

Klut - Olszewski

---

**Untersuchung des Wassers  
an Ort und Stelle  
seine Beurteilung und Aufbereitung**

Von

**Dr. rer. nat. Wolf Olszewski †**

Approbierter Lebensmittel- und Dipl.-Chemiker  
Leiter der chemisch-hygienischen Abteilung  
der Dresdener Wasserwerke

Neunte  
vermehrte und verbesserte Auflage

Mit 10 Abbildungen



**Berlin**  
**Springer-Verlag**  
1945

ISBN-13:978-3-540-01308-2 e-ISBN-13:978-3-642-92520-7  
DOI: 10.1007/978-3-642-92520-7

Alle Rechte, insbesondere das der *Übersetzung*  
in fremde Sprachen, vorbehalten.  
Copyright 1945 by Springer-Verlag OHG. in **Berlin**.

## Vorwort zur neunten Auflage.

Die von mir neubearbeitete 8. Auflage des *Kluischen* Buches war bereits kurze Zeit nach dem Erscheinen vergriffen. Da das Buch immer mehr ein Universaltaschenbuch für alle Arten und Verwendungszwecke des Wassers werden soll, sind auch in dieser Neuauflage Zusätze und Umänderungen erfolgt. So ist z. B. ein Abschnitt über Meerwasser hinzugekommen. Die für die bakteriologische Untersuchung benötigten Nährlösungen und Nährböden sind in einem besonderen Abschnitt, ähnlich dem Reagenzienverzeichnis, zusammengestellt. Leider war, um den Umfang des Buches nicht zu vergrößern, eine weitere Verwendung von Kleindruck nicht zu umgehen.

Manche mir zugegangenen Vorschläge konnten wegen Platzmangels nicht befolgt werden. So z. B. die Anregung, bei jedem Untersuchungsverfahren den Grund der Zugabe der einzelnen Reagenzien anzugeben. Auch ein weiterer Wunsch, für die Bestandteile des Wassers hinsichtlich der Beurteilung jeder Wasserart für jeden Verwendungszweck „Grenzzahlen“ anzugeben, konnte wegen der Folgen, die durch zu starre Anwendung derartiger Zahlen entstehen können, nicht erfüllt werden.

Herr Professor Dr. *Czensny* (Berlin-Friedrichshagen) hat wiederum das Kapitel „Fischgewässer“ bearbeitet. Herrn Professor Dr. *Helfer* (Kleinmachnow bei Berlin-Zehlendorf) bin ich für die Mitteilung von Druck- und Satzfehlern sehr verbunden. Danken möchte ich auch allen denen, die mir ihre Zustimmung und neue Anregungen zukommen ließen.

Besonders dem Springer-Verlag bin ich für seine Bemühungen um das Erscheinen und die Ausstattung des Buches zu Dank verpflichtet.

Hosterwitz-Pillnitz bei Dresden,  
im Dezember 1944.

**WO. OLSZEWSKI.**

## Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung . . . . .	1
I. Bio-Reduktion und Bio-Oxydation . . . . .	4
A. Bio-Reduktion . . . . .	4
B. Biologische Selbstreinigung . . . . .	4
C. Chemischer Nachweis von Reduktionsvorgängen . . . . .	5
II. Kreislauf des Wassers . . . . .	5
A. Natürlicher Kreislauf . . . . .	5
B. Kreislauf über menschliche Betriebe . . . . .	5
C. Die verschiedenen Wasserarten . . . . .	5
1. Niederschlagswasser . . . . .	5
2. Abwasser . . . . .	7
3. Oberflächenwasser . . . . .	7
Meerwasser S. 7 — Seen S. 11 — Oberirdische Wasserläufe S. 11 — Talsperren S. 12	
4. Uferfiltriertes und künstliches Grundwasser . . . . .	12
5. Grundwasser . . . . .	13
6. Quellen . . . . .	14
7. Mineralwasser . . . . .	15
III. Ortsbesichtigung . . . . .	15
A. Wert der Ortsbesichtigung . . . . .	15
B. Besichtigung der Abwasserverhältnisse . . . . .	16
C. Besichtigung von Oberflächenwässern . . . . .	16
D. Besichtigung von Wasserversorgungsanlagen . . . . .	17
Sickerleitungen und Brunnen S. 18 — Quellen S. 19 — Schutzgebiete S. 20 — Ortsbesichtigungen im Verbrauchsnetz S. 21	
IV. Probeentnahme . . . . .	21
A. Allgemeines . . . . .	21
B. Die sich nach der Wasserart richtenden Entnahmevorschriften Abwasser S. 22 — Wasserläufe S. 23 — Seen und Talsperren S. 24 — Quellen S. 24 — Brunnen S. 24 — Bohr- und Schürflöcher S. 25 — Druckleitungen S. 25 — Kesselspeisewasser S. 25 — Schlammproben S. 26	22
C. Entnahmeapparate . . . . .	27
D. Entnahme von Bodenproben . . . . .	28
V. Chemische und physikalische Untersuchung des Wassers . . . . .	28
A. Chemische Bestimmungsarten . . . . .	28
B. Utensilien für chemische Prüfungen . . . . .	29
C. Fehlerquellen bei der chemischen Untersuchung . . . . .	32
D. Darstellung der chemischen Untersuchungsergebnisse . . . . .	33

## Inhaltsverzeichnis.

	V
	Seite
<b>E. Physikalische und chemische Untersuchung . . . . .</b>	<b>35</b>
1. Temperatur . . . . .	35
2. Geruch und Geschmack . . . . .	36
3. Färbung . . . . .	37
4. Trübung . . . . .	39
4a. Suspendierte Stoffe . . . . .	40
4b. Kolloide . . . . .	42
5. Gesamtgehalt an gelösten Stoffen . . . . .	43
Abdampfrückstand S. 43 — Elektrolytisches Leitvermögen S. 43 — Lichtbrechung S. 45	
6. Reaktion (Wasserstoffionenkonzentration $p_H$ -Wert) . . . . .	46
6a. Alkalität (Säurebindungsvermögen) . . . . .	52
$p$ -Wert S. 53 — $m$ -Wert S. 53 — $p$ - und $m$ -Wert in Gegen- wart von Phosphat S. 55 — Natronzahl S. 55 — Alkalitäts- zahl S. 55	
6b. Azidität (Alkalibindungsvermögen) . . . . .	56
7. Kohlensäure . . . . .	57
Gebundene Kohlensäure S. 57 — Freie Kohlensäure S. 57 — Zugehörige Kohlensäure S. 59 — Kalkaggressive Kohlen- säure S. 60	
8. Sauerstoff . . . . .	61
8a. Sauerstoffdefizit . . . . .	66
8b. Sauerstoffzehrung . . . . .	67
8c. Biochemischer Sauerstoffbedarf . . . . .	67
9. Organische Stoffe (Kohlenstoffverbindungen) . . . . .	70
Kaliumpermanganatverbrauch S. 70 — Schäumungsprobe S. 73 — Fäkale Verunreinigung S. 73 — Huminstoffe S. 74 — Öl S. 74 — Phenole S. 74	
10. Schwefelverbindungen . . . . .	75
10a. Schwefelwasserstoff . . . . .	76
10b. Prüfung auf Fäulnisfähigkeit . . . . .	77
10c. Sulfid . . . . .	79
10d. Sulfat . . . . .	81
11. Stickstoffverbindungen . . . . .	82
11a. Ammoniumverbindungen . . . . .	83
11b. Proteïdammoniak . . . . .	84
11c. Nitrit . . . . .	84
11d. Nitrat . . . . .	86
12. Phosphorverbindungen . . . . .	87
Gesamtphosphor S. 88 — Anorganisch gebundener Phos- phor S. 89	
13a. Chlor (freies Chlor, unterchlorige Säure, Hypochlorit, Chlor- amin) . . . . .	91
13b. Chlorbedarf . . . . .	94
13c. Chlorzehrung . . . . .	95
13d. Chlorid . . . . .	96
14. Arsenverbindungen . . . . .	98
15. Kieselsäure und -verbindungen . . . . .	99
16. Erdalkalien . . . . .	100
16a. Härte . . . . .	100
16b. Magnesium . . . . .	104
16c. Kalzium . . . . .	105
17. Aluminium . . . . .	106

## VI

## Inhaltsverzeichnis.

	Seite
18. Schwermetalle . . . . .	107
Eisen S. 107 — Mangan S. 110 — Zink S. 112 — Chrom S. 114 — Silber S. 114 — Kupfer S. 115 — Blei S. 116	
19. Radioaktivität . . . . .	118
VI. Bakteriologische Untersuchung des Wassers . . . . .	120
A. Allgemeines . . . . .	120
B. Probenentnahme . . . . .	121
C. Transport . . . . .	121
D. Untersuchung . . . . .	122
1. Keimzahl . . . . .	122
2. Bacterium coli . . . . .	124
Kolizahl S. 124 — Indoltiter S. 125 — Kolititer bei 37° S. 126 — Kolititer bei 45° S. 127 — Kolititer im gechlorten Wasser S. 128	
VII. Biologische Untersuchung des Wassers . . . . .	128
A. Filtration . . . . .	129
B. Abmessung des Planktonrückstandes . . . . .	130
C. Durchmusterung des Planktonmaterials . . . . .	130
D. Sonderapparaturen . . . . .	131
E. Untersuchungskästen . . . . .	132
VIII. Vorkommen und Beurteilung der im Wasser gelösten oder suspendierten Stoffe entsprechend dem Verwendungszweck des Wassers . . . . .	132
A. Mineralwasser . . . . .	133
B. Trink- und Wirtschaftswasser . . . . .	135
1. Chemischer und physikalischer Befund . . . . .	135
Temperatur S. 136 — Geruch S. 137 — Geschmack S. 138 — Färbung S. 138 — Trübung S. 138 — Reaktion, $p_H$ -Wert S. 139 — Azidität S. 140 — Alkalität S. 141 — Sauerstoff S. 142 — Organische Stoffe S. 143 — Schwefelwasserstoff S. 145 — Ammoniak- und Ammoniumverbindungen S. 146 — Nitrit (salpetrige Säure) S. 147 — Nitrat (Salpetersäure) S. 148 — Phosphat S. 149 — Chlorid S. 149 — Arsen S. 150 — Silikat S. 151 — Härte S. 152 — Eisen S. 155 — Mangan S. 158 — Blei S. 159	
2. Bakteriologischer Befund . . . . .	159
3. Biologischer Befund . . . . .	162
C. Warm- und Heißwasser . . . . .	165
1. Warmwasser für Haushalt-, Wasch- und Industriezwecke . . . . .	166
2. Wasser in Heizungsanlagen . . . . .	169
3. Wasser für Dampfkesselbetriebe . . . . .	171
Allgemeines S. 171 — Kesselwasser S. 174 — Kesselspeise- wasser S. 176	
D. Kühlwasser . . . . .	179
Chemischer Befund S. 179 — Biologischer Befund S. 180	
E. Badewasser . . . . .	180
Gewässerbäder S. 180 — Künstliche Freibäder S. 182 — Hallenschwimmbäder S. 183	
F. Fischgewässer . . . . .	184
Stoffhaushalt S. 184 — Fischereiliche Abwasserkunde S. 189 — Fischereilich-chemische Wasseruntersuchung S. 191	

## Inhaltsverzeichnis.

## VII

	Seite
<b>G. Vorfluter . . . . .</b>	<b>192</b>
Allgemeines S. 192 — Schlamm und suspendierte Stoffe S. 192	
— Gelöste Stoffe S. 194 — Sauerstoffhaushalt S. 194 — Prüfung	
der Aufnahmefähigkeit S. 195 — Chemische, bakteriologische und	
biologische Befunde S. 197	
<b>H. Abwasser . . . . .</b>	<b>198</b>
1. Häusliche Abwässer . . . . .	199
2. Städtische Abwässer . . . . .	200
Allgemeines S. 200 — Mechanische Reinigung S. 201 —	
Chem. Fällungsmittel S. 203 — Katalysatoren S. 203 —	
Schlammbehandlung S. 203 — Biologische Reinigung S. 206	
3. Gewerbliche Abwässer . . . . .	208
Vermischung mit städtischem Abwasser S. 208 — Ein-	
teilung S. 209 — Befunde S. 210 — Reinigung und Ver-	
wertung S. 210 — Standortwahl für die Betriebe S. 211	
<b>IX. Angreifende Wässer . . . . .</b>	<b>211</b>
A. Allgemeines . . . . .	211
Salzarme (weiche Wässer) S. 211 — Saure Wässer S. 212 — Öle	
und Fette S. 212 — Elektrische, vagabundierende Ströme S. 213	
B. Beton- und Mörtelangriff . . . . .	213
Betonherstellungswasser S. 213 — Angriff auf erhärteten	
Beton S. 213 — Baugrundprobeentnahme S. 215 — Richtlinien	
für die Anforderungen an Beton S. 216 — Schutzmaßnahmen	
S. 216	
C. Metallangriff . . . . .	217
Allgemeines S. 217 — Aluminium S. 220 — Blei S. 221 — Eisen	
S. 223 — Kupfer S. 227 — Nickel S. 229 — Zink S. 229 —	
Zinn S. 231	
<b>X. Verzeichnis der Reagenzien, Normal- sowie Testlösungen</b>	<b>232</b>
<b>XI. Verzeichnis der Nährböden und -lösungen . . . . .</b>	<b>240</b>
<b>XII. Hilfstabellen . . . . .</b>	<b>244</b>
<b>Schrifttum . . . . .</b>	<b>255</b>
<b>Sachverzeichnis . . . . .</b>	<b>270</b>

## Einleitung.

Bei jedem Eingriff des Menschen in die Natur, besonders bei der kulturellen Erschließung eines Gebietes, erhebt sich stets die Frage, inwieweit hierdurch der Ablauf des natürlichen Geschehens und damit der gesamte Haushalt der Natur eines Raumes beeinflußt wird.

So können schwerwiegende, häufig nicht mehr wieder ganz gutzumachende Folgen entstehen, z. B. durch eine zu tiefe Absenkung des Grundwassers, eine zu starke Spiegelsenkung der Binnenseen, den Wasserentzug aus einem Flußgebiet mit Ableitung nach einem anderen Flußgebiet, eine Verunreinigung der Wasservorräte durch Abwässer, die entweder im Grundwasser oder Oberflächenwasser sofort oder erst nach längerer Zeit bemerkbar werden, und durch das Auftreten sekundärer Verunreinigungen, die auf Wucherungen von Algen, Pilzen oder anderen Organismen beruhen. Außerdem können durch biologisch falsche wasserbautechnische Maßnahmen schwerwiegende Nachteile für die Lebenshaltung des Volkes entstehen.

Wie bereits im Vorwort zur 8. Auflage kurz angegeben, muß der auf dem Wassergebiet Tätige naturwissenschaftlich zu denken vermögen und Verständnis sowie einen offenen Blick für die biologischen (im weitesten Sinne) Vorgänge besitzen, die in der Umwelt vor sich gehen. Man kommt hierbei zu einer universellen, naturkundlichen Betrachtung. Ein Hygieniker, Chemiker, Ingenieur, Biologe und Geologe muß daher bei allen Forderungen und Maßnahmen solche universellen Erwägungen in den Vordergrund stellen. Dadurch ergibt sich eine reibungslose Zusammenarbeit aller auf den Naturwissenschaften fußender Disziplinen.

Nicht allein unter natürlichen Verhältnissen, z. B. bei Gewässern, Grundwässern usw., sind naturkundliche Betrachtungen die ausschlaggebenden, sondern sie sind ebenfalls bei der Verwendung des Wassers, z. B. als Schwimmbeckenwasser, Kühlwasser usw., bei der Fortleitung des Wassers und bei Korrosionserscheinungen notwendig. Auch die Wasser- und Abwasseraufbereitung bringt eine Fülle chemischer und biologischer Fragen, die keinesfalls einseitig ohne Rücksichtnahme auf eventuelle Neben- oder Folgeerscheinungen gelöst werden dürfen.

Vielfach kann man neben der eingehenden Besichtigung der örtlichen Verhältnisse, des Wasserwerkes, des Kesselhauses, der Badeanstalt oder der Kläranlage schon auf Grund von Voruntersuchungen entscheiden, ob ein Wasser für den gewünschten Zweck geeignet, ob es sachgemäß aufbereitet oder ob es verunreinigt ist. Untersuchungen an Ort und Stelle geben auch häufig darüber Aufschluß, worauf bei der Prüfung der örtlichen Verhältnisse besonders das Augenmerk zu richten ist.

Namentlich die äußere Beschaffenheit, der Geruch, die Temperatur des Wassers und der Luft, die Reaktion ( $p_{\text{H}}$ -Wert), Durchsichtigkeit und Färbung sind bei der Entnahme festzustellen.

Der Nachweis von Stoffen, die bei der Beförderung der Proben zumeist durch biologische Vorgänge verschwinden oder Veränderungen erleiden können, muß an Ort und Stelle erfolgen oder mindestens eingeleitet werden. Besonders kommt in Frage: Sauerstoff, freies Chlor, Nitrat, Nitrit, Schwefelwasserstoff, Sulfid, freie Kohlensäure, Zyanverbindungen usw.

Biologische Bestimmungen sind ebenfalls möglichst an Ort und Stelle auszuführen, bakteriologische vorzubereiten.

Auch für die Wartung und ständige Kontrolle von Anlagen sind einfache, schnell auszuführende Untersuchungen unentbehrlich.

So hat die Untersuchung des Wassers (und Abwassers) an Ort und Stelle (im weitesten Sinne z. B. Motorboot-, Werks- und Behälteranlagen, Raum in der Nähe der Entnahmestelle, Gasthof usw.) eine immer weitergehendere Bedeutung gefunden, besonders, da möglichst zahlreiche Untersuchungen über die tatsächlichen Verhältnisse den besten Aufschluß ergeben.

Im zweiten Teil des Buches sind daher eingehende Ausführungen beigefügt über das Vorkommen und die Beurteilung der im Wasser gelösten oder suspendierten (unbelebten und belebten) Stoffe entsprechend dem Verwendungszweck des Wassers sowie über die Fortleitung, die Behandlung und die Angriffsfähigkeit des Wassers.

Für eine ständige Kontrolle haben sich — bei dem heutigen Stand der Meßtechnik — Apparaturen, insbesondere unter Heranziehung elektrischer und photoelektrischer Methoden, entwickelt, durch die z. B. Leitfähigkeit, Dichte, Sauerstoff und Farbreaktionen (letztere durch eine laufende Zumessung von Reagenzien) immer mehr eingebürgert, bei denen die ermittelten Werte laufend aufgezeichnet werden können<sup>1</sup>.

Hervorgehoben muß werden, daß es sich empfiehlt, soweit wie eben möglich die Ergebnisse der Untersuchungen an Ort und Stelle im Laboratorium später nachzuprüfen.

Diese Untersuchungen richten sich vollkommen von Fall zu Fall nach dem Verwendungszweck des Wassers und den örtlichen Verhältnissen. Es können aber als Anhalt folgende Hinweise dienen (vgl. S. 22–26):

**A. Wasser für Trink- und Brauchzwecke.** 1. Prüfung auf Brauchbarkeit als Trink- und Wirtschaftswasser bei Einzelbrunnen — erforderliche Menge 1–2 Liter — (Temperatur, äußere Beschaffenheit, Farbgrad, Trübungsgrad, Reaktion [ $p_{\text{H}}$ -Wert], Nitrat, Nitrit, freie Kohlensäure, Chlorid, Eisen, Mangan, Karbonat- und Gesamthärte, mikroskopisch-biologischer Befund).

2. Zur Speisung zentraler Wasserversorgungsanlagen — erforderliche Menge 1–2 l. Es kommen noch hinzu: Gesamtmenge der suspendierten Stoffe, Abdampfrückstand, Chlorzahl, Silikat, Sulfat, Kalzium, Magnesium, Sauerstoff, Schwefelwasserstoff.

**B. Oberflächenwässer.** 1. Äußere Beschaffenheit: Temperatur, Klarheit, Farbe, Geruch, Ungelöstes (Volumenmenge, Farbe usw., mikroskopisch-biologischer Befund), 2. Reaktion,  $p_{\text{H}}$ , 3. Schwefelwasserstoff, qualitativ, 4. ungelöste Stoffe, gewichtsanalytisch (Gesamtmenge und Glühverlust), 5. Chlorid, 6. Nitrat, 7. Nitrit, 8. Ammonium, 9. Sauerstoff bei der Entnahme, 10. Sauer-

<sup>1</sup> S. z. B. *Tödt* [II a u. b].

<sup>2</sup> Vgl. S. 11–12 u. 22, 23. Bestimmung zumeist im unfiltrierten Zustand; erforderlich:  $\frac{1}{2}$  l. Für ungelöste Stoffe ebenfalls  $\frac{1}{2}$  l.

stoff, nach 48stündiger Bebrütung bei 22°, biochemischer Sauerstoffbedarf nach 5 Tagen, 11. Kaliumpermanganatverbrauch, unter Umständen außerdem Chlorzahl, Phenole, Karbonat- und Gesamthärte, Säurebindungsvermögen (Alkalität), Azidität.

C. Abwässer<sup>1</sup>. I. Bestimmungen im unfiltrierten Abwasser. 1. Äußere Beschaffenheit: Temperatur, Klarheit, Farbe, Geruch, Ungelöstes (bei der Entnahme bzw. bei Eingang im Laboratorium und nach 10 tägiger Aufbewahrung bei 22° C unter Lichtabschluß in geschlossener, vollständig gefüllter Flasche), 2. Schwefelwasserstoff, qualitativ, 3. Reaktion,  $p_{\text{H}}$ , 4. ungelöste Stoffe, quantitativ (Gesamtmenge und Glühverlust), 5. Fäulnisfähigkeit.

II. Bestimmungen im filtrierten Abwasser. 1. Chlorid, 2. Gesamt-, Nitrat-, Nitrit-, Ammoniak- und organischer Stickstoff, 3. Kaliumpermanganatverbrauch.

