrungsmitt. usw. **41**, 99 (1921).

³ ERDMANN, H., u. P. KÖTHNER: Naturkonstanten, S. 17. Berlin 1905; ferner Wasser u. Abwasser **16**, H. 8, 239 (1921).

Tafel der Grenzwerte für Mineralwässer.

Mineralwässer unterscheiden sich vom chemisch-physikalischen Standpunkt aus von den gewöhnlichen natürlichen Wässern entweder durch einen hohen Gehalt an gelösten Stoffen oder durch den Gehalt an selten vorkommenden Stoffen oder durch ihren Wärmegrad (Thermalwässer).

E. HINTZ und L. GRÜNHUT haben für Mineralwässer nachstehende Grenzzahlen aufgestellt (vgl. GRÜNHUT: Trinkwasser und Tafelwasser, S. 667. Leipzig 1920):

Gesamtmenge der gelösten festen Stoffe	1	g in 1 kg
Freies Kohlendioxyd (CO ₂)	0,25	„ „ 1 „
Lithium-Ion (Li)	1	mg „ 1 „
Strontium-Ion (Sr ^{''})	10	„ „ 1 „
Barium-Ion (Ba ^{''})	5	„ „ 1 „
Ferro- oder Ferri-Ion (Fe ['] bzw. Fe ^{''})	10	„ „ 1 „
Brom-Ion (Br ['])	5	„ „ 1 „
Jod-Ion (J ['])	1	„ „ 1 „
Fluor-Ion (F ['])	2	„ „ 1 „
Hydroarsenat-Ion (HAsO ₄ ['])	1,3	„ „ 1 „
Meta-Arsenige Säure (HAsO ₂)	1	„ „ 1 „
Gesamtschwefel (S), entspr. Hydrosulfid-Ion + Thiosulfat-Ion + Schwefelwasserstoff	1	„ „ 1 „
Meta-Borsäure (HBO ₂)	5	„ „ 1 „
Engere Alkalität4	Milli-Val in 1 kg entspr. 0,34 g NaHCO ₃ in 1 kg
Radium-Emanation ¹		etwa 50,0 Mache-Ein- heiten in 1 l = 181 Eman
Temperatur		+ 20° C

Wird einer dieser Werte überschritten, so kann das betreffende Wasser als Mineralwasser angesehen werden.

Von den obengenannten Grenzzahlen sind nach neueren Anschauungen die für Barium, Brom, Lithium und Strontium und vielleicht auch Borsäure und Fluor angegebenen Werte nicht mehr als allgemeingültig anzusehen. Dagegen wird jetzt Kieselsäure meist in einer Menge von mehr als 50 mg H₂SiO₃ im Kilogramm als wirksamer Bestandteil eines Mineralwassers angesehen.

¹ Man bezeichnet nach KARL ASCHOFF (Bad Kreuznach) Heilquellen mit 25–100 ME. im Liter als schwache Radiumbäder; mit 100–300 ME. im Liter als mittelstarke Radiumbäder; mit über 300 ME. im Liter als starke Radiumbäder. Zu Trinkkuren werden neuerdings erheblich größere Dosen empfohlen: 25000–30000, ja 100000–200000 ME. täglich, was natürlich nur mit künstlich emanierem Wasser zu erreichen ist. Bei Radiuminhalationen sollen ungefähr 75 ME. im Luftliter die günstigsten Erfolge hervorrufen und die Menge der ausgeatmeten Kohlensäure, also den Stoffwechsel, um 40–90 % erhöhen.

Sachverzeichnis.

(A = Abbildung).