Für gewerbliche Abwässer und städtische Abwässer mit vorwiegend gewerblichem Charakter kann ein einheitliches Untersuchungsschema nicht aufgestellt werden. Das Augenmerk ist hauptsächlich auf solche Bestandteile zu richten, die für Abwässer des jeweiligen Betriebes als spezifisch anzusehen sind.

---

<sup>1</sup> Vgl. S. 7 u. 22.

## I. Bio-Reduktion und Bio-Oxydation.

Schon bei elementaren Stoffumwandlungen sind Reduktions- und Oxydationsvorgänge sehr oft von allergrößter Bedeutung, besonders aber dort, wo durch Einwirkung von Mikroben oder im pflanzlichen oder tierischen Organismus selbständige Umwandlungen erfolgen, z. B. Atmung, Stoffwechsel, Zellwachstum usw.

### A. Bio-Reduktion.

Ein Abwasser erleidet durch seinen hohen Gehalt an organischen Stoffen bald durchgreifende Veränderungen. Theoretisch können diese Vorgänge als Bio-Reduktion zusammengefaßt werden.

Bei der sauren Gärung werden Kohlehydrate in Säure und Gas (Kohlensäure und Wasserstoff) zerlegt. Bei der Fäulnis werden die Eiweißstoffe zuerst durch aerobe und dann durch anaerobe Bakterien gespalten.

Bei Bio-Reduktionsvorgängen tritt eine lebhaftere Sauerstoffzehrung ein.

Der Sauerstoff eines sich zersetzenden Abwassers ist gleich Null oder sehr niedrig. Bei der Zersetzung und Reduktion der Eiweißstoffe wird Ammoniak und Schwefelwasserstoff gebildet.

### B. Biologische Selbstreinigung<sup>1</sup>.

Während die Bio-Reduktion besonders in wenig verdünnten Abwässern erfolgt, treten die Vorgänge der Bio-Oxydation nach gehöriger Verdünnung, nach Zuführung von Sauerstoff und infolge Tätigkeit von Belüftungsorganismen (besonders bei Beendigung der Bio-Reduktion) ein. Der Begriff der biologischen Selbstreinigung wird meist auf diejenigen Prozesse angewandt, die unter Vermeidung oder nach Beendigung der Bio-Reduktion als Bio-Oxydation verlaufen.

*Kolkwitz* und *Marsson* [IIa, Id] haben auf Grund dieser Überlegung ein biologisches Saprobien-system<sup>2</sup> ausgearbeitet: 1. Zone der Reduktionen (Zone der Polysaprobien), 2. Zone der einsetzenden Oxydation (Zone der zunächst  $\alpha$  und dann  $\beta$ -Mesosaprobien) und 3. Zone der vollendeten Oxydation (Zone der Oligosaprobien).

Beim Aufhören der Zufuhr von Nährstoffen tritt ein neues biologisches Gleichgewicht ein.

<sup>1</sup> Chemisch ausgedrückt: Mineralisation, da die zersetzten Abfallstoffe (s. Bio-Reduktion) durch die Bio-Oxydation zu Nitrat, Sulfat, Phosphat und Bikarbonat umgewandelt werden.

<sup>2</sup> Im Gegensatz zu dem Saprobien-system, das die Stufen der fortschreitenden Mineralisation (den Abbau) als Einteilung verwendet, beurteilt die Limnologie (s. S. 7) die Gewässer nach der Produktion (dem Aufbau) an lebender organischer Substanz. Oligosaprob ist aber meist gleich oligotroph (s. S. 11).

## C. Chemischer Nachweis von Reduktionsvorgängen.

Man war bestrebt, zahlenmäßig die Reduktions- oder Oxydationskraft festzulegen.

Wird ein unangreifbarer Edelmetalldraht in eine Reduktions- oder Oxydationsflüssigkeit gebracht, so bildet sich eine elektrische Spannung (Potential). Diese hängt ab, einmal von der Wasserstoffionenkonzentration ( $p_{\text{H}}$ , s. S. 49) und zum anderen von dem Grad der reduzierenden oder oxydierenden Wirksamkeit der Lösung<sup>1</sup>.

Als Maß der Reduktionskraft nimmt man diejenigen Wasserstoffdrucke, mit denen das Platin der Elektrode beladen sein müßte, um eine der Lösung entsprechende Reduktionswirkung zu erzeugen. Die Einheit der Redoxskala wird mit  $r_{\text{H}}$  analog dem Symbol  $p_{\text{H}}$  bezeichnet. Steigende  $r_{\text{H}}$ -Werte entsprechen stets zunehmender Oxydationswirkung.

Ist die Bestimmung der  $r_{\text{H}}$ -Werte auf dem Wege elektrometrischer Potentialmessung grundsätzlich möglich, so wird sie vereinfacht durch Verwendung von Redoxindikatoren, das sind Farbstoffe, die die Eigenschaft besitzen, bei einem bestimmten  $r_{\text{H}}$ -Wert umzufärben oder zu entfärben.

In der Wasserchemie ist bisher die Bestimmung des  $r_{\text{H}}$ -wertes wenigstens unter dieser Bezeichnung nicht ausgeführt worden. Man hat nur bei der Bestimmung der Fäulnisfähigkeit (vgl. S. 18) einen Redoxindikator (Methylenblau) genommen, der bei einem  $p_{\text{H}}$ -Wert 7 und 20° bei dem  $r_{\text{H}}$ -Wert  $13\frac{1}{2}$ – $15\frac{1}{2}$  entfärbt wird.

Die Methode ist empfindlicher gemacht worden dadurch, daß Remy [Ia] Dichlorphenolindolphenol nahm, das bei  $p_{\text{H}}$ -Wert 7 und 20° bei den  $r_{\text{H}}$ -Werten 20– $22\frac{1}{3}$  entfärbt wird (s. auch S. 79).

## II. Kreislauf des Wassers.

### A. Natürlicher Kreislauf.

Der natürliche Kreislauf des Wassers besteht in der Verdunstung und Rückbildung in die flüssige Form (Regen, Nebel, Tau) oder in den festen Zustand (Rauhreif, Eisregen, Hagel, Schnee).

### B. Kreislauf über menschliche Betriebe.

Weder Trink- und Gebrauchswasser noch das Fabrikationswasser<sup>1</sup> verschwindet, sondern es findet sich am Ende des Verarbeitungsprozesses fast zu 100% in mehr oder minder verunreinigtem Zustand, d. h. als Abwasser wieder. Das Abwasser muß beseitigt werden. Entweder versickert es ebenso wie das Niederschlagswasser ins Grundwasser hinein oder wird den Oberflächenansammlungen zugeführt.

### C. Die verschiedenen Wasserarten.

#### 1. Niederschlagswasser.

a) **Bewirtschaftung.** Nach Koehne [Ia] sowie Kehrwald [I] genügt es nicht mehr, das Wasser erst dann planmäßig zu untersuchen, wenn es sich im

<sup>1</sup> Merck, E.: Die Bestimmung des Redoxpotentials. Berlin: Verlag Chemie 1941.

Wasserlauf angesammelt hat. Vielmehr muß jeder Tropfen Wasser von dem Augenblick ab, wo er als Regen oder Schnee die Erdoberfläche erreicht, pfleglich behandelt werden.

b) **Niederschlagsmessung.** Eine Anweisung für die Durchführung von Niederschlagsmessungen gibt die Untergruppe Abwasser der Fachgruppe Bauwesen [III, 7 u. 14].

Über das Schreibregennetz in deutschen Städten berichtet *Reinhold* [Ic]. Er gibt ferner einheitliche Grundlagen für die Leitungsbemessung und eine Übersicht über die Regenspenden in Deutschland [Ia u. b].

Die Zusammenfassung aller Regenbeobachtungen in Deutschland ist in Form einer Rechentafel dargestellt, aus der für jeden Ort Deutschlands die Regenspende in Abhängigkeit von Regendauer und Regenhäufigkeit mit genügender Genauigkeit ermittelt werden kann.

Ein Gerät zum Messen der Verdunstung, der Versickerung und des Abflusses von Schnee gibt *A. F. Meyer* [I].

c) **Chemische Untersuchung.** Nach der Mengenmessung werden nach *Nehlis* [I] und *Liesegang* [I] ungelöste und gelöste Stoffe bestimmt. Dazu wird das gesamte Wasser aus den Regennetzern mit dem Bodensatz in einen Absetztrichter gefüllt. Nach dem Absetzen der ungelösten Stoffe läßt man den Bodensatz ab. In dem gelösten Anteil bestimmt man sofort den  $p_{\text{H}}$ -Wert, dann den Gehalt an Karbonat- und Gesamthärte (s. S. 101 u. 102), Ammoniak (s. S. 83, 84), Nitrat (s. S. 86 u. 96), Chlorid (s. S. 96), Sulfat (s. S. 81) usw., sowie die Gesamtmenge der gelösten Stoffe und deren Glühverlust. Von den ungelösten Stoffen bestimmt man die Menge, den Glühverlust und den Teergehalt.

Schon aus der Luft werden ausgewaschene Verunreinigungen absorbiert. Kommt dieses Regenwasser mit dem Erdbereich in Berührung, nimmt es einen Teil der tierischen und pflanzlichen Abfallstoffe auf, die sich in den oberflächlichen Bodenschichten befinden [I Mom]. *Liesegang* [I] berichtet über Entnahmestellen von Regenwasser in verschiedenen Städten Deutschlands. So fielen mit den Niederschlägen als gelöste und ungelöste Stoffe im Monatsmittel in Müncheberg 280 g (45 g), in Berlin-Dahlem 416 g (82), in Berlin-Mitte 865 g (100), in Dortmund 1552 g (176), Essen 1669 g (159) und in Hürth 15608 g (785) auf 100 m<sup>2</sup> Erdoberfläche im Berichtsjahr 1937/38.

Der wichtigste Bestandteil ist der Sulfatgehalt, der durch Oxydation der schwefligen Säure (gebildet durch Verbrennung von schwefelhaltigen Stoffen, Kohlen usw.) entsteht. Er wurde bei den vorgenannten Städten in Klammern angeführt. *Czensny* [Ie] wies in Schneeschmelzwässern Sulfat in der Nähe von Schornsteinen nach. Meist enthält das Regenwasser auch Spuren bis geringe Mengen von Nitrit.

d) **Bakteriologische und biologische Untersuchung.** Frischgefallenes Regenwasser enthält auch Lebewesen verschiedenster Art.

Namentlich sind es Bakterien, Schimmelsporen, Hefearten usw., so daß die im Regenwasser vorhandenen organischen Stoffe bei hoher Sommertemperatur sich leicht zersetzen.

Über die bakteriologischen Verhältnisse bei der Speicherung von Regenwasser in Zisternen macht u. a. *Stutz* [I] nähere Angaben.

e) **Regenwasser als Trinkwasser.** Manche Gegenden, z. B. Helgoland, sind ausschließlich auf die Versorgung mit Niederschlagswasser angewiesen.

*Höll* [I] berichtet über die bleiangreifenden Eigenschaften (s. S. 116) dieses Wassers. Es ist außerdem durch organische Stoffe verunreinigt und

hat eine gelbliche Färbung. Der Kaliumpermanganatverbrauch beträgt meistens über 30, oft sogar über 50 mg/l.

f) **Aufgaben der Bewässerung.** Es kommt darauf an, den Abfluß des als Niederschlag gefallenen und nicht wieder verdunsteten Wassers um einige Zeit zu verzögern (Speicherung). Nach *Fischer* [I] wird diese Maßnahme dadurch erschwert, daß mit Intensivierung der Kultur größere Flächen von Wasser freigehalten werden müssen, von denen der Niederschlag schnellstens abgeleitet wird (z. B. Siedlungen, gedrainte Felder usw.). Nach *Fischer* [I] besteht folgende Beziehung:  $N$  (Niederschlag) =  $A$  (Abfluß) +  $V$  (Verdunstung) +  $R$  (Rücklage) —  $B$  (aus früheren Rücklagen aufgebrauchte Menge). ( $R - B$  = Wasservorratsänderung.)

Aus den Niederschlagsbereichen der Berglagen kann der Abfluß günstig oder schädlich verlaufen. Mischwald (s. auch S. 21) gewährt nach *Kehrwald* [I] am ehesten einen guten Bodenzustand und einen günstigen Wasserhaushalt. Die Strauchflora ist nicht zu vergessen.

g) **Aufgaben der Entwässerung.** Für eine Vereinheitlichung der Bemessungsgrundlagen für Regen- und Mischwasserleitungen der Stadtentwässerung setzt sich *Reinhold* [Ia] ein. Über die Ableitung von Regenwasser siehe *Gloeckler* [I]. Über Regennotauslässe und Rückhaltebecken machten u. a. *Heyd* [Ib] und *Müller* [Ia], über Regenwasserkläranlagen *Lohff* [I] nähere Angaben.

## 2. Abwasser.

Auch die Abwasserfrage ist vom Standpunkt der Gesamtwasserwirtschaft zu behandeln.

Bisher haben wir die Wasserwelle auf dem schnellsten Wege in das Meer geschickt und haben Zusammenhänge übersehen, die nicht nur für das Grundwasser, sondern auch für die Selbstreinigung der Gewässer außerordentlich wichtig sind.

Die fließende Welle muß für die Landeskultur, Fischerei, Binnenschifffahrt, Wasserversorgung, Volksgesundheit und den Heimatschutz möglichst lange erhalten bleiben.

Um das Ziel einer guten Selbstreinigung der Abwässer im Vorfluter zu erreichen, muß eine sachgemäße möglichst weitgehende Abwasserreinigung oder Abwasserverwertung vorher erfolgen.

Nach DIN 2000 [III, 38] ist, um die Reinhaltung aller der Wasserversorgung dienenden Wässer (Grundwasser und Oberflächenwasser) zu gewährleisten, mit allen Mitteln auf eine einwandfreie Beseitigung aller Abwässer hinzuwirken.

Über die Veränderlichkeit, die Einteilung der Abwässer und die Anforderungen an ihre Reinigung s. S. 16 u. 19.

## 3. Oberflächenwasser.

Man unterscheidet vor allem Meere, Seen, Talsperren und oberirdische Wasserläufe (Ozeanographie, Meereskunde, Limnologie, Binnengewässerkunde).

### a) Meerwasser.

Zur Erfassung der Eigenschaften des Meerwassers ist es notwendig, Geologie, Hydrologie, Hydrographie, Biologie und ähnliche Disziplinen mit heranzuziehen.

Nur so lassen sich Verschiedenheiten ursächlich erklären. Die Erkenntnis früher vorliegender geologischer Verhältnisse gibt Erklärungen für Befunde, die sich aus dem jetzigen Zustand nicht ohne weiteres ergeben. So stand das Schwarze

Meer in früheren Erdepochen mit dem Kaspischen Meer in Verbindung und der hohe Salzgehalt des Toten Meeres findet seine Begründung in Veränderung der Erdoberfläche im Laufe großer Zeiträume.

Zwischen zwei Meeren, die von verschiedenartigem Wasser erfüllt sind (z. B. Schwarzes Meer — Mittelmeer), vollziehen sich Wasserbewegungen und Umsetzungen infolge Strömungen und Wasserschichtungen.

**α) Chemische Beschaffenheit<sup>1</sup>.** Meerwasser kann als eine übersättigte Kalklösung angesprochen werden<sup>2</sup>.

In den offenen Ozeanen hat das Meerwasser überall fast die gleiche Zusammensetzung und Konzentration (3,3—3,5%).

Der prozentuale Anteil an Ionenarten am Salzgehalt beträgt: Natrium<sup>3</sup> 30,4; Kalium<sup>4</sup> 1,1; Magnesium<sup>5</sup> 3,7; Kalzium<sup>6</sup> 1,2; Chlor<sup>7</sup> 55,2; Brom<sup>8</sup> 0,2; Sulfat<sup>9</sup> 7,7; Hydrokarbonat<sup>10</sup> 0,4.

Der  $p_{\text{H}}$ -Wert an der Oberfläche ist meist 8,1—8,2.

Für Korrosionsuntersuchungen soll nach *Wassermann*<sup>3</sup> künstliches Meerwasser folgende Zusammensetzung haben: Natriumchlorid ( $\text{NaCl}$ ) = 2790 g, Magnesiumchlorid<sup>4</sup> ( $\text{MgCl}_2$ ) = 240 g, Kalziumchlorid<sup>5</sup> ( $\text{CaCl}_2$ ) = 120 g, Magnesiumsulfat<sup>6</sup> ( $\text{MgSO}_4$ ) = 340 g, Natriumbikarbonat ( $\text{NaHCO}_3$ ) = 20 g, destilliertes Wasser = 96,5 l. Salzgehalt = 3,51%. Der prozentuale Anteil an Ionenarten am Salzgehalt dieser Lösung besteht: Natrium<sup>7</sup> 31,4; Kalium<sup>8</sup> —; Magnesium<sup>9</sup> 3,7; Kalzium<sup>10</sup> 1,2; Chlor<sup>11</sup> 55,5; Brom<sup>12</sup> —; Sulfat<sup>13</sup> 7,7; Hydrokarbonat<sup>14</sup> 0,4.

Im Ozeanwasser kommen spurenweise<sup>7</sup> (in  $\gamma/\text{kg}$ ) vor: Lithium 70, Rubidium 20, Cäsium 2, Eisen 2, Nickel 0,1, Kupfer 5, Zink 5, Vanadium 0,3, Molybdän 0,5, Silber 0,3, Gold 0,004, Uran 2, Thorium 1, Radium 10<sup>-7</sup>, Jod 50, Fluor 1400, Selen 4, Silizium 10—1260, Phosphor 1—60, Arsen 15.

In Landeinbuchtungen wie die Ostsee, das Schwarze Meer usw., verändern sich die Gehalte des Meerwassers an anorganischen und organischen Stoffen sowie an Gasen. Es ist ohne weiteres klar, daß Flußeinläufe hier große Wirkungen haben (vgl. Tabelle S. 9).

**β) Biologische Beschaffenheit.** Eine einschneidende Wirkung auf die Verteilung der Organismen bewirkt der Salzgehalt. Schon an Ufern kann man auf Grund des Pflanzenbestandes Schlüsse auf den Salzgehalt des Bodens ziehen. Im Salzwasser achtet man besonders auf die Kieselalgen. Man unterscheidet: im Salzwasser lebende<sup>8</sup>, an einen geringen Salzgehalt gebundene<sup>9</sup>, nicht streng an Salz gebundene und Salze fliehende.

Im Vergleich zu Süßwasser ist das freie Meer sehr organismenarm<sup>10</sup>, meist nur wenige Planktonorganismen<sup>11</sup> pro 1 ccm, da die Menge der gelösten Nähr-

<sup>1</sup> Bestimmung des Chlorids und der Konzentration s. S. 96.

<sup>2</sup> Hieraus erklärt sich einerseits die Entstehung der Kalkschalen von Meerestorganismen und andererseits das Nichtauflösen der Kalkschalen abgestorbener Organismen. Kalk kann sich sogar im Meerwasser in Kristallen ausscheiden.

<sup>3</sup> *Wassermann* [1].

<sup>4</sup> Als  $\text{MgCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} = 512 \text{ g}$ .

<sup>5</sup> Als  $\text{CaCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} = 237 \text{ g}$ .

<sup>6</sup> Als  $\text{MgSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O} = 696 \text{ g}$ .

<sup>7</sup> S. Fußnote 3 S. 97.

<sup>8</sup> Z. B. bei 4—9proz. Salz: *Navicula longirostris*; bei 3—4proz. Salz: *Isthmia* usw.;

<sup>9</sup> Bei 0,5—2proz. Salz: *Amphora coffeiformis*;

<sup>10</sup> Nur unwesentlich mit Ausnahme von *Oscillatoria erythroa* Cyanophyceen (Blaualgen) und Chlorophyceen (Grünalgen), weit verbreitet sind Diatomeen (Kieselalgen) und Peridineen, ausschließl. marin: Silicoflagellaten und Coccolithophoren.

<sup>11</sup> Diese wenigen Zellen sind die Ernährung für das artenreiche, wenn auch nicht massenhafte Tierleben des Meeres.

Meerwasser enthält g/kg	Gesamt- rück- stand	Kalk (CaO)	Magne- sia (MgO)	Schwefel- säure (SO <sub>2</sub> )	Chlor- ion (Cl)	Kal- ium (K)	Natri- um (Na)
der Ostsee bei:							
Zoppot . . . . .	5,84	0,150	0,365	0,367	3,153	0,108	2,236
Saßnitz . . . . .	8,70	0,200	0,508	0,525	4,504	0,132	3,240
Glücksburg . . . . .	19,25	0,350	1,091	1,149	0,092	0,287	6,815
der Nordsee bei:							
Wyk . . . . .	31,70	0,615	1,924	1,958	17,394	0,575	12,696
Borkum . . . . .	31,72	0,595	1,793	1,807	16,216	0,527	11,778
des Engl. Kanals (Ausg.)	36,32	0,660	2,232	2,325	19,958	0,575	14,665
des Adriatischen Meeres des Schwarzen Meeres (Allgem. Analyse) . .	36,73 18,146	0,680 4,22	2,182 —	2,308 —	19,820 —	0,575 —	14,596 —
bei der Halbinsel Kertsch	1,188	0,035	0,067	0,659	0,658	0,008	0,512
bei Feodosia . . . . .	1,766	0,016	0,077	0,046	0,191	0,012	0,753
des Kaspischen Meeres (Wolga-Ausg.) . . . .	13,234	0,469	1,214	3,422 <sup>2</sup>	5,398	—	4,512

stoffe nur gering ist. In der Nähe der Küste ist eine Anreicherung von Nährstoffen aus dem Boden oder durch Anschwemmen aus Flüssen möglich. Anreicherungen von Organismen kommen aber auch dort vor, wo verschiedene Strömungen aufeinander treffen und das Wasser sich mit Nährstoffen — auch durch Absterben mancher Planktonorganismen — anreichert. (Ergiebige Fischgründe z. B. Neufundlandbank, Weißes Meer, Island usw.) Infolge der großen Durchsichtigkeit des Wassers ist durch das tief eindringende Licht die produzierende Schicht weit größer als im Süßwasser.

Sehr unangenehm ist der biologische Schiffsanwuchs (Seepocken, Muscheln und Algen), der stark verzögernd auf die Fahrtgeschwindigkeit einwirkt. Die systematische Bekämpfung muß sich besonders gegen die Jugendstadien der Anwuchsorganismen richten<sup>1</sup>.

γ) Meerwasser als Brauchwasser und zu Trinkkuren. In Athen besteht seit 1926 neben der Süßwasserleitung eine Versorgung mit Meerwasser, an die die Stadthydranten und einige Badeanstalten angeschlossen sind. Meerwasser wird häufig für Trinkkuren<sup>2</sup> verwendet. Zur Entkeimung benutzen *Lauer* und *Hildebrand* [I] Seitzsche Filterscheiben<sup>3</sup> EK, wodurch auch etwas der unangenehme Beigeschmack, der zum Teil wenigstens als Folge pflanzlicher Verunreinigung anzusehen ist, etwas vermindert wurde, während ein Entbittern ohne Eingriff in den Mineralsalzgehalt nicht möglich und nicht wünschenswert ist.

δ) Meerwasser als Vorfluter. Die Abwässer vermischen sich infolge ihrer meist höheren Temperatur, abweichenden spezifischen Gewichtes und

<sup>1</sup> Nach *Bärenfänger* [I a u. b] muß auf den Grundanstrich ein Deckanstrich angebracht werden, der die anwuchsverhindernden Mittel enthält.

<sup>2</sup> Siehe u. a. *Roempler*: „Der Wert des Meerwassers als Mineralwasser bezüglich seines Einflusses auf die Absonderung der Verdauungssäfte“. Diss. Kiel 1932. Westerland: Verl. Karl Meyer. (Unter Umständen wird das Meerwasser auf die Konzentration der physiologischen Kochsalzlösung verdünnt und mit Kohlensäure versetzt.)

<sup>3</sup> Seitz'sche Werke, Kreuznach.

ihres Gehaltes an Kolloiden und organischen Stoffen nur langsam mit dem Meerwasser. Es fehlen auch meist die chemisch-biologischen Vorbedingungen für eine rasche Zersetzung der organischen Substanzen wie in den Binnengewässern. Es ist notwendig, die Strömung des Meerwassers kennenzulernen<sup>1</sup>. Außerdem ist die Windwirkung zu berücksichtigen. Sind die Strömungen des Wassers und ihre Änderung durch Ebbe und Flut usw. längere Zeit beobachtet worden, so ergibt sich daraus, ob das Wasser dauernd oder nur zu gewissen Zeiten (während der Ebbe) eingeleitet werden darf. Werden solche Vorarbeiten nicht einwandfrei ausgeführt, so kann der Strand durch Anspülen von Stoffen aus dem Abwasser verunreinigt werden. Ein übler Geruch, Faulen von Seetang u. dgl. sind weitere Folgen. Belästigungen von Badenden und Bootsfahrern können eintreten, vor allem kann aber auch ausgedehntes Fischsterben unter Beeinträchtigung der Fischereiinteressen einsetzen.

**Städtische Abwässer.** Viele große Städte liegen nicht direkt am Meere, sondern an Flußmündungen, in die die Abwässer eingeleitet werden. Ebbe und Flut erschweren ein gleichmäßiges Ableiten. Da Städte, Gemeinden und Einzelgehöfte am Meere nicht nur kein natürliches Gefälle haben, sondern oft sogar noch tiefer liegen als der Meeresspiegel, so müssen Pumpen aushelfen. Sehr oft wird das Abwasser aber nicht genügend weit und verteilt in die See geleitet, so daß Belästigungen<sup>2</sup> und direkte gesundheitliche Gefahren auftreten können<sup>3</sup>. Besonders ist auf öffentliche Badeanlagen zu achten.

**Industrielle Abwässer.** Die Forderung von *Stüwe* [I], neue Fabrikanlagen mit schädlichen Abwässern möglichst an die Meeresküste zu legen, bedarf erst eingehender Vorarbeiten, um festzustellen, ob nicht Schädigungen eintreten können.

Salzhaltige Fabrikabwässer können meist (evtl. nach Verdünnung) unbeschadet in das Meer abgelassen werden. Abwässer der Kohle und Teer verarbeitenden Betriebe enthalten meist Phenole, deren Abbau durch den hohen Salzgehalt des Meeres gehemmt wird. Ein Phenolgeschmack der Fische kann eintreten. Durch Sulfitzellulose-Abwässer können unter Umständen Schäden in Seebädern usw. entstehen. (*Stüwe* will daher die Kocherlagen mittels Hochseetankschiffen im See verteilen.) Bei Abwässern von Chromlederfabriken kann eine Faulung ziemlich weit vom Ursprungsort einsetzen. Auch beim dauernden Ableiten von Meiereiabwässern ohne Reinigung ist Vorsicht geboten.

**Abwasserbehandlung.** Wenn die Abwassereinleitung in das Meer nicht so weit entfernt von Küsten erfolgen kann, daß unangenehme Folgerungen nicht zu befürchten sind, wird eine mechanische Reinigung durch Rechen sehr oft nicht genügen. Eine Reinigung durch Absetzbecken wird sich als notwendig erweisen. Das in Faulbecken erzeugte Gas kann zu Kraftzwecken benutzt werden.

<sup>1</sup> Durch Einsetzen von Schwimmern (z. B. kleine mit Blei beschwerte Holzkreuze).

<sup>2</sup> In Kiel wird das städtische Abwasser im Interesse der Reinhaltung des Hafens und zur Vermeidung kostspieliger Kläranlagen durch eine 9 km lange Sammelleitung mit einer Hauptpumpstation nach der Ostsee abgeführt. Über Geruchsbelästigungen am Bülker-Strand berichten *Wilhelmi* und *Reichle* [I].

<sup>3</sup> Eine Desinfektion kann unter Umständen durch Chlor erfolgen.

## b) Seen.

Man unterscheidet: Das freie Wasser (Planktonregion), die Uferregion (litorale Zonen, und zwar die periodisch trocken gelegte Zone — die eulitorale — und die dauernd unterseeische — die sublitorale) und die Grundregion (Tiefen- und Schlammregion).

Auch in einem See herrschen Strömungen.

Die Wasserbewegungen teilt *Schmalz* [I] ein: 1. in Wasserbewegungen infolge von klimatischen Ursachen, die entweder durch thermische oder durch atmosphärische Einwirkungen verursacht werden und 2. in Wasserbewegungen infolge der Wasserzufuhr der Zuflüsse.

Die Seen können entweder oligotroph oder eutroph sein.

In einem oligotrophen klaren See ist die ganze Wassermenge von der Oberfläche bis zur Tiefe reich an Sauerstoff. Die Sauerstoffsättigung nimmt nach der Tiefe hin auch in den bodennahen Schichten nur wenig ab. Infolgedessen können auch diese Zonen von Lebewesen bewohnt werden. Im Verhältnis zur Gesamtmasse des Wassers ist die Menge der in ihm vorhandenen Schwebewesen des Planktons gering (etwa 10—20 Organismen im  $\text{cm}^3$ , vgl. S. 24), die Seen sind nährstoffarm. Die Reaktion des Wassers ist neutral ( $p_{\text{H}}$  etwa 7). Die Ablagerungen am Grunde enthalten nur wenig organische Stoffe, sie sind kein Faulschlamm.

In eutrophen Seen ist dagegen das Tiefenwasser sauerstoffarm oder ganz sauerstofffrei. An manchen Stellen kann es sogar zur Bildung von Schwefelwasserstoff kommen, da die meist flachen und gut durchleuchteten eutrophen Seen nährstoffreicher sind, also größere Planktonmengen enthalten, die beim Absterben zu Boden sinken und verfaulen (sekundäre Verunreinigung). Die Reaktion des Wassers ist etwa neutral oder schwach alkalisch. Die flachen Ufer sind meist von Schilf bestanden.

Es gibt noch einen dritten Seetypus den dystrophen: die braunen Humusseen (Moorgewässer). Die gelösten wie schwebenden sowie sedimentierten Humusstoffe üben eine sauerstoffzehrende Wirkung aus. Öfter vertorft allmählich der Bodenschlamm. Die Reaktion des Wassers ist stark sauer ( $p_{\text{H}}$  etwa 4—5). Bei Anwesenheit von Humussäuren vermögen die Pflanzen P und N nicht genügend aufzunehmen. Die Produktionskraft ist wie im oligotrophen See gering.

*Ohle* [Ib] teilt die Seen nach ihrem Kalziumgehalt

in: kalkarme (geringer Kalkgehalt 0—10 mg/l Ca), mäßig kalkhaltige (mittlerer Kalkgehalt 10—26 mg/l Ca) und kalkreiche (hoher Kalkgehalt über 26 mg/l Ca)

oder ihrem Humusgehalt ein.

## c) Oberirdische Wasserläufe.

Die Wasserbeschaffenheit der Flüsse hängt wesentlich von der Wasserführung ab, die durch das Sammelgebiet, die Niederschlagsverhältnisse, die Bodenart, durch Temperatur, Jahreszeit und Wasserwirtschaft beeinflusst wird.

Außerdem wird die normale Zusammensetzung eines Flußwassers durch das Einleiten städtischer, industrieller oder landwirtschaftlicher Abwässer verändert (vgl. S. 16).

Oberflächenwasser aus Bächen, Flüssen und Seen ist gewöhnlich hygienisch nicht einwandfrei.

Nur wenn offenes Wasser keine Anwohner hat und die Entfernung besonders zu den Wohn- und Arbeitsstätten der Menschen und auch bis zu den mit menschlichen Ausscheidungen gedüngten Geländen groß ist, z. B. im Gebirge oder im Wald, ist die Wahrscheinlichkeit einer Verseuchung gering.

## d) Talsperren.

Durch die künstliche Stauung unterscheidet sich das Talsperrenwasser wesentlich vom Fluß- und Seewasser.

Es ist festzustellen, inwieweit bei dem Bau einer Talsperre Bäume, Pflanzen und obere Humusschichten der Staufläche entfernt wurden. Die Güte des Talsperrenwassers wird bedingt durch die Reinheit der Zuflüsse und die Verbesserung, die es in der Sperre erfährt.

Wieweit eine Talsperre zur Selbstreinigung imstande ist, kann nur auf Grund einer Kenntnis des Gesamtniederschlagsgebiets und der Strömungsverhältnisse in der Sperre beurteilt werden.

Die Talsperren werden eingeteilt in drei Gruppen: 1. mit völlig unbesiedeltem Niederschlagsgebiet, 2. Niederschlagsgebiet zwar bewohnt, die Zuflüsse werden jedoch ausreichend vorgereinigt, 3. Talsperren, deren Wasser als verunreinigt anzusehen ist und das einer Filtration und Desinfektion bedarf.

Nach *Reichle* [I] wird von dem jetzigen Wasserbedarf etwa 7% aus Flußwasser und 5% aus Talsperrenwasser gedeckt.

## 4. Uferfiltriertes und künstliches Grundwasser.

Nach *Reichle* [I] wird von dem jetzigen Wasserbedarf 33% aus echtem Grundwasser und 55% aus künstlichem oder uferfiltriertem Grundwasser gedeckt.

*Uferfiltriertes Grundwasser* stellt ein Mittelding zwischen Oberflächenwasser und Grundwasser dar. Man gewinnt es durch Brunnen oder Sickerleitungen im Ufergelände von Seen oder Flüssen.

Je weiter die Entnahmehrunden vom Fluß entfernt sind, und je weniger Wasser ihnen entnommen wird, um so mehr nimmt es die Eigenschaften natürlichen Grundwassers an.

Über die Unterschiede beider Wässer berichten u. a. *Sierp* [Ic], *Austen* [I] sowie *Gundel* und *Tänzler* [I].

Verschlechterungen der Wasserbeschaffenheit können bei Hochwasser (bakteriologisch, Trübung, Temperatur) und bei tiefen Wasserständen (organische Substanz, Farbe, Geruch und Geschmack, Eisen, Mangan) eintreten.

*Künstliches, durch Anreicherung erzeugtes Grundwasser* gewinnt die Eigenschaften des natürlichen Grundwassers, wenn das Rohwasser, aus dem es erzeugt wird, in chemischer Hinsicht geeignet, sein Aufenthalt im Boden genügend lange und die Filtration zur Zurückhaltung der Keime ausreichend war.

Die Eignung eines Geländes zur Erzeugung künstlichen Grundwassers kann nur durch eingehende Untersuchungen festgestellt werden. Unerwünscht sind Ton- (bzw. Lehm-) und humöse Schichten oder -nester.

Bei Versuchen zur Schaffung eines künstlichen Grundwassers wurde beobachtet, daß das durch Sickerrohre geleitete Mainwasser nach Zurücklegung eines unterirdischen Weges (vgl. S. 13) von 20 m nach 45 Tagen praktisch keimfrei war, von 75 m nach 140 Tagen die Temperatur des Grundwassers annahm und von 100 m nach 190 Tagen seinen ursprünglich schlechten Geruch und Geschmack vollständig verloren hatte.

*Vollmar* [Ia] berichtet über das Auftreten eines dumpfen Geschmacks und Geruches bei einer Grundwasseranreicherungsanlage, ohne daß eine Auswirkung in bakteriologischer Hinsicht eintrat.

## 5. Grundwasser.

Die Oberfläche des Bodens ist nach *Mom* [I] als ein Zustand der Abtragung von organischen Stoffen (des Verderbs) zu betrachten. Mit dem tieferen Eindringen des Oberflächenwassers schreitet der Zerfall fort, und es geht der Verderb in eine Reinigung (Mineralisation) über. Die Bakterien, die hierbei eine Rolle spielen, werden Saprophyten genannt. Tiefer im Boden, wo die große Masse der organischen Stoffe im Grundwasser bereits verarbeitet ist, ist die Zone der nitrifizierenden Bakterien. In noch tieferen Schichten ist das Wasser einem Verderb nicht mehr zugänglich, es ist stabil geworden.

Durch den Zersetzungsprozeß in den oberflächlichen Schichten nimmt das Wasser reichlich Kohlensäure, daneben u. a. humussaure Verbindungen, Ammoniumsalze usw. auf und wirkt namentlich auf kalkhaltiges Gestein lösend und zersetzend ein.

Die freie Kohlensäure greift Silikat an und zersetzt es unter Bildung von saurem Karbonat. Bei den verschiedenen Arten der Verwitterung kann Kieselsäure und auch Tonerde mit fortgeführt werden, die evtl. an anderer Stelle wieder zum Absetzen kommt.

Alles unter der Erdoberfläche in fließender Form vorhandene Wasser nennt man Bodenwasser.

Für den Praktiker ist es wichtig, zwei Typen des Bodenwassers auseinanderzuhalten. Es sind dies 1. „Grundwasser“ und 2. „unterirdische Wasserläufe“. Die wasserdurchlässigen Bodenarten sind Grundwasserträger. Undurchlässige Böden (Gestein, Letten, Ton, Mergel usw.) sind Wasserstauer.

**Zu 1.** Es gibt ruhende Grundwasseransammlungen — Grundseen — und solche in Fließbewegung — Grundwasserströme, die gegenüber den Oberflächen-gewässern infolge der Reibungswiderstände stärkere Spiegelgefälle bei viel kleineren Fließgeschwindigkeiten, meist 0,3—5,0 m/Tag, aufweisen.

Nach DIN 2000 [III 38] ist Grundwasser in der Regel auch unter ungünstigen Absenkungs- und Niederschlagsverhältnissen durch natürliche Filterung gereinigt und weist keine stärkeren Wärmeschwankungen auf.

**Zu 2.** Als unterirdischer Wasserlauf wird das in Spalten, Klüften und Höhlen der Gesteine, somit in Hohlräumen von verhältnismäßig großem Querschnitt fließende Bodenwasser bezeichnet.

Seine Bewegung ähnelt jener in offenen Gerinnen und Rohrleitungen, bei der viel größere Geschwindigkeiten auftreten als im Grundwasser. Es wurden Geschwindigkeiten bis zu 24 km/Tag gemessen. Da die Filterwirkung des Bodens entfällt, ist bei der Inanspruchnahme von unterirdischen Wasserläufen erhöhte Aufmerksamkeit hinsichtlich der Qualität erforderlich.

Um die Strömung des Grundwassers festzustellen, bedient man sich entweder der Feststellung der natürlichen Zusammensetzung (Bestimmung der Karbonathärte s. S. 101 usw.), des künstlichen Zusatzes (der Salzung, der Färbung) oder der Bakterienzugabe<sup>1</sup>.

Von den löslichen Stoffen kommt namentlich Natriumchlorid in Betracht, da das Chlorion wenig im Boden ab- und adsorbiert wird. Auch durch elektrische Messungen können kleinste Grundwassergeschwindigkeiten ermittelt werden.

Als Farbstoff wird in der Hauptsache Fluoreszeïn oder Fluoreszeïnnatrium (Uranin) verwendet. Eine Fluoreszenz tritt besonders in alkalischen Lösungen auf.

<sup>1</sup> Bei einem Zusammenhang mit Oberflächenwasser auch des Planktongehaltes.

Es ist oft vorteilhaft, verschiedene Substanzen an verschiedenen Stellen einzuführen, um die Herkunftsorte unterscheiden zu können. Phenol in sauren Böden anzuwenden, ist nicht sehr günstig, da es zum Teil im Boden absorbiert wird und längere Zeit braucht, um wieder abgebaut zu werden. In suspendierter Form können auch unschädliche Bakterien (z. B. *Bacterium prodigiosus* usw.) verwendet werden.

Für Schlußfolgerungen kommen aber nur positive Werte in Betracht.

Die Landesanstalt für Gewässerkunde hat zwei Schriften herausgegeben, die für die Erforschung der Grundwasserverhältnisse wichtig sind [III, 19a u. b]. *Behr* [I] (geologische Landesanstalt) hat eine geologische Wasserstatistik in Karteiform bearbeitet.

Die Bewirtschaftung des Grundwasserschatzes hängt eng mit der des offenen Wassers zusammen.

Eingehend wird diese in Arbeiten von *Koehne* [Ia, d, e] behandelt.

Die Erkundung der Grundwasserverhältnisse setzt eine Vertrautheit mit den geologischen Formen an der Tagesoberfläche und ihre Beurteilung nach der Tiefe voraus.

Wo geeignete geologische Karten vorhanden sind, wird diese Aufgabe beträchtlich erleichtert.

Über die Niederlegung der Erkundungsarbeiten und über die Durchführung von Brunnenbohrungen geben u. a. *Koehne* [Ic], *Gansloser* [I] und *Thiem* [I] Hinweise. Über die Grundwassererschließung mit Hilfe geophysikalischer Messungen machen u. a. *Koehne* [Ib], *Räthe* [I] nähere Angaben.

Mit der Wünschelrute sind häufig beachtenswerte Erfolge erzielt worden. Um Fehlschläge zu vermeiden, ist aber eine Zusammenarbeit mit Geologen wünschenswert. Bisher sind noch alle Theorien zur Klärung des Wünschelrutenphänomens als Hypothesen zu bewerten.

Durch Abwässer, namentlich gewerblicher Art, kann eine erhebliche Verunreinigung eintreten.

So berichten *Lang* und *Bruns* [I] über das Eintreten pikrinsäurehaltiger Abwässer in den Grundwasserstrom, und erst 5—6 Jahre später ließ sich Pikrin im Leitungswasser nachweisen. *Haupt* [Ib] und *Heinsen* [I] berichten über die Steigerung der Härte durch Schlacken, Asche sowie Müllablagerung und *Egger* [I] über Beeinflussung durch Industrieanlagen.

Durch wasserbauliche Maßnahmen kann ein Absinken des Grundwasserstandes eintreten.

Über die Entschädigung infolge Schadenersatzanforderungen gibt *Witt* [I] nähere Angaben. Auch können ursächliche Zusammenhänge zwischen Grundwasserabsenkung und Bauschäden eintreten.

## 6. Quellen.

Nach *Kampe* [I] bezeichnet man als Quelle den dauernden Übergang von Bodenwasser in Oberflächenwasser.

Sie kann durch besondere geologisch-hydrologische Verhältnisse gebildet werden (natürliche Quelle). Ebenso kann sie durch künstliche Eingriffe geschaffen worden sein (erschürfte, erbohrte Quelle).

Quellwasser kann entweder sein Entstehen einem einwandfreien Grundwasser verdanken oder einem Grundwasser, mit dem es durch Spalten, Risse, Kanäle oder zu geringe Mächtigkeit der Deckschicht in Verbindung steht. Näheres s. S. 19.

### 7. Mineralwasser.

Das Wasser der meisten Mineralquellen entstammt nach *Kampe* [I] dem allgemeinen Wasserkreislauf. Ausgedehnte komplizierte Wege im Untergrund, die es langsam durchströmt, bieten ihm Gelegenheit zur Lösung und Anreicherung des Mineralgehaltes. Man kann dem bereits am Kreislauf beteiligten Wasser jenes gegenüberstellen, das als Exhalation erkaltender vulkanischer Masse zum erstenmal der Oberfläche zuströmt. Man bezeichnet dieses Wasser als juvenil.

Für die Auffassung eines juvenilen Wassers spricht neben dem Gehalt einzelner Mineralquellen an Anionen von typisch vulkanischem Charakter, der sich aus dem geologischen Aufbau nicht herleiten läßt, auch die durch große Zeiträume konstante hohe Temperatur einzelner Mineralquellen.

Es gibt grundwasserunabhängige und -abhängige Fassungen.

In einer letzteren wird ein Mineralwasser nur dann vom Grundwasser nicht verdünnt, wenn ein gewisser Gleichgewichtszustand von beiden gehalten wird. Bei einer Spiegelabsenkung tritt Grundwasser ein. Ein gut verrohrtes Bohrloch kann dagegen nach *Wollmann* [I] grundwasserunabhängig gemacht werden.

In 50 m Tiefe, also bei rund 5 atü Druck, ist die Gaslöslichkeit so groß, daß viel mehr Kohlensäure gelöst ist, die dann in den oberen Bodenschichten und besonders beim Austritt des Mineralwassers an der Erdoberfläche in Bläschenform entweicht (sprudelt).