- Abdampfdruckstand 129.
Abfallstoffe 38, 44.
Abschlagvorrichtung 55 A.
Absiebbare Schwebstoffe 95.
Abwasser 2.
Adurol-Hauff 90.
Aggressive Kohlensäure 139, 146.
Aggressives Wasser 137.
— —, Behandlung 168.
Alizarintinte 24.
Alkalität 114, 152.
Aluminium 151, 173.
— -angriff 152.
— -rohre 151, 173.
— -sulfat 23, 28, 45, 152.
Ammoniak 42.
— -entstehung 33, 42.
—, gesundh. Bedeutung 42.
—, Nachweis 44.
—, Prüfung 45.
Ammoniumquecksilberoxyjodid 46.
Ammonpersulfat 100.
Angreifendes Wasser 137.
Anlegen von Kulturen 57.
Anorganische Salze 120, 121.
Armco-Eisen 159.
Arsen 118, 132.
—, gesundh. Bedeutung 118, 132.
—, Bestimmung 119.
Asche 160.
Asphaltanstrich 157, 172.
— -rohre 172.
Asphaltiertes Rohr 157, 169.
Asterionella 27.
Auslaugungen 150.
Außenangriff 137, 150, 158.
Ausziehstock 93 A.
Azidität 51, 132.
Azidimeter 53.
- Bact. coli 60.
Badewasser 2.
- Bakterien 2, 134.
—, pathogene 2, 54.
—, Grenzzahlen 56.
— -vermehrung 56, 65.
Bakteriologische Untersuchung 54.
— —, Probenahme 54.
Barytverbindungen 3, 175.
B.D.H.-Indikator 52.
Bebrütungstemperatur 57, 60.
Behälter 138.
Beton 150.
Biochem. Sauerstoffbedarf 81.
Bikarbonate 144.
Bikarbonatkohlensäure 71.
Biologische Apparate 93 A, 94 A,
95 A, 96 A.
— Untersuchungen 92.
— Wandbelege 156.
- Blei 152.
—, auflösendes Wasser 156.
—, Bestimmung 90, 91.
— -giftigkeit 153, 154.
— -grenzzahl 154.
— -karbonate 71.
— -lösung 27.
—, Nachweis 91.
— -papier 27.
— -rohre 156, 157.
— —, geschwefelte 157.
— —, Jahresringe 158.
— —, Zerstörungen 152, 153.
— -superoxyd 100.
— -vergiftung 153, 154.
— -weiß 154.
- Bleibende Härte 105.
Blutseen 20.
Boden, angriffsfähiger 158.
— -arten 158.
— -verunreinigung 38, 160, 161, 162,
164.
Bohrprofil 2.
Borax 90.