*Wollmann* empfiehlt den Einbau einer Tiefbrunnenkreiselpumpe in einer genügend weiten Bohrlochfassung.

Wichtig ist vor allem die Ergiebigkeit einer Heilquelle. Von der Schüttung (Ergiebigkeit) ist der Wert einer Heilquelle genau so abhängig wie von den chemischen und physikalischen Eigenschaften.

Vor großen Investitionen soll man sich Rechenschaft über die Tragfähigkeit der Heilquellen ablegen. Auch bei Moor oder bei Moorbadeabteilungen soll man nicht nur prüfen, ob der Torf in den nahen Mooren qualitativ brauchbar ist, sondern auch, ob sie so viel Torf enthalten, daß mit ihm die notwendigen Aufwendungen getilgt werden können.

## III. Ortsbesichtigung.

### A. Wert der Ortsbesichtigung.

Es ist nicht richtig, eine Ortsbesichtigung gewissermaßen als Ergänzung der Analyseergebnisse durchzuführen. Gerade umgekehrt können die letzteren nur als Ergänzung der bei den Ortsbesichtigungen gemachten Wahrnehmungen angesehen werden. Dabei ist es als Ziel der Ortsbesichtigung aufzufassen, sich sowohl ein Bild über die örtlichen Verhältnisse zu machen als auch einen Arbeitsplan für die Probeentnahme (Näheres s. Abschnitt Probeentnahme) zu entwerfen. Vor allem kommt es auf den Zweck an, der verfolgt wird.

Es können z. B. folgende Feststellungen notwendig sein: der Anfall von Abwässern in einer Fabrik, die Wirkung einer Abwasserreinigungsanlage, die Abwasserverwertung für landwirtschaftliche oder andere Zwecke, der Einfluß

und die zeitliche Verteilung eines Abwassers auf die wechselnde Wasserführung des Vorfluters, die Entwicklung von Abwasserpilzen, die Herkunft des Wassers (Grund-, Quell-, Fluß-, See- sowie Talsperrenwasser) und die Möglichkeiten einer Verunreinigung sowie die gegenseitige Abstimmung von Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung, die Wirkung von Trinkwasserreinigungsanlagen und die Eignung eines Wassers als Badewasser oder als technisches Brauchwasser (Kessel- seisewasser u. dgl.) oder seine Aufbereitung hierzu.

## B. Besichtigung der Abwasserverhältnisse.

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

Bei städtischen Abwässern sind folgende Erörterungen anzustellen:

1. über die Zahl der in Betracht kommenden Einwohner und den Wasserverbrauch je Kopf;
2. über die Art der Kanalisation (ob Schmutz- oder Mischwasserleitung);
3. über die Länge derselben ( $l$  in m), den Leitungsquerschnitt ( $f$  in  $m^2$ ) und den Abflußquerschnitt ( $fa$  in  $m^2$ ) (vgl. DIN 4045);
4. über die Abflußmenge ( $Q$  in  $m^3/s$  oder in  $l/s$ );
5. über den Wasserstand ( $W$  in m) oder die Wassertiefe ( $h$  in m);
6. über die Abflußgeschwindigkeit ( $v$  in  $m/s$ ) oder die Fließzeit ( $t$  in s oder in min,  $t = l/v$ );
7. über die Durchsickerung oder über schlecht durchspülte Räume (wodurch ein Anfaulen des Wassers möglich ist);
8. über die Menge und die Beschaffenheit der zufließenden gewerblichen Abwässer.

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

## C. Besichtigung von Oberflächenwässern.

Es ist zunächst 1. das *Gesamtbild* der Umgebung zu prüfen, ob sich in ästhetischer Hinsicht keine sofort ins Auge fallenden Mängel bemerkbar machen. Alsdann ist 2. auf die *umgebende Pflanzenwelt* ein besonderes Augenmerk zu richten.

Diese gibt häufig Hinweise für die Art des Bodens (Wasserarmut, Wasserüberfluß, Salzgehalt usw.). Sie kann außerdem Verunreinigungen des Bodens oder des Wassers anzeigen. Nähere Angaben hierüber findet man u. a. bei Kolkwitz [IIc], Kruedener und Becker [I u. II], Christiansen und Magen [I] und Helfer [Ia u. e].

Nicht nur 3. auf *unmittelbare Verunreinigungsquellen* am Ufer (Aborte, Badeanstalten, Abläufe aus Häusern, Gehöften, Fabriken u. dgl.) ist genauestens zu achten, sondern auch 4. auf die Spei-

sungs- und Einzugsgebiete der in die Seen und Sperren ausmündenden Bachläufe usw.

Über die Größe des in Betracht kommenden, durch eine Wasser- oder Entwässerungsscheide begrenzten Niederschlagsgebietes  $F$  (in ha oder km<sup>2</sup>) sind vorher Erkundigungen einzuziehen.

*Gundel* und *Sierp* [I] empfehlen die fließende Welle auf ihrem Gang durch das Flußbett ständig, möglichst von der Quelle bis zur Mündung, während einer Fahrt<sup>1</sup> zu verfolgen und dabei den Abwasserzuläufen besonderes Aufmerksamkeits zu schenken. Das gleiche Verfahren soll auf sämtliche Nebenflüsse ausgedehnt werden.

Auf die Möglichkeit einer sekundären Verunreinigung, die durch die Entwicklung von Organismen, z. B. Pilzen und deren Absterben, hervorgerufen werden kann, ist zu achten.

Generelle Feststellungen sind zu machen hinsichtlich des Wasserstandes ( $W$  in m), der Wassermenge ( $Q$  in m<sup>3</sup>/s oder in l/s) und der Länge des Wasserlaufes oder der Leitung ( $l$  in m). Man muß weiter die Fließzeit ( $t$  in s oder in min) und die Geschwindigkeit ( $v$  in m/s,  $v = l/t$ ), mit der das Wasser sich bewegt, ermitteln. Die äußere Beschaffenheit des Wassers ist ein weiteres Anzeichen, in welcher Richtung die Ermittlung an Ort und Stelle zu erfolgen hat. Vor allem gilt dies von der Farbe (s. S. 37), einer eventuellen Ölhaut, der Schaumbildung (s. S. 42) sowie vom Geruch (s. S. 36), der Temperatur des Wassers im Verhältnis zur Luft, der Sichttiefe (s. S. 39) und der Reaktion ( $p_H$ -Wert, s. S. 48).

Besonders wichtig ist die Feststellung des Sauerstoffhaushaltes und die Auswahl von Stellen, die zur Aufstellung von Gütepegeln und Güteprofilen geeignet sind. Auch ist die Frage, ob die Bildung einer Schutzzone (s. S. 20) notwendig ist und wie groß diese sein müßte, zu klären.

Vor allem ist nachzuprüfen, ob Trinkwasserentnahmestellen oder öffentliche Badeanstalten nicht an solchen Punkten in Betrieb sind, wo das Flußwasser Abwässer enthält, die kurz vorher in den Fluß eingeleitet wurden.

## D. Besichtigung von Wasserversorgungsanlagen.

Auf die Formelzeichen und Begriffsbezeichnungen in der Wasserversorgungstechnik DIN 4046 wird verwiesen<sup>2</sup>.

Es sind zunächst meist folgende Fragen zu klären:

Welche Wasserart kommt in Betracht? Wie ist das Wasser gefaßt? Kann das Wasser von Haus aus als unverdächtig gelten? Wird das von Haus aus als unverdächtig zu betrachtende Wasser vielleicht sekundär durch eine mangelhafte Wasserfassung oder durch eine Infektionsquelle in der Nachbarschaft in

<sup>1</sup> Ein treibender Kahn erhält aber durch die Gleitkraft (Komponente der Schwerkraft bzw. des Gewichtes des Kahns in der Richtung des Fließgefälles) eine Voreilgeschwindigkeit. Näheres s. bei *Schäfer* [I].

<sup>2</sup> Z. B. Versorgungsgebiet:  $F$  in ha und km<sup>2</sup>; Wasserverbrauch  $w$  l/TE (je Tag und Einwohner); Wasserdruckhöhe  $H$  in m; Leitungsdurchmesser  $d$  in m oder mm; Zuleitungen  $ZW$ ; Hauptverteilungsleitungen  $HW$ ; Versorgungsleitungen  $VW$ ; Anschlußleitungen  $AW$ ; Durchlaufbehälter  $D$ ; Gegenbehälter  $G$ .

seinen hygienischen Eigenschaften bedroht? Kann ein Fehler in der Wasserleitung (Installationsmängel) vorliegen?

Erfolgt die Versorgung mit Oberflächenwasser (Talsperre [s. S. 12], See [s. S. 11], Fluß [s. S. 11]), so ist namentlich die Entnahmestelle (s. auch unter C) zu besichtigen, die möglichst nicht dicht an Ufer oder Grund liegen soll. Bei uferfiltriertem oder künstlichem Grundwasser (s. S. 12) kommt besonders die Entnahme aus Sickerleitungen und Brunnen, bei Grundwasser aus Brunnen und Quelfassungen in Betracht.

### 1. Sickerleitungen und Brunnen.

Bei Sickerleitungen<sup>1</sup> ist oft eine zu geringe filtrierende Bodenschicht festzustellen.

Bei Brunnen sind zu unterscheiden nach der Bauart: Schacht- (Kesselbrunnen) oder Rohrbrunnen, nach der Tiefe: Flach- und Tiefbrunnen. Technisch kann man die Grenze bei ungefähr 7 m annehmen.

Erfolgt eine Wassergewinnung aus Brunnen in der Nähe von Flußläufen, so ist die Frage zu prüfen, ob das zwischen Brunnen und Fluß gelegene Gelände als Filterschicht ausreicht. Selbst Entfernungen von 50 m und mehr sind nach *Bruns* [Ic] unter Umständen zu gering, besonders wenn durch Auskolkungen, Ausgrabungen usw. die filtrierende Schicht verringert wird. Über uferfiltriertes und künstliches Grundwasser s. S. 12. Unter Umständen sind Versuche über die Durchlässigkeit des Bodens mittels Zugabe von Farbstoff, Salzen oder Bakterien anzustellen (s. S. 13). *Bruns* hat häufig im Brunnen die gleichen Planktonorganismen feststellen können wie im benachbarten Wasserlauf. Auch ist zu prüfen, ob durch ein „Stichrohr“ eine unmittelbare Verbindung mit dem Fluß- oder Bachlauf besteht.

Um die Verunreinigungsmöglichkeit von der Seite her zu prüfen, legt man nach *Spitta* [Ib] an Hand eines Meßtischblattes und mit Hilfe eines Kompasses die genaue Lage der betreffenden Wasserfassung zu seiner Nachbarschaft fest.

Das Festgestellte ist in einer Skizze nach Ausmessung der Entfernungen zwischen Brunnen, Aborten, Dunggruben, Misthaufen, Müll- und Komposthaufen, Rinnsteinen, Tümpeln, Ställen, Abwasserkanälen usw. und die Richtung des Gefälles des Bodens, auf dem der Brunnen steht, aufzuzeichnen.

Zur Erkundung der Bodenbeschaffenheit ziehe man eine geologische Karte zu Rate und versuche, die Richtung des Grundwasserstromes festzustellen.

Die Dichtigkeit der Jauchegruben ermittelt man am besten mit Sapro<sup>2</sup>. Das Brunnenwasser nimmt bei Undichtheit der Grube den Geruch des Saprois an.

Im Warthegau, in dem *Bruns* [Ic] die Zahl der Einzelbrunnen auf etwa 40—50000 schätzte, führte der Zustand der Brunnen zu lebhaften hygienischen Bedenken.

Bei einem Schachtbrunnen soll die Wandung mindestens bis zu 3 m wasserundurchlässig sein. Rohrbrunnen sind gegen seitliche Verunreinigungen sowie auch von oben besser geschützt als Schachtbrunnen.

Der Brunnen soll möglichst an einer erhöhten Stelle des Geländes liegen. Das ablaufende Wasser muß in einer wasserdichten Rinne oder einem Rohr mindestens 10 m weit (bei Flachbrunnen noch weiter) weggeleitet werden.

<sup>1</sup> S. auch S. 21 u. S. 12.

<sup>2</sup> Sapro<sup>l</sup> für Grubenprüfung. Fa. Nördlingen, Flörsheim.

Der Brunnenschacht ist möglichst etwa 30 cm über dem Gelände in die Höhe zu führen. Auch muß für eine gute Abdichtung des Pumpenrohres gegen die Zementplatten gesorgt werden. Die Ränder der Zementplatten müssen den Brunnenschacht mindestens um 5 cm überragen. Vergleiche im übrigen *Bürger* [II]. Werden zum Abdecken Steine oder Zementplatten verwendet, so müssen die Fugen mit Zement gedichtet werden. Liegt der Boden im Überschwemmungsgebiet, so muß mindestens die Abdeckung wasserdicht sein.

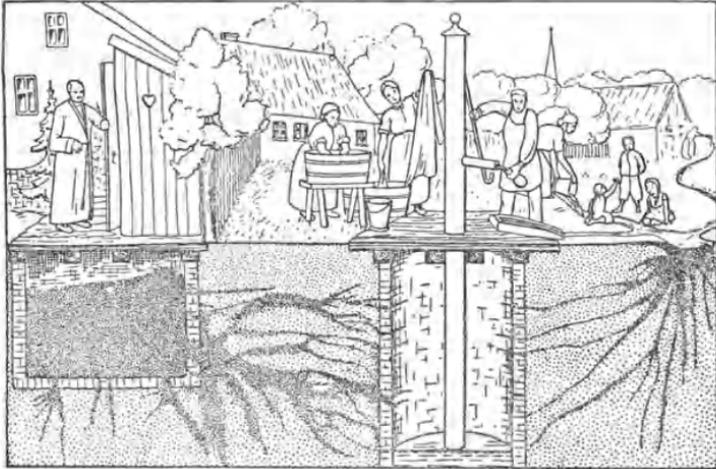


Abb. 1. Verunreinigung eines Schachtbrunnens.

Vom hygienischen Standpunkt aus ist es vorzuziehen, die Pumpe seitlich vom Brunnenschacht aufzustellen.

Das Schutzgebiet muß um so größer sein, je gefährdeter ein Brunnen ist. Näheres s. S. 20 und DIN 2000 [III, 38].

Im Laufe der Betriebsjahre versetzt sich oft das Filtergewebe der Rohrbrunnen durch ausgeschiedene Eisen- und Kalziumsalze.

## 2. Quellen.

Über die Begriffsbestimmung des Quellwassers s. S. 14.

Die evtl. in Benutzung zu nehmende Quelle muß geschürft werden, bis die Austrittsstelle freigelegt ist. Alsdann erhält der Wasseraustritt eine provisorische Fassung, die vor Verunreinigungen von außen her schützen soll.

Die *Ergiebigkeit* der meisten Quellen schwankt stark. Es müssen daher häufige Messungen über einen längeren Zeitraum durchgeführt werden.

In einfacher Weise kann man die Wassermenge durch ein Gerinne in ein Gefäß bekannten Inhalts einführen und mit der Stoppuhr messen.

Nachdem die Quelle über ein Jahr auch hinsichtlich der chemischen, bakteriologischen und biologischen Eigenschaften gleich geblieben und die Ergiebigkeit auch nach Trockenperioden nicht zurückgegangen ist und bei Schneeschmelzen und Niederschlägen keine Trübung und Beeinträchtigung in bakteriologischer Hinsicht erfolgt ist, kann die Quelle endgültig gefaßt werden.

Sie muß vor äußeren Verunreinigungen, vor Frost und Hitze geschützt werden. Das gefaßte Quellwasser wird durch ein Sammelrohr der dicht gemauerten Brunnenstube, die möglichst aus zwei Kammern besteht, zugeführt. Die erstere, die auch als Sandfang dient, hat einen durch Schieber verschließbaren Leerlauf und einen Überlauf, durch den das Wasser in eine zweite Kammer und dann evtl. in das Rohrnetz abfließt.

Durch die Ortsbesichtigung ist das oberflächliche Niederschlagsgebiet, namentlich oberhalb der Quelfassung, zu betrachten.

Wichtiger ist aber noch die Ermittlung des geologischen Speisungsgebietes, für das vor allen Dingen Hydrologen oder Geologen zuständig sind.

Es sind besonders zwei Quellarten zu unterscheiden. Zu der ersteren gehört das unter einer dünnen Bodendecke fließende Quellwasser, das durch Grundwasser gespeist wird und unter Umständen, z. B. bei Ackerland als Decke Verunreinigungen ausgesetzt sein kann. Das andere sind Quellen, die durch unterirdische Wasserläufe (s. S. 13) gespeist werden. Bei letzteren sind besonders Tiefenlage und Gesteinsarten (grobe Spaltenbildungen) festzustellen.

Auch die wirtschaftliche Verwertung des Einzugsgebietes ist zu ermitteln. Ferner ist sowohl die provisorische als auch die endgültige Fassung zu begutachten.

### 3. Schutzgebiete.

Um von den Wasserbezugsorten und -anlagen Einflüsse fernzuhalten, die ihre Ergiebigkeit oder die Beschaffenheit des Wassers beeinträchtigen können, sind nach den hygienischen Leitsätzen für die Trinkwasserversorgung [III, 4] und den DIN 2000 [III, 38] Schutzgebiete einzurichten oder andere Maßnahmen zu treffen.

Durch die Einrichtung der Schutzgebiete sollen alle Vorgänge verhindert werden, die das Wasser hygienisch gefährden können (Düngung, Abwassereinleitung, Lagerung von Müll- und Abfallstoffen aus gewerblichen Betrieben usw.). Zunächst muß vor allem das Einzugsgebiet festgestellt werden. Nach diesem richtet sich die Ausdehnung des Schutzgebietes, das auf Grund der Gutachten von Hygienikern, Hydrologen, Chemikern und Technikern jeweils festzustellen ist.

Der für die Bildung des Schutzgebietes erforderliche Boden ist, wenn irgend zugänglich, als Eigentum zu erwerben.

Auf die Ausführungen in [III, 4] und [III, 38], zu denen auch die zur Zeit noch gültige, im Jahre 1906 herausgegebene Anleitung für die Einrichtung und den Betrieb öffentlicher Wasserversorgungsanlagen [III, 1] kommt, wird hingewiesen.

Wo unter einer genügend dicken Lehmschicht Kiesschichten auf der wassertragenden Sohle lagern, kann ein etwa 50 m breiter Schutz-

streifen zu beiden Seiten der Brunnen oder Sickergalerie ausreichend sein.

Ebenso werden bei kleineren Quellen im Wiesenland schon Gevierte von 50 m Seitenlängen genügen. Bei Hangwiesen sind größere Ausmaße erforderlich. Grundsätzlich richtet sich die Ausdehnung des Schutzgebietes nach der Durchlässigkeit des Untergrundes.

Nähere Angaben über die Errichtung von Schutzgebieten macht *Holler* [I].

Alle Trinkwassersperren sind nach DIN 2000 [III, 38] durch Einzäunung vor dem Zutritt Unbefugter zu schützen. Zwischen Zaun und Hochwasserspiegel soll ein Zwischenstreifen von mindestens 50 m Breite liegen. Er ist mit Fichten zu bepflanzen. Im übrigen ist aber Mischwald anzulegen, da die Abflüsse reiner Nadelholzwälder sauer sind.

#### 4. Ortsbesichtigungen im Verbrauchsnetz.

Auch auf die Wasserverteilung ist ein besonderes Augenmerk zu richten. Der bauliche Zustand der Behälter und die Möglichkeit einer Verunreinigung sind laufend zu prüfen. Bei der Neuverlegung von Rohren sind Verunreinigungen möglichst einzuschränken, und vor Inbetriebnahme ist das Wasser bakteriologisch zu überwachen. Auch die Inneninstallation kann Fehler aufweisen. Es wird u. a. auf die Veröffentlichung von *Bruns* [Ic] verwiesen. Es sind, wenn zugänglich, planmäßige technische Untersuchungen der Wasserleitungen in Grundstücken sowie öftere bakteriologische Prüfungen des Wassers aus dem Verbrauchsnetz (s. *Deutschländer* [I]) auszuführen.

Über die Inneninstallationen sind Richtlinien aufgestellt worden, z. B. über die Berechnung [III, 40] sowie die Ausführung und Veränderung von Hausleitungen [III, 8]. Aus der letzteren ist dann DIN 1988 [III, 28] hervorgegangen.

Außerdem ist auf DIN 3265—3267 [III, 29—31] hinzuweisen.

## IV. Probeentnahme.

### A. Allgemeines.

Die Untersuchung eines Wassers oder Abwassers soll entweder über seine Beschaffenheit zu einem bestimmten Zeitpunkt unterrichten oder über die Schwankungen seiner Zusammensetzung, insbesondere über seine Brauchbarkeit oder Schädlichkeit, aufklären.

Im ersten Falle ist eine vollständige einmalige Untersuchung erwünscht, im zweiten muß die Prüfung oft wiederholt werden. Sehr häufig wird eine abgekürzte Reihenuntersuchung richtiger und wertvoller sein als eine einzelne, noch so genau ausgeführte Einzelbestimmung.

Man wählt einen unter Berücksichtigung des Zweckes und der örtlichen Verhältnisse günstigen Punkt und führt die Probeentnahme stets an dieser Stelle aus, um zu vergleichenden Ergebnissen zu kommen.

Außer Datum und Ortsangabe sind entweder direkt auf den Flaschen oder mit Hilfe eines Anhängers auch Bemerkungen über die Beschaffenheitsprüfung an Ort und Stelle (z. B. Temperatur, Farbe, Geruch, Reaktion usw.) anzubringen.

Die Menge des zu entnehmenden Wassers richtet sich nach dem Umfang der vorzunehmenden Untersuchungen des Wassers und Abwassers. Hinsichtlich der bakteriologischen und biologischen Untersuchung s. S. 120.

Für qualitative und einfach quantitative chemische Untersuchungen des Trink-, Brauch- und Vorfluterwassers (s. S. 2) kommt man mit einer  $\frac{1}{2}$  bis 1 l-Flasche<sup>1</sup> aus. Für genauere Bestimmungen werden 2—3 l benötigt. Für Abwasser sind nähere Angaben im Abschnitt Entnahme S. 23 gemacht. Die Menge der zu entnehmenden Kesselwasser- und Kesselspeisewasserproben richtet sich nach den vorzunehmenden Untersuchungen.

Für den Transport bei frostfreiem Wetter werden die Flaschen vollkommen gefüllt und dann die Glasstopfen aufgesetzt. Dagegen dürfen bei Frost die Flaschen nicht voll sein. Zum Versand haben sich besonders Aluminiumflaschen mit Innenschutz<sup>2</sup> bewährt.

Für die Sauerstoffbestimmung und die Sauerstoffzehrung (s. S. 67) sind Flaschen von 100—150 cm<sup>3</sup> Fassungsvermögen (s. Abb. 2) mit auf 0,1 cm<sup>3</sup> genauer Inhaltsangabe, die möglichst auf der Flasche eingezäht sein soll, zu verwenden. Für die Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfes (s. S. 68) werden für die Flußwasserkontrolle peinlich saubere 100 oder 250 cm<sup>3</sup>-Flaschen genau bekannten Inhalts und eine Meßpipette benötigt.

Für die Schwefelwasserstoffbestimmung wird eine inhaltlich geeichte Flasche von 250 cm<sup>3</sup> benutzt (S. 76).

Für die Untersuchung auf Schwermetalle sind besondere Flaschen sorgfältig mit reiner (eisenfreier) Salzsäure sowie mit metallfreiem destillierten Wasser auszuspülen. Für die Eisenbestimmung empfehlen *Gundel* und *Sierp* [I] zwei 100 cm<sup>3</sup>-Flaschen, die mit 3 cm<sup>3</sup> konzentrierter Salzsäure beschickt sind, zur Füllung mit filtriertem und unfiltriertem Wasser. Für die Manganbestimmung wird eine 100 cm<sup>3</sup>-Flasche mit 1—2 cm<sup>3</sup> n-Schwefelsäure, für die Blei- und Kupferbestimmung 250—1000 cm<sup>3</sup>-Flaschen mit 1—4 cm<sup>3</sup> Essigsäure gefüllt. Für Phenole S. 75, für Marmorbest. nach *Heyer* S. 60.

Die so beschickten Flaschen werden als „vorbereitete“ gekennzeichnet.

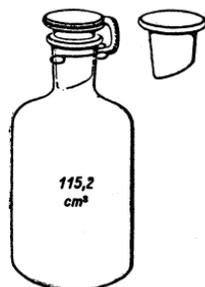


Abb. 2.  
Sauerstoffflasche.

## B. Die sich nach der Wasserart richtenden Entnahmevorschriften.

### 1. Entnahme von Abwasser.

Die Entnahme der Proben von gewerblichen Abwässern richtet sich nach der Fabrikationsart und nach den Fabrikationszeiten, die sich oft an einzelnen Wochentagen ändern.

<sup>1</sup>  $\frac{1}{2}$  l ausreichend, wenn das Wasser nach Feststellung des Farb- und Trübungsgredientes, der Leitfähigkeit (a. Lichtbrechung) des  $pH$ -Wertes (Glaslektrode) zu anderen Bestimmungen verwandt wird. Auch kann z. B. nach Ermittlung der freien  $CO_2$ , das autitrierte Wasser zur Fe-Bestimmung gebraucht werden.

<sup>2</sup> Deutsche Waffen- und Munitionsfabriken A. G., Werk Karlsruhe und Posen.

Für die stärkste Verschmutzung des städtischen Abwassers ist die Zeit von 8–10 Uhr und 18–20 Uhr anzusehen. Meist sind beim Abwasser Misch- oder korrespondierende Proben (d. h. Proben von gleichem Abwasser) unter Berücksichtigung der Durchfließzeit in verschiedenen Stufen des Reinigungsvorgangs von je 1 Liter die Regel.

Bei der Herstellung einer Mischprobe werden einzelne Proben zu einer Stunden-, einer Mehrstunden- (während der Hauptanfallzeit) oder zu einer Tages- (bzw. Nacht-) Durchschnittsprobe unter beständigem Umrühren vereinigt. Bei fäulnisfähigen Abwässern soll die Dauer dieser Entnahme nicht über 6 Stunden ausgedehnt werden.

Findet die Entnahme in einem Abwasserkanal statt, so ist die Probe an einer Stelle mit verstärkter Wasserbewegung zu entnehmen. Sonst ist durch kräftiges Umrühren eine gleichmäßige Durchmischung zu bewirken.

Das Schöpfen der Proben muß zweckmäßig in Fließrichtung mit Schöpfper erfolgen.

Nach Feststellung der Temperatur, des  $p_H$ -Wertes (s. S. 49) und der Durchsichtigkeit (s. S. 40) werden, zur weiteren Bestimmung im Laboratorium, einige Flaschen mit der entnommenen Probe gefüllt.

Eine größere Flasche wird mit 2 cm<sup>3</sup> Chloroform<sup>1</sup> versetzt, eine weitere mit 2–4 cm<sup>3</sup> 25proz. Schwefelsäure<sup>2</sup> je Liter. Eine kleinere unbehandelte Flasche dient zur Feststellung der Chloride und der Prüfung auf Bildung von Schwefelwasserstoff (Zersetzlichkeitsprüfung). Zwei 50 cm<sup>3</sup>-Flaschen mit filtriertem und unfiltriertem Wasser werden mit 0,3 cm<sup>3</sup> 0,05proz. Dichlorphenolindolphenol-lösung oder Methylenblau versetzt (durch Reduktion findet Entfärbung statt — Faulprobe s. S. 78). Soll auf Phenole (s. S. 75) geprüft werden, so gibt man zu einer weiteren Probe in eine vollgefüllte Literflasche 2 g = 20 Natriumhydroxyplätzchen (R. 10 b). Bei Schwefelwasserstoff s. S. 16.

## 2. Entnahme aus Wasserläufen.

Es sind zur Feststellung der durchschnittlichen Zusammensetzung an einem bestimmten Fließquerschnitt bei größeren Wasserläufen (Flüsse, Ströme) Einzelproben nicht nur im Stromstrich, sondern wenn zugänglich, auch an beiden Ufern und unter Umständen auch in verschiedenen Tiefen zu entnehmen. Kommt es dagegen mehr auf die Ermittlung der Verunreinigung eines Wasserlaufes an, so sind Einzelproben an verschiedenen Stellen oberhalb und unterhalb der Verschmutzungsstelle zweckmäßiger.

Neben Proben zur allgemeinen Bestimmung kommen besonders Proben für die Ermittlung des Sauerstoffs (s. S. 22 und S. 61), der Sauerstoffzehrung (s. S. 67) und des biochemischen Sauerstoffbedarfs (s. S. 67) sowie für die Bestimmung der Phenole (s. S. 75) und des Schwefelwasserstoffs (s. S. 76) in Betracht.

Die Entnahme von Proben zur biologischen und bakteriologischen Untersuchung s. S. 120.

<sup>1</sup> Zur Bestimmung des Abdampfdruckstandes, der ungelösten Stoffe und von Nitrat und Nitrit.

<sup>2</sup> Zur Bestimmung des Kaliumpermanganatverbrauches, des organischen Stickstoffes und des Ammoniaks.

### 3. Entnahme aus Seen und Talsperren.

Bei der Entnahme aus Seen, Talsperren usw. ist die Annäherung an den Grund oder an die Oberfläche zu vermeiden.

Es kann eine Entnahme aus 0,5 m Tiefe sowie eine solche aus anderen Tiefen in Frage kommen, und zwar entnimmt man die Proben mit Apparaten (s. S. 27).

Sind seichte und tiefe Stellen vorhanden, so sind verschiedene Proben zu nehmen.

Besteht der Verdacht einer Verunreinigung, so sind oberhalb und unterhalb dieser Verunreinigungsstellen Proben zu holen.

Wird der Talsperre Trinkwasser entnommen, so nimmt man die Proben am besten aus der Entnahmeleitung (s. unter 7).

Im übrigen gilt das gleiche wie bei der Entnahme aus Wasserläufen auch hinsichtlich der Proben für die biologische und bakteriologische Untersuchung.

### 4. Entnahme aus Quellen.

Bei Quellwässern sind gewöhnlich Einzelproben aus der Austrittsstelle oder der Fassung zu entnehmen.

Auf der Oberfläche schwimmende feste Stoffe oder aufgewühlter Schlamm dürfen nicht mitentnommen werden. Ein höheres Anstauen oder Absinken des Wasserspiegels ist zu vermeiden.

Tritt die Quelle am Boden einer Wasseransammlung aus, so muß man entweder versuchen, das darüberstehende Wasser abzulassen, oder man muß die Probe aus der Tiefe mit Entnahmeapparat (s. S. 27) unter möglichster Vermeidung des Eindringens von Erde, Schlamm, Pflanzen usw. entnehmen. Häufig muß man zu diesem Zweck mit Hilfe sterilisierter metallener Rinnen oder Rohre dem Wasser etwas tiefer nachschürfen (s. auch S. 19).

Außer den Proben für die allgemeine Untersuchung kommen noch Proben zur Prüfung auf Sauerstoffgehalt, Sauerstoffzehrung und evtl. auf Phenol in Frage. Für die Spezialuntersuchungen auf Agressivität des Wassers s. S. 51.

Die Probeentnahme für die biologische Untersuchung s. S. 67 und für die bakteriologische s. S. 121.

### 5. Entnahme aus Brunnen sowie Behältern.

Zweckmäßig wird der Brunnen vorher Min. 10 abgepumpt. Bei noch gar nicht oder lange Zeit nicht benutzten Brunnen soll langsam und gleichmäßig 20 Min. ohne Aufwirbelung von Schlamm und unter Vermeidung des Erschöpfens abgepumpt werden, ohne daß das abgepumpte Wasser in unmittelbarer Nähe des Brunnens versickert (vgl. S. 18 u. Abb. 1).

Zur Bestimmung von Kohlensäure und Sauerstoff pumpt man am besten in einen mit dem Wasser vorher gefüllten Trichter, an dem ein Gummischlauch befestigt ist, der in eine Entnahmeflasche geführt wird (vgl. Kapitel Untersuchung auf Kohlensäure S. 58).

Erfolgt die Entnahme bei Schachtbrunnen unmittelbar aus dem geöffneten Brunnenkessel oder aus Wasserbehältern, so sind besondere Apparate zu verwenden (s. S. 27).

Es ist darauf hinzuweisen, daß in Behältern und tiefen Schachtbrunnen die Möglichkeit einer ungleichmäßigen Schichtung besteht.

Die Probeentnahme für die bakteriologische und für die biologische Untersuchung ist auf S. 121 angegeben.

### 6. Entnahme aus Bohr- und Schürflöchern.

Aus Bohrlöchern ist das Wasser mit einer Handpumpe, wie unter 5. angegeben, in einen mit Wasser gefüllten Trichter zu pumpen. Das Wasser darf im Bohrloche nicht längere Zeit gestanden haben, auch muß die obere Öffnung des Bohrloches verschlossen gewesen sein. Bei Schürflöchern legt man ein 1 m langes Tonrohr derartig an das obere Ende des Grabens, daß wenigstens ein Teil des aus dem Erdboden austretenden Wassers durch das Rohr abfließen muß. Aus Schürflöchern können Proben durch Eintauchen der schräg gehaltenen Flaschen entnommen werden.

### 7. Entnahme aus Druckleitungen sowie Heber- und Saugleitungen.

Am einfachsten gestaltet sich die Probeentnahme aus Zapfhähnen der Wasserleitungen. Man wähle möglichst solche Hähne, die viel benutzt werden und nicht an Endsträngen liegen. Es sei denn, daß ein besonderer Grund maßgebend ist.

Ein ruckartiges Öffnen der Zapfhähne ist zu vermeiden. Das Wasser muß eine Zeitlang ablaufen, ehe es in die Flaschen gefüllt wird. Die Dauer ist so zu bemessen, daß sicher kein Wasser zur Untersuchung gelangt, das im Hausnetz oder Anschlußrohr stagniert hat. Eine Ausnahme hiervon ist nur zu machen, wenn man auf aus der Leitung in Lösung gegangene Metalle, besonders Blei, fahndet. Man wählt dann im Gegenteil am besten das Wasser, das längere Zeit (bis 12 Stunden, am besten über Nacht) in der Leitung gestanden hat, und sammelt die ausfließenden ersten Anteile für sich. Die Aufenthaltszeit im Rohr ist festzustellen und zu vermerken.

Grundsätzlich entnimmt man die Probe zur chemischen Untersuchung mittels eines am Zapfhahn befestigten Gummischlauches, der bis auf den Boden der Fläche geführt ist. Man läßt einige Zeit überlaufen und setzt dann den Glasstöpsel unter Vermeidung von Luftblasenbildung ein. Über die Probeentnahme für die bakteriologische und biologische Untersuchung s. S. 121 u. 67.

Bei Heber- oder Saug-, also Vakuumleitungen, läßt man ein zylinderförmiges, mit der Heberleitung verbundenes Glasgefäß, das zwei Dreiweghähne hat, evtl. durch Ansaugen mit einer Luft- oder Wasserstrahlpumpe, vollaufen. Durch Umstellung der Dreiweghähne wird das Wasser in die Probeflasche entleert.

### 8. Entnahme von Kessel(speise)wasser.

Kochendheiße Proben müssen mit Kühler entnommen werden.

Unter Umständen genügen schon einige in ein mit Wasser gefülltes Blechgefäß getauchte Windungen dünnen Manometerrohres.

Am Anfang des Kühlers muß sich ein Ventil befinden [III, 32]. Die Anbringung von ortsfesten Kühlern ist zweckmäßig.

Dampfkondensate sollen möglichst nicht in Glasgefäßen (wegen Herauslösung von Alkali), sondern in solchen aus Kunststoff oder mit Kunststoffüberzug entnommen werden.

### 9. Entnahme von Schlammproben.

Messungen der Schlammhöhe (Schlammablagerungen im Vorfluter usw.) werden mittels einer Meßplatte evtl. mit unten aufgenageltem Brett oder mit Schlammstechern<sup>1</sup> und Schlammbohrern<sup>2</sup>, die auch zur Entnahme dienen, vorgenommen [III, 37].

Im einfachsten Falle benutzt man zur Probeentnahme statt Bohrer oder Stecher eine starke Glasröhre. Durch einen Abschluß der oberen Öffnung (evtl. durch ein Ventil) wird das Abgleiten des Sedimentpfropfens beim Herausziehen aus dem Schlamm verhindert.

Über Entnahmeapparate zur chemischen Untersuchung siehe S. 26 und zur biologischen Untersuchung S. 27.

Nach der Bestimmung der Farbe, des Geruchs und der Konsistenz empfiehlt es sich, die erkennbaren Bestandteile nach erfolgtem Abtrennen auf einem Dredschesieb<sup>3</sup> mit der Lupe zu besichtigen. Näheres siehe unter biologische Untersuchung S. 128.

Im allgemeinen bildet bei der Abwasserschlammenterung die Entnahme von Mischproben die Regel, namentlich wenn es sich darum handelt, Durchschnittswerte des Schlammes zu erlangen.

Bei dünnflüssigem Schlamm verfährt man dabei in der Weise, daß man Einzelproben in einem größeren Gefäß zu einer Mischung vereinigt und davon Proben für die Untersuchung abfüllt. Sticbfester Schlamm wird am besten durch Umschaufeln gemischt.

Die Entnahme von Einzelproben ist dann angezeigt, wenn die Zusammensetzung und Eigenschaften des Schlammes in den verschiedenen Schichten größere Unterschiede aufweisen.

Zum Versand der Schlammproben verwendet man weithalsige Glasstopfenflaschen oder Steintöpfe, die mit durch Pergamentpapier geschützten Stopfen geschlossen und tunlichst in Eis verpackt werden. Es ist zu beachten, daß die Flaschen möglichst luftfrei mit dem Schlamm gefüllt werden, um eine Oxydation zu vermeiden. Wegen der leichten Zersetzlichkeit ist die Untersuchung bald zu beginnen.

Als Konservierungsmittel kommt besonders Formalin in Betracht.

Für die Untersuchung auf Phenole, z. B. bei Faulschlamm aus Gewässern, gibt man in eine Pulverflasche zu 100 g Schlamm bei der Entnahme 5 Tabletten Natriumhydroxyd (R 19 b) und mischt gut durch. Für die Untersuchung auf Schwefelgehalt gilt das gleiche, jedoch nimmt man 200 g Schlamm und 10 Natriumhydroxydtabletten unter Bezeichnung der so vorbereiteten Proben.

<sup>1</sup> Fa. Bergmann u. Altmann, Berlin NW 6, Luisenstr.

<sup>2</sup> Fa. Otto Otto, Hildesheim.

<sup>3</sup> Siehe Fußnote 1.

### C. Entnahmeapparate.

Apparate finden Verwendung, wenn es darauf ankommt, Proben aus einer bestimmten Tiefe zu entnehmen:

1. Für die bakteriologische Untersuchung (vgl. S. 121).

2. Für die biologische Untersuchung (vgl. S. 128).

3. Für die chemische Untersuchung. Zwei Sauerstoffflaschen (s. Abb. 2, S. 22) mit Füllrohren<sup>1</sup> einerseits sowie eine Literflasche mit Füllrohr<sup>1</sup> andererseits werden in je einen beschwerten Halter geklemmt und an einem Seil in das Wasser gelassen. Soll die Wasserprobe aus bestimmter Tiefe entnommen werden, so stülpt man über das Füllrohr mit Hilfe eines Gummischlauches ein zugeschmolzenes Glasröhrchen oder eine dünnwandige Glaskappe (b) und zerdrückt diese durch ein Fallgewicht, das bei Erreichen der gewünschten Tiefe auf einen Halter (c) auftrifft (s. Abb. 3).

Um Gasverlust, z. B. bei Kohlensäure oder Luftaufnahme, bei der Sauerstoffbestimmung zu vermeiden, schaltet man eine Probeflasche mit einer zweiten größeren Flasche derartig zusammen, daß beim Untertauchen die aus der Probeflasche austretende Luft durch die zweite Flasche entweichen muß. Die zweite Flasche füllt sich dann durch die Probeflasche, so daß diese mehrmals durchgespült wird.

Auf diesem Prinzip haben u. a. *Spitta* und *Imhoff* einen großen und einen kleinen (Reise)apparat konstruiert<sup>2</sup>. Von den vielen übrigen Apparaten sei nur noch auf den von *Rauch* [I] hingewiesen.

Das Kaiser-Wilhelm-Institut in Plön benutzt einen Glasschöpfer nach *Ruttner* [II] mit der Verwendung eines Selbstauslösers nach *Ohle* [Ia] und die Reichsanstalt für Fischerei Berlin-Friedrichshagen den *Friedingerschen* Apparat.

Zur Feststellung des Gehaltes an Spurenelementen, Restmengen an Eisen und Mangan sowie Feststellung der organischen Stoffe nimmt man entweder eine Probe aus dem Rückspülwasser eines Filters, oder man montiert nach *Beger* und *Haase* [I] ein kleines Filter<sup>3</sup> in eine Druckleitung oder befestigt an einen Zapfhahn ein Filter mit Papierscheibe.

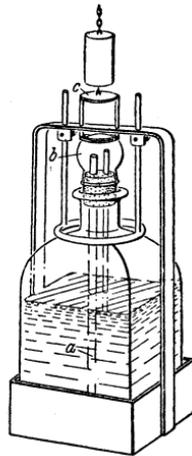


Abb. 3. Entnahmevorrichtung aus bestimmter Tiefe.

<sup>1</sup> Z. B. nach *Merkel* [I], bei dem Luft und Wasser aus verschiedenen Öffnungen aus- bzw. eintreten können (Fa. Hugo Keyl, Dresden-A, Marienstr.) oder einfach ein Korkstopfen durch den ein kurzes und ein langes Glasrohr geführt ist.

<sup>2</sup> Siehe Fußnote 1 S. 26.

<sup>3</sup> Fa. Kauhausen, Berlin-Dahlem.

Für die Entnahme von Schlammproben kommen außer dem Schlammstecher und -bohrer (s. S. 26) besonders die Apparate nach *Blunck*<sup>1</sup> und *Fries*<sup>2</sup> (III, 37] in Betracht.

### D. Entnahme von Bodenproben.

Sollen die Bodenverhältnisse in nicht zu großer Tiefe (bis zu 2 m) festgestellt werden, so verfährt man folgendermaßen: Hat man mittels Handbohrzeug die typischen Bodenprofile festgestellt, so bedient man sich für die Entnahmen kleinerer Proben des Schnecken- oder amerikanischen Tellerbohrers, der nach jedesmaligem Einbohren auf 20 cm herausgehoben und entleert wird.

Sind Bodenproben in größerer Menge erforderlich, so hebt man zur Entnahme eine viereckige Probegrube aus, deren Wände senkrecht mit einem Spaten abgestochen werden. Zunächst nimmt man die Ackerkrume bis zur unteren Grenze heraus, schüttet sie auf ein untergelegtes Laken, mischt und entnimmt nach Auslesung der Wurzelrückstände eine Probe. Ebenso verfährt man bei Entnahme des flachen und tieferen Untergrundes. Bei Wiesenböden entfernt man zuerst die Grasnarbe.

Mit dem frisch ausgestochenen Boden werden meist zwei weithalsige Flaschen von je 1 Liter gefüllt, wobei jede Probemenge mit einem Holz fest eingedrückt wird, so daß Hohlräume nach Möglichkeit vermieden werden. Die Flasche wird mit einem Glas- oder passenden Korkstopfen verschlossen.

## V. Chemische und physikalische Untersuchung des Wassers.

### A. Chemische Bestimmungsarten.

Während früher die Wasseruntersuchung fast ganz auf gravimetrischem Wege, d. h. durch gewichtsanalytische Bestimmungen erfolgte, sind diese allmählich durch maÑanalytische und kolorimetrische Methoden verdrängt worden, so daß schließlich nur noch Abdampfdruckstand, Glühverlust usw. durch Wägung festgestellt werden.