- Brauereilack 170.
 Bronze 172.
 Brunnenabdeckung 2.
 — -lage 3.
 — -ordnungen 3.
 — -rohrmaterial 172.
 — -verunreinigung 3 A.
 Brutschrank 59.
 Bruzin 39.
- Candle Turbidometer 16.
 Chemische Zusätze 171.
 Chlamydothrix 65.
 Chlor, freies 114, 148.
 —, Bestimmung 115.
 —, Nachweis 114, 115.
 Chloride 103, 148.
 —, Bestimmung 104.
 Chlorkalk 114.
 Chlormagnesium 130.
 Chlortest Kahlbaum 117.
 Chlorung 148.
 Cholera Bazillen 54.
 Colikeime 60.
 Crenotrix 65, 98.
- Dampfkessel** 130.
 Destilliertes Wasser 107.
 Detritus 12.
 Diaphanometer 19.
 Diphenylamin 38, 39, 41.
 Doppelkeilkolorimeter 53.
 Dretschø 95 A.
 Dunbarsches Gärröhrchen 61 A.
 Durchflußthermometer 11 A.
 Durchschnittliche Zusammensetzung 128.
 — —, Fischgewässer 133.
 — —, Fluß- und Seewasser 131.
 — —, Kesselspeisewasser 130.
 — —, Trink- und Wirtschaftswasser 128.
 Durchsichtigkeit 12.
 Durchsichtigkeitsscheibe 15 A.
 — -zylinder 14 A.
 Durhamsches Gärröhrchen 61 A.
- Eijkmannsche Nährlösung** 61.
 — Probe 60, 61.
 Eisen 63, 141, 158.
 — -bakterien 65.
 —, gesundh. Störungen 64.
 — in Huminwasser 65.
 — -nachweis 68, 69, 70.
- Eisen in Trink- und Brauchwasser 64, 65.
 Elektrische Ströme 149.
 Elektroionometer 53.
 Emanation 123.
 Empfindungsschwelle 30.
 Endo-Agar 62.
 Enteisung 67.
 Entfärbung 23.
 Entgasung 169.
 Enthärtung 111.
 Entmanganung 99.
 Entnahmeapparat 83 A, 84 A, 85 A, 86 A, 93 A, 94 A, 95 A.
 — -becher 86 A.
 — von Wasserproben 5, 6, 7, 8.
- Färberei** 23, 64, 99.
 Farbbestimmung 17, 18.
 — -normatlas 19.
 Fettabscheider 172.
 Fette 149.
 Fischgewässer 133.
 Flußverunreinigung 134.
 Fontaktoskop 124 A.
 Fragebogen 5.
 Fuchsinfärbung 62.
 Füllrohr 86.
- Gärröhrchen** 61 A.
 Gallionella 65.
 Galvanisierte Röhren 157.
 Gelatineplatten 56.
 genießbarkeitsgrenze 30.
 Gerbereien 23, 64, 99.
 Geruch 25.
 —, Beseitigung 28.
 —, Ermittlung 26.
 Gesamthärte 113.
 Geschmack 28.
 —, Beurteilung 31.
 —, Prüfung 29.
 Gifte im Trinkwasser 5.
 Gips 130, 148.
 — -härte 111, 130.
 Glasflaschen 7, 8 A, 87 A.
 Grenzzahlen, Arsen 118.
 — -bakterien 56.
 —, Chloride 104.
 —, Eisen 66, 67.
 —, Mangan 99.
 —, Mineralwasser 175.
 —, Radiumemanation 125.
 — -zusammenstellung 129.

- Grundwasserverunreinigung 2, 4.
Gußrohr 160.
- Härte** 105.
— -bestimmung 112.
—, gesundh. Beziehung 106.
— -grade 105.
—, bleibende 105.
— im Brauchwasser 110, 111.
—, Kalk 106.
—, Karbonat 105.
—, Magnesia 106.
— -prüfung 112.
— -stufen 106.
— -umrechnungstabelle 106.
—, wirtschaftliche Bedeutung 110.
- Handpumpe 86 A.
Harnstoff 39.
Hartgummi 172.
Hellige Komparator 53.
— Universalkolorimeter 53.
Heyrothapparat 6 A.
Hochofenzement 151.
Humin 22.
— -säure 22.
— -stoffe 23.
— — -entfernung 23.
— —, gesundh. Bedeutung 22.
— —, gew. Zwecke 23.
- Hydriometer 52.
Hygienische Mindestforderungen 3.
Hypochlorite 114.
- Indikatorfolie** 53.
Inertol 173.
Infizierte Wässer 2.
Innenangriff 137.
Interferometer 122.
- Kaliumpalmitat** 113.
— -permanganatverbrauch 21, 23.
Kalkausscheidung 110, 111.
— -belag 111, 156.
— -härte 106.
— -mörtel 158, 166.
— -reiches Wasser 46, 106.
- Karamellösung 18.
Karbonatbestimmung 113.
— -härte 105.
Karbonylsulfid 28.
Keilapparat 53.
Keimzahl 55.
— -zählung 56, 59.
Kerzentribungsmesser 16.
- Kesselspeisewasser 23, 79, 111, 130, 148.
— -stein 130.
Kieselsäure 147, 175.
Klarheit 12.
Kohlenoxysulfid 28.
Kohlensäure 70.
—, aggressive 139.
— -bestimmung 75, 77.
—, freie 71.
—, gebundene 71.
— -nachweis 72.
— -tabelle 145.
—, zerstörende Wirkung 71.
- Kolorimeter 36, 70 A.
Kongopapier 50.
Korrosion 151.
Kotnachweis 60.
— -verunreinigung 55.
Kulturen 58, 59.
Kulturflasche 59 A.
Kupfer 143, 162.
- Lackmuspapier** 49.
Leitfähigkeit 120.
— -vermögen 120.
Löslichkeitstabelle 174.
Luftsauerstoff 12, 78, 138, 169.
Lupe 96 A.
- Macheeinheiten** 124.
Magnesiaihärte 106.
Magnesiumreiches Wasser 108.
Mangan 98.
—, gesundh. Bedeutung 99.
— im Betriebswasser 99.
— -nachweis 100, 101, 102.
- Marmorfilter 171.
Marmorversuch 146.
Mercks Universalindikator 52.
Mesosaprobien 93.
Metallangriff 151.
Methylenblaulösung 24.
Methylorange 50.
Mikroskop 96 A.
Mineralsäuren 50, 71, 105, 147.
Mineralwassergrenzwerte 175.
Mörtelangriff 150.
Muster für Wasseruntersuchungen 127.
- Nährgelatine** 57, 58.
— -herstellung 57, 58.
 α -Naphthylamin-Sulfanilsäure 36.