Die maÑanalytischen Bestimmungen, für die im Laboratorium elektrische Titrationsbestimmungsverfahren ausgearbeitet worden sind, müssen an Ort und Stelle in der althergebrachten Art durchgeführt werden.

Die bisherigen kolorimetrischen Verfahren waren subjektiv, d. h. sie beruhen auf dem Auge und dem Farbunterscheidungsvermögen des Analytikers. Da bei der Verwendung organischer Substanzen in der analytischen anorganischen Chemie sehr intensive Farbverbindungen erzielt werden können, haben sich die kolorimetrischen Untersuchungen durchgesetzt. Besonders die Verwendung von Photozellenapparaturen (lichtelektrischen Kolorimetern) hat sich in den Laboratorien mehr und mehr eingebürgert. Näheres s. *Lange* [II], *Kortüm* [II].

Bei der Untersuchung an Ort und Stelle ist die Verwendung derartiger Photometer meist jedoch nicht zugänglich. Hier muß man entweder Dauerstandardfarben (Näheres s. S. 30) verwenden oder zur alten Methode der Verwendung von Testlösungen (s. S. 30) zurückkehren.

<sup>1</sup> Fa. Feddeler, Essen.

<sup>2</sup> Fa. Oswald Schulze, Gladbeck/Westf.

## B. Utensilien für chemische Prüfungen.

Bei der Untersuchung an Ort und Stelle kommt es sehr darauf an, ob es sich um eine erste orientierende Geländebegehung handelt, die den Zweck haben soll, einen Überblick über die Wassergewinnungs- und Abwasserbeseitigungsverhältnisse zu erhalten.

Bei solchen Besichtigungen steht naturgemäß nicht viel Zeit zur Verfügung, um Untersuchungen auch abgekürzter Art durchzuführen, namentlich dann, wenn Vertreter verschiedener Fachrichtungen an der Besichtigung teilnehmen, z. B. Amtsarzt, Vertreter der Verwaltungen usw.

Trotzdem kann es von großem Vorteil sein, wenn einige Schnellverfahren durchgeführt werden, die teils nur qualitativ, teils annähernd quantitativ Hinweise für die weitere Begehung ergeben können.

Da sich die voraussichtlichen Aufgaben je nach dem Zweck der Besichtigungen ändern, ist es schwer anzugeben, welche Apparaturen und Reagenzien mitzunehmen sind.

Um schnell eine Wasserprobe aus einem Schachtbrunnen, Behälter, Wasserlauf usw. entnehmen zu können, empfiehlt sich die Mitnahme eines kleinen Entnahmeparas<sup>1</sup> (s. Abb. 4).

Will man nur den für einen Überblick wichtigen  $p_{\text{H}}$ -Wert (s. S. 48) feststellen, kann man sich das  $p_{\text{H}}$ -Meßgerät Ruhrverband<sup>2</sup> nach *Sierp* und *Fränsemeier* [Ia] oder einen Taschenkomparator<sup>3</sup> einstecken, in denen man auch eine Flasche mit Universalindikator mitführen kann. Für ganz oberflächliche Feststellungen, für sehr trübe Abwässer sowie für Schlamm genügt schon die Mitführung von Lyphanpapier (s. S. 47).

*Ohle* [Ie] empfiehlt eine kleine Tasche mit Utensilien<sup>4</sup> für die Feststellung des  $p_{\text{H}}$ -Wertes und des Säurebindungsvermögens (SBV) der Gewässer, s. S. 52).

Ferner genügt oft eine mehr qualitative Feststellung der im Wasser gelösten Substanzen. Man braucht dann nur einige Reagenzien<sup>5</sup> mitzunehmen. Ein Reagensglas wird mit Wasser gefüllt und nach evtl. Vorbehandlung mit Reagenz versetzt. Die Stärke der Reaktion läßt dann einen ungefähren quantitativen Rückschluß zu.

Sollen an Ort und Stelle (meist in einem Raum in der Nähe der Entnahmestelle) Untersuchungen annähernd quantitativer Art ausgeführt werden, so haben sich 2 Verfahren als praktisch erwiesen: 1. die Flaschenmethode, 2. die Reagensglasmethode.

<sup>1</sup> Er besteht aus einer kräftigen Messingbüchse, die im Deckel eine arretierbare Rolle trägt, auf welcher ein mindestens 15 m langes Kabel aufgespult ist. Mittels Halter wird an diesem Kabel eine sich selbstfüllende Probeflasche von 150 cm<sup>3</sup> Inhalt angebracht.

<sup>2</sup> Fa. W. Feddeler, Essen (s. S. 31 Fußn. 4).

<sup>3</sup> Fa. Hellige u. Co., Freiburg i. Br.

<sup>4</sup> Fa. Alexander Krebs, vorm. W. Nagel, Freiburg i. Br.

<sup>5</sup> In Tropfpipetten- oder Tropfflaschen (s. S. 31). Auch destilliertes Wasser zur Verdünnung des Untersuchungswassers ist stets mitzunehmen.



Abb. 4.  
Sterilisierbarer  
Entnahmeparas.

**Zu 1.** Es werden kleine Glasstopfenflaschen verwandt von 150 cm<sup>3</sup> Inhalt mit Ringmarke bei 100 und 50 cm<sup>3</sup> oder 75 cm<sup>3</sup>-Flaschen mit Ringmarke bei 50 cm<sup>3</sup>. Entweder werden die Flaschen bis zur Ringmarke gefüllt oder von gefüllten Flaschen Wasser ausgegossen oder abgehebert bis zur Ringmarke<sup>1</sup>. Für maßanalytische Bestimmungen kann eine kleine Bürette direkt auf eine Flasche mit der zu untersuchenden Wasserprobe gesteckt werden mit Hilfe eines eingekerbten Korkens (s. Abb. 5), oder man verwendet ein Meßrohr (DIN Denog 1000).



Abb. 5.  
Titrier-  
flasche.

Auch kolorimetrische Bestimmungen können in Flaschen (namentlich zu 75 cm<sup>3</sup> mit Ringmarke bei 50) ausgeführt werden. Zum Vergleich wird in einer zweiten Flasche aus einer Testlösung (s. S. 232 ff.) eine Lösung mit bestimmten Gehalt an gesuchtem Stoff bereitet und ebenso behandelt wie das Untersuchungswasser. Die Methode hat den Vorteil, daß keine Gestelle usw. gebraucht werden.

**Zu 2.** Sparsamer im Verbrauch an Untersuchungswasser und Reagenzien ist die Reagensglasmethode<sup>2</sup>. Es werden 2 Größen Reagensgläser gebraucht: a) für kolorimetrische Untersuchungen 16/160 mm und b) für maßanalytische Bestimmungen<sup>3</sup> 30/200 mm. Die Reagensgläser werden in ein zusammenklappbares Gestell oder in ein aufklappbares Taschenetui gesteckt<sup>4</sup>.

Bei kolorimetrischen Untersuchungen wird der Inhalt der mit Reagens versetzten Wasserprobe entweder — wie oben angegeben — mit ebenso behandelten Vergleichslösungen mit bekanntem Gehalt an gesuchtem Stoff oder mit Lösungen, deren Färbung durch andere Stoffe bewirkt wird, aber der des gesuchten Stoffes entspricht, verglichen. Derartige künstliche Dauerstandardfarblösungen sind z. B. in Ampullen im Stufenkolorimeter nach *Czerny* vorgesehen<sup>5</sup>.

Zum Farbvergleich können auch Farbscheiben mit künstlich gefärbten Gläsern, die den Farbtönen des gesuchten Stoffes entsprechen, benutzt werden, z. B. mit Hellige-Neo-Komparator<sup>6</sup>. Die Mitnahme der Farbscheiben richtet sich nach den auszuführenden Untersuchungen.

Das mit Reagenzien versetzte Wasser wird in Küvetten von 40, 26 oder 13 mm gegossen.

Es kommen besonders solche Feststellungen in Betracht, bei denen nicht gekocht zu werden braucht, z. B. Bestimmung des  $p_{\text{H}}$ -Wertes, von Ammoniak, Nitrit, Nitrat, Eisen, Sauerstoff, Chlorid, Schwefelwasserstoff, evtl. Kieselsäure, Phosphat, Kupfer.

Eine gewisse Schwierigkeit bietet immer der Transport von Reagenzien.

<sup>1</sup> S. z. B. bei Bestimmung der freien Kohlensäure S. 58.

<sup>2</sup> Je weniger Untersuchungswasser genommen wird, desto größer werden die Fehlerquellen (s. unter C, S. 32). Das Verfahren bedarf daher sehr sorgfältiger Ausführung, was an Ort und Stelle nicht immer möglich ist.

<sup>3</sup> Auf die Gläser kann (ähnlich wie bei Abb. 5), ein Korken mit einer Bürette gesteckt werden. Das Reagensglas ist so groß, daß der Inhalt während des Titrierens gut umgeschwenkt werden kann.

<sup>4</sup> Z. B. von der Fa. Hugo Keyl, Dresden.

<sup>5</sup> Die Apparatur wird zur Ausführung der in der Fischerei gebräuchlichen Schnellmethoden nach *Czerny* [II] benutzt (Fa. Bergmann u. Altmann, Berlin NW 7, Luisenstr.).

<sup>6</sup> Spezielle Angaben finden sich bei den einzelnen nachstehenden Kapiteln. Die Farbscheiben nehmen verhältnismäßig wenig Platz ein. S. FuBn. 3 S. 29

*Schreiber* und *Klut* hatten seinerzeit die Verwendung von Reagenzien in Tabletten und Ampullen empfohlen, die von der Fa. E. Merck, Darmstadt, hergestellt wurden.

Ein allgemeiner Gebrauch ist jedoch nicht eingetreten. Es lag dies wohl daran, daß die Tabletten erst mit einem Glasstab zerdrückt werden mußten und es dann trotzdem noch ziemlich lange dauerte, bis eine Lösung erzielt wurde. Bei sehr hoher und tiefer Außentemperatur bietet aber die Verwendung von Tabletten trotzdem Vorteile.

Das im Laboratorium gebräuchliche Arbeiten mit Pipetten ist an Ort und Stelle nicht empfehlenswert.

Zweckmäßig ist die weitestgehende Verwendung von Pipettenflaschen (DIN Denog 1000) sowie von Tropf- oder besser *Tropfpipettenflaschen*<sup>1</sup> mit vorher bestimmter, auf der Flasche vermerkter Tropfgröße<sup>2</sup>, so daß eine Umrechnung in verbrauchte cm<sup>3</sup> erfolgen kann. Zur Verringerung der Tropfenzahl nehme man möglichst konzentrierte Lösungen. Für größere Reagenzmengen wird ein etwa 25-cm<sup>3</sup>-Meßzylinder<sup>3</sup> mitgenommen.

In einem feststehenden Holzblock werden Pipettenflaschen von etwa 25 cm<sup>3</sup> Inhalt mit den Reagenzien eingeklemmt. Ein Durchsichtigkeitszylinder (s. S. 40) dient zur ungefähren Feststellung einer Trübung oder Färbung. Für maßanalytische Bestimmungen wird eine 5 oder 10 cm-Bürette (s. Abb. 5, S. 30) mitgenommen.

Ferner sind die Mitführung einer geologischen Karte der betreffenden Gegend sowie Licht und Spiegel, um gegebenenfalls in einen Brunnen oder eine Quellstube hineinleuchten zu können, erforderlich.

Außerdem müssen ein zusammenklappbares Reagensgläsergestell, Trichter, Filter, Spiritusflamme, destilliertes Wasser usw. mitgeführt werden.

Für *spezielle Untersuchungen* kommt eine Apparatur zur Bestimmung der Leitfähigkeit und evtl. ein Sauerstofflot nach *Tödt* [I] in Frage sowie ein hydrometrischer Flügel zur Bestimmung der Strömungsgeschwindigkeit, ein Schöpftthermometer, ein Reismikroskop.

Über die weiter mitzuführenden Utensilien zur Probeentnahme, für die biologischen und bakteriologischen Untersuchungen s. S. 121 und 123.

Zweckmäßig werden 1—2 Reisekoffer, die nicht zu schwer werden dürfen, mit Fächern oder herausnehmbaren Einsätzen eingerichtet, in die für die voraussichtlich an Ort und Stelle auszuführenden Untersuchungen benötigten Utensilien und Reagenzien eingepackt oder in Haltern festgesteckt werden<sup>4</sup>.

Außerdem müssen für die Wasserproben, die im Laboratorium weitergehend oder genauer untersucht werden sollen, Transportkästen mit den nötigen Flaschen usw. zur Verfügung stehen.

<sup>1</sup> Z. B. nach *Schütz* (Fa. Bartsch, Quilitz u. Co., Berlin NW 40).

<sup>2</sup> Man füllt eine kleine Bürette bis auf 1 cm<sup>3</sup> mit der betreffenden Lösung und sieht, wieviel Tropfen aus der Tropfpipettenflasche nötig sind, um den Stand in der Bürette um 1 cm<sup>3</sup> zu heben.

<sup>3</sup> Der stets mit Wasser gut ausgespült und mit destilliertem Wasser nachgespült werden muß.

<sup>4</sup> Gute Dienste leisten oft die Wasseruntersuchungsgeräte nach *Ammer* (Fa. W. Feddeler, Essen).

### C. Fehlerquellen bei der chemischen Untersuchung.

Die meisten chemischen Reaktionen vollziehen sich nicht 100proz. Der Grad der Umsetzung hängt von allerlei Umständen ab, z. B. Temperatur, Licht, Gegenwart anderer Stoffe, die entweder an der Reaktion mit teilnehmen, sie verhindern oder beschleunigen können. Manche Reaktionen sind umkehrbar. Es müssen daher die Faktoren berücksichtigt werden, die das Reagieren der Stoffe nach der beabsichtigten Richtung fördern.

Auch für die Untersuchung an Ort und Stelle ist die Kenntnis der störenden Stoffe, die sich einer Bestimmung hinderlich in den Weg stellen können, unbedingt notwendig.

Gerade in dieser Hinsicht werden von einem nicht in die Materie eingedrungenen Untersucher sehr viele Fehler gemacht.

In den nachfolgenden Kapiteln sollen daher die Fehlerquellen, die auftreten können, soweit wie möglich mitberücksichtigt werden.

Bei einem Grundwasser können Störungen in den Bestimmungen durch hohe Härte und einen Eisen- oder Mangangehalt auftreten. Häufig kann das Ausfallen der Härtebildner und des Eisens durch Zugabe von Seignettesalz R 59 verhindert werden. Die Entfernung des Eisens geschieht u. a. durch Schütteln mit Zinkoxyd (des Mangans mit Magnesiumoxyd) und Filtration.

Oberflächen-(Vorfluter-)wasser hat oft einen hohen Gehalt an organischen Stoffen, die meist empfindliche Störungen bei den Bestimmungen der einzelnen Stoffe verursachen.

Zweckmäßig wird zunächst von jedem Wasser die orientierende Prüfung auf Kaliumpermanganatverbrauch ausgeführt (s. S. 71).

Bei einem voraussichtlichen Kaliumpermanganatverbrauch von über 25 mg/l gibt man in einer Glasstopfenflasche zu 200 cm<sup>3</sup> 10 cm<sup>3</sup> 1/1n-Natronlauge R 9a und nach Vermischung 10 cm<sup>3</sup> 12proz. Aluminiumsulfatlösung R 57, schüttelt um und läßt absetzen. Das Absetzen geht sehr schnell. In einen Trichter gibt man einen gut ausgewaschenen Wattebausch<sup>1</sup> und filtriert. Der erste kleine Anteil des Filtrats wird verworfen. Sollte das erste Filtrat etwas trübe durchlaufen, so wird es nochmals auf das Filter gegeben. In dem klaren Filtrat werden z. B. Stickstoffverbindungen, Ammoniak, Nitrit, Nitrat und Chlorid bestimmt. Durch die Zugabe der Reagenzien wird das Volumen der Wasserprobe um  $\frac{1}{10}$  vermehrt. Vor Abgabe des Untersuchungsbefundes ist daher  $\frac{1}{10}$  des ermittelten Wertes zuzuzählen.

Abwässer, namentlich industrieller Art, enthalten naturgemäß reichlich Fremdstoffe teils organischer, teils anorganischer Natur.

Auch nach der obenangegebenen Behandlung ist die Bestimmung an Ort und Stelle nur bei wenigen Bestandteilen möglich. Nach geeigneter Konservierung (s. S. 23) wird die oft zeitraubende Untersuchung erst im Laboratorium auszuführen sein.

Noch mehr gilt dies für die *Schlamm*analyse. Man wird sich an Ort und Stelle mit der Beaugenscheinigung (makroskopischen Untersuchung), der ungefähren  $p_{\text{H}}$ -Feststellung usw. begnügen, evtl. kann eine mikroskopische Untersuchung sich als notwendig erweisen (Näheres s. S. 26).

Bei den Untersuchungen des *Kesselwassers* werden Störungen besonders durch die durch das Eindampfen entstandene hohe Konzentration hervor-

<sup>1</sup> Namentlich bei längerer Aufbewahrung enthält die Watte häufig Ammoniumverbindungen.

gerufen. Die Untersuchungsverfahren müssen aber geringe Mengen, z. B. Sauerstoff, Härte usw., noch einwandfrei bestimmen lassen, als dies in der Trinkwasseruntersuchung üblich ist. Diese Untersuchungen müssen häufig an Ort und Stelle einwandfrei ausgeführt werden können.

Auch für die *Mineralwasseruntersuchungen* sind häufig Bestimmungen an Ort und Stelle vor allem dann notwendig, wenn Stoffe festgestellt werden sollen, die sich bis zum Eintreffen ins Laboratorium umsetzen oder verändern können.

Bei Mineralwasser werden Störungen in der Untersuchung u. a. auf den hohen Salzgehalt zurückzuführen sein. Daneben können aber auch andere, sonst nur selten vorkommende Stoffe, die im Mineralwasser in Spuren oder in geringen Mengen enthalten sein können, störende Wirkungen haben.

## D. Darstellung der chemischen Untersuchungsergebnisse.

Es gibt 3 Arten der Angabe von Untersuchungsergebnissen: 1. als Oxyde, 2. als Ionen und 3. als Elemente.

Zu 1. Die Angabe als Oxyde, d. h. als Säureanhydride und Basenanhydride war früher in der Wasseruntersuchung allgemein üblich und ist es noch besonders im Kesselhausbetrieb.

Sie erfolgt aus rein praktischen Gründen, zumal als deutscher Härtegrad Kalziumoxyd und das auf Kalziumoxyd umgerechnete Magnesiumoxyd als Milligramm in 100000 Teilen (s. S. 103) festgelegt ist.

Man braucht somit nur den Gehalt an Kalziumoxyd bzw. den entsprechenden Gehalt an Magnesiumoxyd ( $MgO \cdot 1,4$ ) in mg/l durch 10 zu dividieren (s. S. 103), um auf deutsche Härtegrade zu kommen.

Berechnet man alle übrigen Werte ebenfalls auf Kalziumoxyd<sup>1</sup>, so erhält man eine Analyse aus Härtegraden, die, weil sie auf einer Grundzahl beruht, eine Übersicht von untereinander vergleichbaren Mengenverhältnissen der Bestandteile eines Wassers ermöglicht.

Zu 2. Bei Eisen (s. auch zu 3) und Mangan hat sich die Angabe als Kation (Eisen- und Manganion) fast vollkommen durchgesetzt. Die Angabe der Ergebnisse in Ionenform findet man besonders bei Mineralwasser und Meerwasser, sowie bei Trink- und Brauchwasser. Bei letzterem werden aber oft aus den zu 1 angeführten praktischen Gesichtspunkten heraus die Werte für Kalzium und Magnesium als Oxyde und statt Bikarbonat-Ion gebundene Kohlensäure oder Bikarbonatkohlensäure angegeben.

Die Angabe der Analysen in Ionenform ist in den Einheitsverfahren [III, 26] und in der Wasserstatistik [III, 35] durchgeführt worden.

Die Umrechnungswerte aus der Oxydform in die Ionenform und umgekehrt sind aus der Tabelle 1 auf S. 105, 106 zu ersehen.

Statt der Umrechnung auf Härtegrade kommt man auch zu vergleichenden Werten, wenn man die Ergebnisse statt in mg/l in Milligrammäquivalenten mit dem abgekürzten Zeichen mval/l angibt. In der Tabelle 2, S. 244, sind die wichtigsten Grammäquivalente zusammengestellt. Die Millivalwerte kann man bei der maßanalytischen Bestimmung direkt erlangen.

Verwendet man z. B. 100 cm<sup>3</sup> Wasser und titriert mit  $\frac{1}{10}n$ -Lösung oder 20 cm<sup>3</sup> Wasser mit  $\frac{1}{50}n$ -Lösung<sup>2</sup>, so sind die Kubikzentimeter verbrauchter Maßlösung gleich mval/l. Man erhält somit folgende Beziehung:

<sup>1</sup> Durch Division der Werte in mg/l mit dem Äquivalentgewicht und Multiplikation mit 2,8, z. B.  $17,1 \text{ mg/l SO}_4 = \frac{17,1 \cdot 2,8}{48} = 1^\circ \text{ d.}$

<sup>2</sup> Die Konzentration der Flüssigkeiten beim Titrieren ist in beiden Fällen die gleiche.

$\text{mval/l} = \text{cm}^3 \frac{1}{1} \text{n-Lösung für 1 l Untersuchungswasser.}$   
 $\text{mg/l} = \text{mval/l} \cdot \text{Grammäquivalent des betr. Stoffes.}$

Da ein deutscher Härtegrad ( $^{\circ}\text{d}$ ) gleich 10 mg/l Kalziumoxyd ( $\text{CaO}$ ) ist und 1 mval/l  $\times 28$  gleich 28 mg/l, also  $2,8^{\circ}\text{d}$ , ist, entspricht weiter:

$$^{\circ}\text{d} = \text{mval/l} \cdot 2,8 \quad \text{oder} \quad 1 \text{ mval} = 0,357^{\circ}\text{d}.$$

**Zu 3.** An organischen Stoffen reiche Oberflächenwässer und Abwässer enthalten Stoffe, z. B. Fe, As usw., häufig in kolloider Form, im entionisierten Zustand (oft organisch gebunden). Auch sind häufig Stickstoff, Schwefel, Phosphor und Kohlenstoff in organischer Bindung enthalten. Es hat sich daher bei diesen Wässern die Angabe als N, S und P eingebürgert, z. B. Gesamt-N, Ammoniak-N, Nitrat-N, Organ-N, Gesamt-S, Sulfat-S, Organ-S, Gesamt-P, Phosphat-P. Organ-P.

*Angabe in Zahlenwerten.* Um keine übergroße Genauigkeit vorzutauschen, sind namentlich die an Ort und Stelle gefundenen Untersuchungsergebnisse bei Werten über 1 mg grundsätzlich in ganzen mg/l anzugeben.

Nur z. B. bei den Werten für Eisen und Mangan, bei der Härte in  $^{\circ}\text{d}$  sowie beim  $p_{\text{H}}$ -Wert usw. ist die Angabe einer Dezimalstelle zweckmäßig.

Bei allen Werten unter 1 mg/l ist stets die Angabe einer Dezimalstelle. (nur bei Substanzen, die trotz ihrer geringen Menge von großer Wichtigkeit sind, z. B. Eisen, Mangan, Blei, Kupfer usw. zwei Dezimalstellen), und bei solchen unter 0,1 mg/l stets von zwei Dezimalstellen erforderlich.

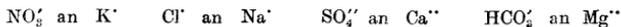
In der Wasserstatistik [III, 35] ist in diesem Sinne verfahren worden.

*Angabe in Salzen.* Die früher übliche, wissenschaftlich nicht vertretbare Berechnung der Analysendaten auf Salze richtete sich nach dem Zusammen-treten der einzelnen Komponenten zu auskristallisierenden Salzen während des Abdampfens. Es scheiden sich der Reihenfolge nach aus: Kalziumkarbonat, Magnesiumkarbonat, Kalziumsulfat, Magnesiumsulfat, Natriumchlorid, Magnesiumchlorid und evtl. Magnesiumnitrat. Reichen Karbonationen und Sulfationen nicht zur völligen Fällung des Kalziumions aus, dann wird der Eindampfrückstand überdies noch Kalziumchlorid und Kalziumnitrat enthalten.

Beim Abdampfen mehrerer ursprünglich verschiedener Wässer bleibt doch die gleiche Reihenfolge des Auskristallisierens erhalten. Nach dem Vorschlag von *Bunsen* oder *Fresenius* stützte man sich bei der Salzzusammenstellung auf die Löslichkeitsverhältnisse und vereinigte die stärkste Säure mit der stärksten Base usw.

Da jede Salztabelle unbedingt Willkürlichkeiten enthalten muß, so kommen zu ihrer Aufstellung namentlich Zweckmäßigkeitsgründe in Betracht. Nach den Vorschlägen des Deutschen Bäderbuches ist  $\text{J}'$ ,  $\text{F}'$  und  $\text{HS}'$  auf Natriumsalz zu berechnen, Ammonium stets als Chlorid. Wenn  $\text{Fe}^{++}$  vorkommt, wird es als Sulfat  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  in Rechnung gestellt. Ist  $\text{Al}^{+++}$  zugegen, so wird es zunächst als Phosphat gebunden gedacht, und zwar je nach Maßgabe des vorhandenen Phosphations —  $\text{HPO}_4'$  oder  $\text{H}_2\text{PO}_4'$  — als  $\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3$  oder als  $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ . Reichen die Phosphationen hierzu nicht aus, so wird der Rest des  $\text{Al}^{+++}$  als Sulfat  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  verrechnet. Bleiben jedoch noch Phosphationen übrig bzw. ist  $\text{Al}^{+++}$  gar nicht vorhanden, so wird der Rest (bzw. die ganze Menge), ebenso wie die Arsenationen, an  $\text{Ca}^{++}$  gebunden zu  $\text{CaHPO}_4$  bzw.  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  und  $\text{CaHAsO}_4$  bzw.  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2$ .

Nachdem man alle diese Berechnungen, soweit sie im gegebenen Falle in Betracht kommen, im voraus erledigt hat, kombiniert man die noch nicht verorgten Ionen bzw. die noch verfügbaren Reste der teilweise vergebenen nach folgender einheitlicher Reihenfolge zu Salzen:



Bei Gegenwart von Karbonat- und Hydroxyllion sind außerhalb dieser Reihenfolge  $\text{Fe}^{++}$  und  $\text{Mn}^{++}$  sowie sonstige Schwermetallionen im voraus an  $\text{HCO}_3^-$  zu binden.

m-Kieselsäure und gelöste Gase werden unverändert aus der Ionentafel in die Salztafel übertragen. Die Salztafel ist so zu ordnen, daß alle Salze des gleichen Kations aufeinanderfolgen.

Nach dieser Berechnungsart wird Magnesiumsulfat nur dann gefunden, wenn besonders viele Mg-Ionen neben  $\text{SO}_4^-$ -Ionen vorhanden sind und  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  in größeren Mengen nur dann, wenn der Gehalt an  $\text{HCO}_3^-$ -Ionen den Mg-Ionengehalt wesentlich übersteigt.

Zu beachten ist, daß die Löslichkeit z. B. von Kalziumkarbonat und Kalziumsulfat durch andere Ionen sehr erhöht wird. Es kann also unter Umständen mehr Kalziumsulfat gelöst im Wasser enthalten sein, als der Löslichkeit im reinen Wasser entspricht.

## E. Physikalische und chemische Untersuchung<sup>1</sup>.

### 1. Temperatur<sup>1</sup>.

Benötigte Utensilien. a) Ein Thermometer aus Jenaer Normalglas, b) ein Schöpftthermometer<sup>2</sup>, c) ein Durchflußthermometer nach *Thumm*<sup>3</sup>, d) ein Kippthermometer<sup>2</sup>, e) ein Kippthermometer mit abgeändertem Metallrahmen<sup>4</sup> (Modell des hydrobiologischen Kaiser-Wilhelm-Institutes in Plön), f) ein Maximum-Minimum-Thermometer, g) ein Platinwiderstandsthermometer<sup>5</sup> (für ständige Messung und Registrierung) und h) ein Normalthermometer.

Alle, in  $1/10^\circ$  eingeteilten Thermometer (für die meisten Fälle genügt ein Meßbereich von  $-2$  bis  $+30^\circ$ ), sollen vor dem Gebrauch auf ihre Genauigkeit geprüft werden. Man prüft entweder mit einem Normalthermometer (h) oder durch Kontrolle des Nullpunktes (in einem Eimer mit schmelzendem Eis oder Schnee ohne Salzzugabe soll das Thermometer genau  $0^\circ$  anzeigen).

*Messung.* Außer der Wassertemperatur ist stets die Lufttemperatur mit einem Trockenthermometer im Schatten zu ermitteln.

Fehlerhaft ist es, wenn die Temperatur außerhalb des fließenden Wassers abgelesen wird, da hierdurch, besonders bei windigem Wetter, die Bestimmung ungenau wird. Steht kein Spezialthermometer (b—g) zur Verfügung, so füllt man zunächst eine mindestens 1 Liter fassende Flasche und taucht diese, in der sich das Thermometer befindet, unter die Oberfläche ein. Nach einiger Zeit zieht man die Flasche wieder heraus und liest sofort die Temperatur ab. Bei Leitungswässern hält man das Thermometer in das fließende Wasser und beobachtet so lange, bis eine Veränderung der Temperatur nicht mehr stattfindet.

Für die Durchführung von Wassertemperaturmessungen für gewässerkundige Zwecke wird nach der Landesanstalt für Gewässer-

<sup>1</sup> S. auch Mineralw.: *R. Fresenius* [I], Trinkw.: *Olszewski* [I d. u. g], Kessel- (speise)w.: [III, 32] u. *Simonsen* [I], Abw.: [III, 37].

<sup>2</sup> Fa. Richter u. Wiese, Berlin N 4.

<sup>3</sup> S. Fußnote 1 S. 26.

<sup>4</sup> Fa. Schweder, Kiel.

<sup>5</sup> Fa. Siemens u. Halske, Siemensstadt und Fa. Hartmann u. Braun, Frankfurt a. M.-West.

kunde ein Schöpfthermometer benutzt, an dem ein Bleigewicht angebracht ist.

Es wird mindestens 3 Minuten unter Wasser gehalten und ist mehrmals ruckartig auf und ab zu bewegen, damit das zu Beginn der Messung in das Schöpfgefäß eingedrungene Wasser teilweise durch neues Wasser ersetzt werden kann.

Die Temperaturmeßstelle soll möglichst mit einer Pegelstelle zusammenfallen. Sie soll nicht dicht unterhalb von Einmündungen anderer Wässer oder Abwässer liegen. Es ist stets an der gleichen Stelle und zur gleichen Uhrzeit zu messen, und zwar in stark strömendem, tiefem Wasser in 0,5 m Tiefe (wenn möglich von einer Brücke oder einem Boot aus), im Winter an einer Stelle, wo der Fluß infolge heftiger Strömung offen geblieben ist oder in Löchern über strömendem Wasser.

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

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

Sollen Messungen aus einer bestimmten Tiefe (z. B. See oder Meer) ausgeführt werden, so werden Kippthermometer<sup>1</sup>, die durch ein Fallgewicht ausgelöst werden, verwendet.

Will man einen Überblick über auftretende Temperaturen erhalten, so ist der Einbau eines registrierenden Widerstandsthermometers erforderlich.

Vor allem kommt ein Einbau in Betracht zur Messung der Luft (durchlöcherter Blechkasten im Schatten), des Bodens (ölgefüllte Kapseln in verschiedenen Tiefen), bei Schöpfbrunnen, Rohrleitungsanlagen, Schwimmbädern usw.

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

*Beispiel.* Wassertemperatur  $9,2^{\circ}$ , Lufttemperatur  $16,4^{\circ}$ .

## 2. Geruch und Geschmack.

Da bei den Angaben für den Geruch und den Geschmack eine gewisse Normierung notwendig ist, halte man sich an die Festlegungen der Einheitsverfahren [III, 26].

Man füllt eine Flasche etwa bis zur Hälfte mit dem Untersuchungswasser, schüttelt sie bei geschlossenem Stopfen mehrmals kräftig um und prüft nach Öffnung den Geruch.

Die Geruchswahrnehmung wird deutlicher in der Wärme. Im Zweifelsfalle erwärmt man daher etwa 100 cm<sup>3</sup> Wasser über Spiritusflämmchen in einem mit einem Uhrglase bedeckten Erlenmeyerkolben auf 40–60° und prüft nach Umschwenken und Entfernung des Uhrglases nochmals den Geruch.

Wird Schwefelwasserstoff (s. S. 76) vermutet, so legt man vor dem Erwärmen angefeuchtetes Bleiacetatpapier R 52 auf die Unterseite des Uhrglases. Ist die Menge des Schwefelwasserstoffs so gering, daß eine Bräunung des Bleiacetatpapiers ausbleibt, so deutet das Verschwinden des wahrgenommenen Geruchs nach Zufügung von etwas festem Kadmiumazetat auf Schwefelwasserstoff hin (s. S. 76).

<sup>1</sup> S. auch S. 35.

*Angabe des Befundes.* Nach der Stärke der Wahrnehmung: ohne Besonderheit, schwach, stark.

2. Nach der Art der Wahrnehmung:

a) nach chemischen Stoffen: z. B. nach Phenol und Teerstoffen, nach Chlor, nach Chlorphenol, nach Schwefelwasserstoff und anderen flüchtigen Schwefelverbindungen, nach schwefliger Säure, nach Ammoniak, Aminen u. a., nach Fettsäuren, nach Seifen, nach Mineralölen;

b) allgemeiner Art, z. B.: aromatisch, erdig, torfig, fischig, dumpfig-modrig, widerlich, faulig, urinös, kohlarzig, fäkalartig, jauchig.

Die *Geschmacksprüfung* darf nur vorgenommen werden, wenn Infektionsgefahr ausgeschlossen ist.

Die Prüfung wird in der Regel bei einer Wassertemperatur von 8 bis 12° ausgeführt.

Bei Erwärmung auf 30°, die über einem Spiritusflämmchen erfolgen kann, tritt jedoch der Geschmack deutlicher hervor.

Da die genannten Geruchsempfindungen auch den Geschmack beeinflussen, ist die Geschmacksprüfung stets nach der Geruchsprüfung vorzunehmen (s. auch S. 36).

*Angabe des Befundes.* 1. Nach der Stärke der Wahrnehmung: ohne Besonderheit, schwach, stark; 2. nach der Art der Wahrnehmung: Außer den den Geschmack beeinflussenden Geruchsempfindungen kommen als besondere Geschmacksempfindungen in Betracht: fade, salzig, säuerlich, laugig, bitterlich, süßlich.

### 3. Färbung.

Die Farbe des Wassers kann von gelösten, kolloiden (s. S. 42) oder schwebenden Stoffen (s. S. 41) sowie von Lebewesen herrühren. Die Ausführung der Bestimmung deckt sich in mancher Beziehung mit der der Trübung. Für Trink- und Oberflächenwässer kommen hauptsächlich die gelbbraunen und die gelbgrünlichen bis braungrünlichen Farbtöne in Betracht.

Bei getrübten Wässern ist die Färbung im filtrierten<sup>1</sup> und unfiltrierten Zustand anzugeben. Man kann auch nach genügendem Absetzenlassen die Prüfung vornehmen, doch ist zu beachten, daß bei längerem Stehen Farbänderungen eintreten können.

a) Orientierende Prüfung.

**α) Bestimmung mit der Sichtscheibe.** Näheres siehe bei Trübung unter aα).

Während bei der Bestimmung der Trübung die Sichtscheibe so weit versenkt wird, bis sie eben nicht mehr sichtbar ist, muß sie bei der Abschätzung der Farbtonung der über der Sichtscheibe stehenden Wasserschicht noch sichtbar bleiben. Über die Angabe der Farbtonungen s. unter β).

<sup>1</sup> Durch das Kolloide durchlassende Filter Nr. 598 der Fa. Schleicher u. Schüll, Düren, oder Kreppfilterpapier Nr. 86 der Fa. Max Dreverhoff, Dresden-N 23.

**β) Bestimmung mit Hilfe der Schöpfprobe.** Während man bei der Feststellung der Trübung eine teilweise Dunkelfeldbeleuchtung sich schaffen muß (vgl. unter Trübung  $\alpha$   $\beta$ ), erfolgt die Feststellung der Färbung gegen eine weiße Unterlage.

Nach den Einheitsverfahren empfiehlt sich die Angabe folgender Tönungen: gelblich<sup>1</sup>, gelblichgrün, grünlich, gelblichbraun, bräunlich, rötlichgelb, rötlich usw. oder farblos.

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

Beispiel. Bei klarem Wasser: hellbräunlichgelb; bei trübem Wasser: Abwasser unfiltriert, dunkelgrüngelblich, Abwasser filtriert, hellgelblichbraun.

**b) Bestimmung in Durchsichtigkeitsgläsern.**

**α) Mit Platinlösung.** Erforderlich: 2 Glaszylinder von 2,5 cm Lichtweite oder 3 Reagenzgläser 16/160 mm und Platinkobaltlösung *R. 35* in Tropfpipettenflasche (20 Tropfen = 1 cm<sup>3</sup>).

Ausführung. 100 cm<sup>3</sup> Untersuchungswasser gibt man in einen Zylinder und in den anderen die gleiche Menge destilliertes Wasser. Bei geringer Trübung (s. S. 40) gibt man diesem soviel Kieselgurlösung *R. 27* hinzu, bis die gleiche Trübung erreicht ist. (Bei stärkerer Trübung muß das Untersuchungswasser filtriert werden; s. unter  $\alpha$   $\beta$ . Bei starker Färbung wird mit destilliertem Wasser verdünnt.) Dann wird tropfenweise soviel *R. 35* zugegeben, bis die gleiche Färbung erreicht ist. Aus der Anzahl der Tropfen (von bekannter Größe) wird der Farbgrad nach dem Platingehalt des *R. 35* (1 cm<sup>3</sup> = 2 mg Platin) für 100 cm<sup>3</sup> bzw. 1 Liter Wasser errechnet.

Beispiel. [15 Tropfen = 1,5 mg Pt] Farbgrad: 15 (mg/l Platin). Bei Verwendung von Reagenzgläsern und 20 cm<sup>3</sup> Wasser verfährt man wie folgt angegeben.

Beispiel. [3 Tropfen für 20 cm<sup>3</sup> Wasser = 15 Tropfen für 100 cm<sup>3</sup> = 1,5 mg Pt] Farbgrad: (15 mg/l Platin).

**β) Mit Platinvergleichsgläsern.** Steht ein Komparator (s. Fußnote 6 S. 20) mit Neßler-Rohransatz zur Verfügung, so kann man die Farbscheibe 3110/a für die Farbgrade 5—40 oder die Farbscheibe 3110/b für die Farbgrade 40—150 verwenden. Muß wegen Trübung vorher filtriert werden, so ist dies im Untersuchungsbefund anzugeben.

**γ) Bestimmung der Wasserfarbe mit Methylorange.** *Ohle* [Ib] gibt die Wasserfarbe mit Methylorange ( $\frac{1}{100}$  mg/l als Einheit) an, da hierdurch die Humusfrabe von Seenwasser am besten getroffen wird.

Erforderlich. 3 Reagenzgläser 16/160 mm oder 100 cm<sup>3</sup> Durchsichtigkeitszylinder (b  $\alpha$ ), Methylorange (20 mg/l). *R. 42* in Tropfpipettenflasche (20 Tropfen = 0,01 mg Methylorange).

Ausführung. Im Reagenzglas *a* werden 20 cm<sup>3</sup> der Wasserprobe, in *b + c* 20 cm<sup>3</sup> dest. Wasser gefüllt. Ist das Wasser gefärbt, so werden zu *b* so viele Tropfen *R. 42* gegeben, bis Farbgleichheit

<sup>1</sup> Nach *Klut* verbraucht ein natürliches Oberflächenwasser, das in einer 1,5-Liter-Flasche einen gelblichen Farbton zeigt, nicht viel weniger als 14 mg Kaliumpermanganat für 1 Liter zur Oxydation der organischen Stoffe (s. auch S. 71).

erreicht wird. Glas c dient zur Vergleichsunterstützung bei sehr geringen Farbtonungen. (Die Durchsicht erfolgt von oben gegen einen weißen Untergrund.) Ist die Wasserprobe trübe, so werden erst solange Tropfen der Trübungslösung *R. 27* zugefügt, bis ungefähr die gleiche Trübung (s. unter b,  $\beta$ , S. 40) erzielt wird und erst dann die Färbung durch tropfenweise Zugabe von *R. 42* bestimmt. Aus der Tropfenzahl errechnet man den Gehalt an Methylorange.

Beispiel. Es wurden 6 Tropfen für 20 cm<sup>3</sup> oder 30 Tropfen = 1,5 cm<sup>3</sup> Lösung = 0,03 mg/l Methylorange für 100 cm<sup>3</sup> oder 0,3 mg/l verbraucht; also Wasserfarbe = 30. ( $\times 2$  = ungefähre Farbgrad in mg/l Pt.)

#### c) Bestimmung mit Apparaturen.

Als solche sind zu nennen: Kolorimeter, Stufenphotometer oder photoelektrische Geräte.

Zur Erreichung genauer Werte ist bei getrübbten Wässern eine Filtration oder Vorschaltung einer gleichen Trübung oder eines Grauglases erforderlich.

### 4. Trübung.

Die Trübung des Wassers wird durch Schwebestoffe (Ton, Schlack, fein verteilte organische Substanz, Mikroorganismen usw.) hervorgerufen. Sehr viele kolloidal gelöste Stoffe geben keine klare Lösung. Eine Opaleszenz und Trübung ohne Schwebestoffe ist daher häufig ein Anzeichen für eine kolloidale Lösung (s. unter Kolloide S. 42). Die Bestimmung der suspendierten Stoffe gibt neben der Ermittlung des Trübungs- und Farbgrades einen Anhalt über die Trüb- und Farbstoffe, soweit sie nicht in gelöster oder kolloider Form im Wasser enthalten sind.

#### a) Orientierende Prüfung.

$\alpha$ ) Bestimmung mit der Sichtscheibe. Erforderlich: Eine quadratische Porzellanscheibe von etwa 20 cm Kantenlänge<sup>1</sup> mit einer daran befindlichen Meßkette.

Ausführung. Man läßt die Scheibe mit Meßkette an einer Stelle ohne unmittelbare Sonnenbestrahlung in das Wasser ein, bis die Scheibe verschwindet. 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 für diese Untersuchung mit einem Wassergucker<sup>1</sup> ausgerüstet ist.

Um hier einige Werte zu nennen, sei bemerkt, daß die Scheibe bei stärkerer Trübung des Wassers bei etwa 25—50 cm Tiefe verschwindet, in klaren Gewässern dagegen erst bei einigen Metern unter der Wasseroberfläche. Die Farbe des Wassers spielt hierbei im allgemeinen eine untergeordnete Rolle. Von Wichtigkeit dagegen sind die Witterungsverhältnisse (Sonnenlicht, Sonnenstand, Bewölkung, Regen usw.).

Beispiel. Trübung entsprechend 130 cm Sichttiefe bei Anwendung der Sichtscheibe.

$\beta$ ) Bestimmung mit Hilfe der Schöpfprobe. Zur Bestimmung der Klarheit hält man die in einer 1—1 $\frac{1}{2}$  l-Flasche frisch geschöpfte Probe gegen das Licht. Durch Vorhalten einiger Finger gegen das Licht kann man auch eine teilweise Dunkelfeldbeleuchtung schaffen

<sup>1</sup> Fußnote 1, S. 26.

und auf diese Weise eine feinere Untersuchung der ungelösten Bestandteile ermöglichen.