- α -Naphthoflavon 117.
 Nephelometer 16.
 Nessler's Reagenz 44.
 Nickel 164.
 Nitrate 148.
 Nitrite, hyg. Bedeutung 34, 35.
 —, Bestimmung 36.
 —, gew. Beziehung 35.
 — in neuen Brunnen 33.
 — bei der Sauerstoffbestimmung 90.
 —, ultraviolettes Licht 34.
 Nitrobakterien 32.
 Normalplanktongläser 94.
 Normalsauerstoffzehrung 80.
 Normaltrübungsmaß 15.

 Oberflächenwässer 25, 56, 61.
 Öl 149, 172.
 Oligosaprobien 93.
 Opaleszenz 13.
 Organische Stoffe 20.
 — Organische Verunreinigung 25.
 — —, Schnellverfahren 24.
 Ortsbesichtigung 2.
 Oxydierbarkeitsbestimmung 21.
 Ozon 23, 28.

 Permanente Härte 105.
 Petrischalen 59.
 Pfahlkratzer 95.
 Phenolphthaleinlösung 50.
 Physikalische Untersuchungsverfahren 120.
 Planktongläser 94 A.
 — -kammer 96 A.
 — -lupe 96 A.
 — -netz 93 A.
 — -sieb 94 A.
 Planktoskop 97 A.
 Platin-Kobaltverfahren 19.
 Plattenanlegen 57.
 Polysaprobien 93.
 Portlandzement 151.
 Potentiometer 53.
 Probeflaschen 7 A, 87 A.
 Probenahme 55, 58, 82, 77.

 Quellenkohlenensäure 175.
 Quellsäure 22.
 Quellsatzsäure 22.

 Radioaktivität 123.
 Radiumemanation 125.

 Reaktion 47, 129.
 —, Prüfung 48.
 Registrierapparat 121.
 Reihenfolge der Untersuchungen 10.
 Reisemikroskop 96 A.
 Rohrangriff durch Bodenverunreinigungen 160.
 — -schutzbelag 111, 143, 156.
 Rosolsäure 49.
 Rostflecke 64.
 — -knollen 65.
 — -schutz 160, 162.
 Rotguß 131, 163.

 Salpetersäure 37.
 —, Nachweis 38, 39, 41.
 Salpetrige Säure 32.
 — —, Nachweis 35, 36.
 Saprobien 93.
 Säuerling 139.
 Säurebindungsvermögen 114.
 Sauerbrunnen 139.
 Sauerstoff 78, 138.
 —, Bemerkungen 89.
 —, Bestimmung 81, 87.
 — —, Schnellverfahren 90.
 —, biochemischer Bedarf 81.
 — -defizit 79.
 — -flasche 87 A.
 — im Kesselspeisewasser 79.
 —, Normalzehrung 80.
 — -probenahme 82.
 — -verarmung 81.
 — -flaschenversandkasten 87 A.
 — -übersättigung 79.
 — -zehrung 80.
 — -zusatzgerät 88.
 Saure Wässer 147.
 Schaurohr 69 A.
 Schmeckversuche 30, 31.
 Schmiedeeisernes Rohr 161.
 Schriftprobe 14 A.
 Schutzanstrich 151, 161, 166, 170, 173, 174.
 Schutzbelag 111, 143, 156.
 Schutzbettung 150, 152, 158.
 Schwebestoffe 95.
 Schwefelsäure 160.
 Schwefelwasserstoff 148.
 — -nachweis 27.
 Schwellenwerte 31.
 Selbstregistrierende Apparate 121.
 Seifenlösung 112.
 Seignettesalz 47.

- Sicherheitsverschluß 7, 8 A.
 Sichtscheibe 15 A.
 Silbernitrat 100, 104.
 Snellensche Schriftprobe 14 A.
 Sodälösung 75, 171.
 Sodanatronlauge 46.
 Stahlrohr 161.
 Stammlösung 60.
 Sulfate 148.
 Sulfathärte 130.
 Sulfide 47, 132, 148.
 —, Entfernung 172.
 Synura 27.
- Temperatur 10, 11, 12.
 Temporäre Härte 105.
 Tetramethyldiaminodiphenylme-
 than 101.
 o-Tolidin 115, 116.
 Torfwasser 29.
 Trinkwasservergiftung 3.
 Tropfengewicht 74.
 Trübung 13.
 Trübungsmesser, photoelektrischer
 17.
 Tubidokolorimeter 17.
 Tyndallmeter 16.
 Typhusbazillen 54.
- Übersättigung 79.
 Ulmin 22.
 — -säure 22.
 Umherirrende Ströme 168.
 Universalindikator 52.
 Untersuchungen an Ort und Stelle 9.
 Untersuchungskasten 8 A, 76 A.
 Untersuchungsmuster 126.
- Vagabündierende Ströme 168.
 Verdauungsstörungen 107, 154.
 Vereisung 159.
- Vernicklung 164.
 Versandkasten für Wasserproben 7,
 8 A.
 — für Sauerstoffproben 87 A.
 Verzinkte Rohre 143, 157.
 Verzinnete Rohre 144, 159.
 Vorübergehende Härte 105.
 Voruntersuchungen 9.
- Wäsche 23, 64, 99.
 Wahrnehmungsschwelle 30.
 Warmwasserversorgung 111.
 Wasser, angreifendes 137, 168.
 — -behandlung 168.
 — -entfärbung 23.
 — -entnahmeapparat 83 A,
 85 A, 86 A.
 — für gewerbliche Zwecke 23, 35,
 64, 66, 99, 110, 130.
 — gucker 14, 15 A.
 —, hartes 106, 107, 109.
 — -probenahme 55, 58, 82, 87.
 — -temperatur 10.
 — -untersuchungskasten 8 A, 76 A.
 —, Wirtschaftszwecke 23, 35, 64,
 110.
 — -zusammensetzung 128.
 Wasserstoffionenkonzentration 51.
 Wiedervereisung 159.
- Zehrung 80.
 Zementbazillus 149, 150.
 Zink 143, 165.
 — -rohre 165, 166.
 Zinn 144, 166.
 —, gesundh. Bedeutung 167.
 — -pest 166, 167.
 — -rohre 157.
 — -angriff und Schutz 167, 168.
 Züricher Verordnung 131.
 Zusammensetzung der Wässer 128.