Bei Zuhilfenahme einer Lupe für diese Zwecke empfiehlt sich eine 10 bis 15fache Vergrößerung. Sind deutlich Schwebeteile zu erkennen, die sich allmählich absetzen, so ist eine Bestimmung der suspendierten Stoffe angebracht.

Man wählt folgende Bezeichnungen: blank, klar, schwach opalisierend, opalisierend, schwach trübe, trübe und stark trübe.

#### b) Bestimmung mit Durchsichtigkeitsgläsern.

##### α) Mit genommener Schriftprobe (DIN 3,5).

Erforderlich. 30—40 cm hohe und 2,5 cm weite farblose Glaszylinder, mit planparallelen Glasböden und  $\text{cm}^3$ -Einteilung.

Ausführung. Nach dem Einheitsverfahren [III, 26] gießt man in einen Glaszylinder so viel der gut durchgemischten Wasserprobe, bis die genommene Schrift für das Auge des Beobachters verschwindet.

Beispiel. Trübung entsprechend 24 cm Sichttiefe bei Anwendung eines Durchsichtigkeitszylinders und einer genommener Schriftprobe (DIN Nr. 3,5).

β) Mit einer Trübungslösung. Erforderlich: wie unter b, α S. 38 angegeben, außerdem Kieselgurstandardlösung ( $1 \text{ cm}^3 = 2 \text{ mg}$  Kieselgur) R. 27 in Tropfpipettenflasche (20 Tropfen =  $1 \text{ cm}^3$ ).

Ausführung. Wie unter b α S. 38 angegeben. Zu einem zweiten Zylinder mit destilliertem Wasser wird tropfenweise R. 27 zugegeben, bis die gleiche Trübung erreicht ist. Bei gefärbten Wässern stellt man die Vergleichslösungen zweckentsprechend mit klar filtriertem Wasser der gleichen Herkunft her<sup>1</sup> oder man gibt entsprechende Mengen Standardfarblösung R. 35 oder R. 42 hinzu.

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

Beispiel. [20 Tropfen =  $2,0 \text{ cm}^3$  R. 27 =] Trübungsgrad: 20 (mg/l Kieselgur). Wird die Untersuchung in Reagenzgläsern mit  $20 \text{ cm}^3$  Wasser ausgeführt, so entsprechen 4 Tropfen 20 Tropfen für  $100 \text{ cm}^3$  = Trübungsgrad 20.

#### c) Bestimmung mit Apparaturen.

Als solche sind zu nennen: Nephelometer, Stufenphotometer<sup>2</sup> oder photoelektrische Geräte. Letztere können als stationäre Apparaturen an Ort und Stelle mit Registrierung eingebaut werden<sup>3</sup>.

### 4a. Suspendierte Stoffe.

Die Bestimmung der suspendierten Stoffe ist besonders wichtig zur Feststellung der Verschmutzung oder der evtl. eintretenden Verschlammung eines Vorfluters. Sie dient weiter zur Kontrolle von Absetz- und Kläranlagen bei

<sup>1</sup> Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß bei der Filtration färbende Stoffe zurückgehalten werden.

<sup>2</sup> Fa. Carl Zeiss, Jena.

<sup>3</sup> Z. B. Fa. Siemens u. Halske, Berlin-Siemensstadt, Bergmann u. Altmann, Berlin NW 7, Hellige u. Co., Freiburg i. Br., Dr. B. Lange, Berlin-Zehlendorf, W. Kauhausen, Berlin-Dahlem.

städtischen und gewerblichen Abwässern sowie zur Kontrolle von Fluß- und Trinkwasserfilteranlagen. Man unterteilt die suspendierten (grobdispersen) Stoffe in absetzbare Schwebestoffe oder Sinkstoffe und in nicht absetzbare oder eigentliche Schwebestoffe, die den Übergang zu den Kolloiden bilden. (Näheres siehe S. 42.) Gesamtschwebestoffe = getrockneter Filtrückstand s. S. 42.

Mit der Bestimmung der suspendierten Stoffe befaßt sich vor allem die biologische Untersuchung. Namentlich die genaue mikro- oder makroskopische Identifizierung der Schwebestoffe ist der biologischen Untersuchung vorbehalten. Die chemische Untersuchung wird sich meist auf Mengenbestimmung, auf die Veraschung und auf die Analyse des geglühten Rückstandes beschränken. Der bakteriologischen Untersuchung fallen die Suspensionen zu, die aus Bakterien bestehen.

#### a) Bestimmung der absetzbaren Schwebestoffe.

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

Da bei Flußwasser die Absetzzeit selten über 4 Stunden und bei Abwasser selten über 2 Stunden ausgedehnt wird, so bezeichnet man den Teil der Schwebestoffe, die sich bei Flußwasser innerhalb 4 Stunden und bei Abwasser in 2 Stunden absetzt, als absetzbar, den Rest als nicht absetzbar. Die Einheitsverfahren [III 26] geben grundsätzlich als Absetzzeit 2 Stunden an.

Nach *Nolte* [III 6] bestimmt man bei Belebtschlammanlagen den prozentualen Schlammgehalt durch Messung nach 5, 10, 20, 30 Minuten und nach 1, 2 und 25 Stunden und erhält eine Absetzkurve, die Aufschluß über die Dichte des Schlammes gibt.

*Pöpel* benutzt als Maßstab für die Flockeigenschaft gemeindlicher Abwässer den nach einstündiger Absetzzeit im Abwasser noch verbleibenden Rest an Schwebestoffen. Er hat ein Nomogramm [Ia] aufgestellt.

Erforderlich. Absetzgläser. Es kommt sehr auf die Form der Absetzgläser an, da sonst nicht vergleichbare Werte erhalten werden. Am meisten eingeführt haben sich die Absetzkelche nach *Imhoff*. Es sind dies tütenartig verjüngte 1 Liter fassende Gefäße (unten mit  $\text{cm}^3$ -Einteilung) und die Absetzgläser mit Abflußhahn<sup>1</sup> nach *Spillner*.

Ausführung. Vom Roh- und vom behandelten Wasser werden 2 Absetzgläser gefüllt. Nach einer Stunde und kurz vor Ablauf der zweiten Stunde dreht man das Glas ruckweise um seine lotrechte Achse, um auch die an den Glaswänden hängenden Teilchen zum Absetzen zu bringen und liest an der Einteilung den Rauminhalt des Abgesetzten ab.

Angabe der Ergebnisse. Es werden auf ganze  $\text{cm}^3$  abgerundet: Zahlen für 1 Liter Wasser angegeben.

Beispiel. Absetzbare Stoffe:  $18 \text{ cm}^3/\text{l}$ .

#### b) Bestimmung der absiebbaren Stoffe.

**α) Durch Sieb.** Erforderlich. Siebe, z. B. Planktonsieb nach *Kolkwitz*.

<sup>1</sup> Die Sinkstoffe können nach raummäßiger Bestimmung nach Trocknung bis zur Gewichtskonstanz bei  $105^\circ$  im Laboratorium gewogen werden.

**Ausführung.** Je nach der Menge der Schwebestoffe werden 1–100 Liter Wasser durchgeseibt und in Planktonröhren übergeführt. Nach Absetzen kann man den ungefähren und nach zwei Stunden den genauen Rauminhalt der abgesetzten Stoffe ablesen.

Angabe der Ergebnisse. Es werden auf  $\frac{1}{10}$  cm<sup>3</sup> abgerundete Zahlen für 1 Liter Wasser angegeben.

Beispiel. Absiebbare Stoffe: 2,1 cm<sup>3</sup>/l.

#### c) Bestimmung der Gesamtschwebestoffe.

α) Durch Filtration über Papier- oder Membranfilter.

200 cm<sup>3</sup> oder eine entsprechend größere Wassermenge sind unmittelbar nach der Entnahme durch ein quantitatives Filter<sup>1</sup> (etwa Weißband<sup>2</sup> 589 oder ein Filter ähnlicher Porenweite) zu filtrieren.

Da durch Papierfilter erhebliche Mengen an Kolloiden zurückgehalten werden können, schlägt *Nolte* [III, 6] die Benutzung eines Kreppapiers vor (s. S. 37, Fußnote 2). Wird bei Abwasser eine Filtration vorgenommen, so gibt man zweckmäßig die Filtermarke an.

Schon durch den Augenschein läßt sich die Menge der suspendierten Stoffe auf dem Papierfilter abschätzen. Genaue Feststellung erfolgt im Laboratorium nach Trocknung durch Wägung.

Nach *Sierp* [Ic] kann durch Vergleich der mit aus verschiedenen Stellen eines Flusses entnommenen Wasserproben hergestellten Filterblätter das Abklingen einer Verschmutzung in einem Fluß verfolgt werden kann. Der Vorteil liegt darin, daß die Filterblätter nach Konservierung mit Zaponlack aufbewahrt werden können.

β) als indirektes Verfahren im Laboratorium aus dem Gesamtrückstand abzüglich Abdampfrückstand (s. Bestimmung des Abdampfrückstandes S. 43).

### 4b. Kolloide.

Kolloidal gelöste Stoffe geben häufig keine klare Lösung. Es gibt aber auch solche, die ungetrübt erscheinen. Eine Bestimmung ist möglich mit Ultrafilter, ultramikroskopischer Betrachtung und Untersuchung mit dem Interferometer<sup>3</sup>. Für die Untersuchung an Ort und Stelle kommen nur zwei orientierende Vorprüfungen in Frage.

#### a) Nachweis durch Schüttelprobe.

Ein Reagensglas wird mit dem zu untersuchenden Wasser mehrmals ausgespült und dann zu drei Viertel mit der Probe gefüllt, mit 2 Tropfen Methylenblaulösung (*R. 55*) versetzt und 10 Sekunden lang in waagerechter Richtung gleichmäßig kräftig hin und her geschüttelt.

Sind hydrophile organische Kolloide enthalten, so wird eine Blasenschaumbildung erzeugt. Je nach der Stärke des Schaumes und der Dauer seines Bestehenbleibens über dem Wasser wird der Befund als wenig, wenn der Schaum kleinbläsig ist und nach 1–2 Sekunden verschwindet, und als stark positiv,

<sup>1</sup> Soll das Filter mit Rückstand gewogen werden, so ist das Gewicht des getrockneten Filters in einem Wägegias (das mitgenommen wird) zu bestimmen.

<sup>2</sup> Fa. Schleicher u. Schüll, Düren.

<sup>3</sup> Siehe S. 45.

wenn der Schaum länger stehenbleibt und nach und nach in ziemlich großbläsige Schaumperlen übergeht, oder als negativ bezeichnet.

#### b) Durch Bestimmung des Trübungsgrades.

Nach Vorbehandlung wird der Trübungsgrad bestimmt (s. S. 40). Die Vorbehandlung (Entfernung der suspendierten Stoffe) erfolgt durch Filtration über Krepppapier<sup>1</sup>.

### 5. Gesamtgehalt an gelösten Stoffen.

Sehr angenehm wäre eine schnelle einwandfreie Feststellung des Gesamtgehaltes der gelösten Stoffe. Sie ist aber entweder umständlich, nicht sehr genau und nur im Laboratorium ausführbar (Abdampfrückstand) oder sie gibt nur Anhaltswerte (Leitfähigkeit und Lichtbrechung).

#### a) Abdampfrückstand.

Um eine Vereinbarung in der Ausdrucksweise zu erzielen, schlagen die Einheitsverfahren [III, 26] folgende Begriffsbestimmung vor:

Gesamtrückstand = Gesamtschwebestoffe (suspendierte Stoffe) (s. S. 42) + Abdampfrückstand.

200 cm<sup>3</sup> (bei voraussichtlich mehr als 50 mg/l Rückstand) oder mehr der gut umgeschüttelten unfiltrierten Probe werden zur Feststellung des *Gesamtrückstandes*, sowie 200 cm<sup>3</sup> des Filtrates (s. Bestimmung der Gesamtschwebestoffe S. 42), zur Feststellung des *Abdampfrückstandes* in gewogenen Schalen<sup>2</sup> auf dem Wasserbade (im Laboratorium) eingedampft und bis zur Gewichtskonstanz (meist nach 2 Stunden) getrocknet.

Die Werte fallen etwas verschieden aus je nach der Trocknungsdauer und der Temperatur (meist 105°, bei Kessel- und Kesselspeisewasser 180°).

#### b) Elektrolytisches Leitvermögen.

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

**a) Apparate.** Die Feststellung des Leitvermögens kann entweder nach der akustischen Nullmethode oder durch ein optisches (visuelles) Verfahren, der Gleichrichtermethode<sup>3</sup> erfolgen. Namentlich die letztere gibt für die Wasseruntersuchung schnelle und gute Ergebnisse.

Es sind kleine leicht transportable Instrumente<sup>4</sup> konstruiert worden, die im Freien an Ort und Stelle gebraucht werden können.

Zum Nachweise von Flußversalzungen sowie überhaupt zur dauernden Überwachung des Wassers hat sich die Bestimmung des elektrischen Leitver-

<sup>1</sup> S. Fußnote 2, S. 37 und 42.

<sup>2</sup> Aus Platin, V 2 t Stahl wenn nicht vermeidbar aus Porzellan.

<sup>3</sup> Apparate nach Jander und Pfundt, Fa. Gebr. Ruhstrat, Göttingen, nach Wulff und Kordatzki (Lyograph), Fa. F. u. M. Lautenschläger, München 2 SW, sowie Apparate der Fa. Bergmann u. Altmann, Berlin NW 6, Luisenstraße.

<sup>4</sup> Nach Tödt, Fa. Dr. Ing. Gollnow, Berlin-Charlottenburg 5, Hebbelstr. 20 oder Fa. Bergmann u. Altmann, Berlin NW 6, Luisenstr.

mögens am besten mittels *selbstregistrierender Apparate*<sup>1</sup> nach den Angaben von *M. Pleissner* in der Praxis bewährt.

**β) Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit.** Von dem zu untersuchenden Wasser stellt man die spezifische Leitfähigkeit fest. Als Normaltemperatur für die Messungen ist 18° (Umrechnung mit Temperaturkoeffizienten nach Tabelle 17), festgelegt worden.

Anweisungen sind den Apparaten beigegeben [s. auch III, 26 und *A. Kuntze Ia*].

Die spezifische Leitfähigkeit ist nicht nur verschieden bei verschiedenen Salzen (z. B. 16 mg/l Kalziumbikarbonat = 17; 16 mg/l Kalziumkarbonat = 25; 16 mg/l Kalziumsulfat = 38; 16 mg/l Natriumchlorid = 30), sondern auch bei unterschiedlichen Konzentrationen des gleichen Salzes.

Leitvermögen verschieden starker Kalziumbikarbonatlösungen  
(nach *Rutner* und *Nümann* aus *Czerny II*).

m-Wert des Wassers	Leitfähigkeit spez. $\times 10^6$	spez. Leitfähigkeit für je 1 m-Wert
1	83	83,0
2	164	82,0
3	242	80,5
4	318	79,5
5	392	78,5

Bei Elektrolytmischungen ist die Gesamtleitfähigkeit geringer als die Summe der Komponenten.

Spezifische Leitfähigkeit  $\times 10^6$

mg/l SO <sub>4</sub>	in dest. Wasser	neben m-Wert = 1	neben m-Wert = 3
10	25	23	20
20	48	44	38
40	93	85	74
80	176	165	145

Es ist daher fehlerhaft durch Multiplikation mit der spezifischen Leitfähigkeit ( $\times 10^6$ ) mit einem Faktor die Summe der gelösten Stoffe (den Elektrolytgehalt) berechnen zu wollen. (Die Einheitsverfahren geben als Faktor 0,75. *Höll* [II] 0,70, *Thiel* [Handbuch der Lebensmittelchemie II] 0,55 und *Splittgerber* [Ig] für Kesselwasser 0,40 an.) Dagegen lassen sich Schlüsse auf die Art der gelösten Stoffe ziehen, wenn man die Leitfähigkeit in zwei Komponenten zerlegt, das Kalziumbikarbonatleitvermögen (nach obiger Tab. 1) entsprechend dem m-Wert und das Restleitvermögen<sup>2</sup> (Differenz zwischen Gesamtleitvermögen und Kalziumbikarbonatleitvermögen).

<sup>1</sup> U. a. Gesellsch. f. Meßtechnik, Bochum, und Siemens u. Halske, Berlin-Siemensstadt [vgl. *Liengeweg* u. *Dobenecker*: Siemens-Zeitschrift 17, 172 (1937) u. DRP. 725285 Kl. 21].

<sup>2</sup> Z. B. sei die spezifische Leitfähigkeit  $\times 10^6$  eines Wassers mit Kalziumbikarbonat und Sulfat 280 und der m-Wert 3,0. Dann ist das Restleitvermögen (nach obiger Tab. 1)  $280 - 242 = 38$ . 38 entspricht (nach obiger Tab. 2 Rubrik 4) 20 mg/l SO<sub>4</sub>.

Pro mg/l Chlorid<sup>1</sup> in destilliertem Wasser beträgt die spezifische Leitfähigkeit  $\times 10^6 = 3$ . Bei vielen Chloridbestimmungen in einem kalziumbikarbonathaltigen Wasser ist zunächst festzustellen, wie sich das Leitvermögen von Gemischen der Chloride mit dem Wasser verhält.

Bei der Feststellung der Leitfähigkeit von Dampfkesselwässern entstehen Schwierigkeiten durch den wechselnd starken Einfluß der Alkalität. Bei saueren Abwässern  $p_H$ -Wert unter 3 werden die ermittelten Leitfähigkeitswerte zu hoch. Bei der Leitfähigkeitsfeststellung von Dampfkondensaten stören Kohlensäure- und Ammoniumverbindungen. Durch  $\frac{1}{2}$ stündiges Durchleiten von Luft kann die Kohlensäure auf den unbedenklichen Betrag von 1 mg/l gedrückt werden. Ammonium stellt man analytisch fest und zieht von der gefundenen Leitfähigkeit einen im Vergleichsversuch gefundenen Verbesserungswert für den Ammoniumgehalt ab.

Angabe der Ergebnisse. Die Einheitsverfahren [III, 26] lassen nicht, wie üblich, die spezifische Leitfähigkeit angeben, sondern die spezifische Leitfähigkeit  $\times 10^6$ , unter Streichung der Dezimalstellen. Es empfiehlt sich jedoch, zu den so gewonnenen Zahlen als Erklärung beizusetzen:

Spezifische Leitfähigkeit  $\times 10^{-6}$ .

Beispiel:  $\lambda(18^\circ) = 5,6 \cdot 10^{-6}$ .

### c) Lichtbrechung.

Über die Grundlagen der Refraktometrie und Interferometrie hat Löwe [II] eingehend berichtet.

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

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

Die Lichtbrechung zeigt aber nicht allein Werte für Elektrolyte an, sondern auch Werte für Nichtelektrolyte und kolloidal gelöste Stoffe (s. Kapitel Kolloide, S. 42). Die Interferometeranzeige läßt sich daher mit dem Abdampfdruckstand (wenn man bei diesem von den Fehlern der Bestimmung absieht und zu niedrige Werte bei Bikarbonatgehalt usw. berücksichtigt) in Beziehung setzen, während die Leitfähigkeit mehr dem Glührückstand entspricht.

Bei klarem Wasser wird eine 8 cm-Kammer, bei trübem eine 4- oder 2 cm-Schicht angewendet. Eine Korrektur für den Gasgehalt des Wassers und eine Temperaturumrechnung sind nicht erforderlich.

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

Die Lichtbrechung dient vor allen Dingen zur Feststellung der natürlichen Schwankungen in der Wasserbeschaffenheit (z. B. im Wasseryerk) und zum Verfolg von Wasserströmungen und Abwassereinleitungen in Gewässern, Feststellung der Meeresströmungen und der Strömungen eines Flusses durch einen See, sowie zum Hinweis des Kolloidgehaltes der Abwässer.

**β) Auswertung der Interferometerablesungen.** 1. Die abgelesene Zahl der Trommelteile wird um den Nullpunktwert vermindert.

2. Dieser neue Wert der Trommelteile wird mit Hilfe der Eich-tabelle in den Wert  $m$  Wellenlängen verwandelt.

<sup>1</sup> Als Cl (in Form von  $NaCl$ ,  $CaCl_2$ ,  $MgCl_2$ ).

3. Nach Löwe [II] S. 195, Zeile 6, ist

$$(n_2 - n_1) L = m \lambda; \text{ also ist } n_2 - n_1 = \frac{m \lambda}{L},$$

worin  $L$  die Kammerlänge in mm und  $\lambda$  die Wellenlänge des grünen, zur Eichung benutzten Lichtes ( $\lambda = 546,1 \text{ m}\mu$ ) ebenfalls in mm ausgedrückt ist.

4. *Rechenbeispiel:* Mit der 40 mm Kammer seien 220 Trommelteile abgelesen worden, die laut Eich-tabelle  $m = 12$  Wellenlängen des grünen Lichtes entsprechen, dann ist

$$\begin{aligned} n_2 - n_1 &= \frac{m \lambda}{L} = \frac{12 \times 546,1 \times 10^{-6} \text{ mm}}{40 \text{ mm}} \\ &= 163,8 \times 10^{-6} \\ &= 0,0001638 \end{aligned}$$

Der Brechungsindex  $n_2$  der Wasserprobe ist also um  $\Delta n = 0,0001638$  höher als der des destillierten Vergleichswassers.

γ) *Angabe der Ergebnisse.* Das Meßergebnis für diese Wasserprobe ist, wenn es in der obigen Form:  $\Delta n = \dots$  veröffentlicht wird, ohne weiteres vergleichbar mit den Ergebnissen anderer Beobachter, die es in derselben Form bekannt gaben. Man hat dann bei der Veröffentlichung die Kammerlänge nicht anzugeben, wohl aber ist die Wellenlänge erforderlich. Das Meßergebnis ist also in einer physikalisch eindeutigen Zahl ausgedrückt, die von den Eigenschaften des Interferometers unabhängig und mit etwa aus refraktometrischen Messungen gewonnenen Zahlen ohne weiteres vergleichbar ist, z. B. mit den Werten aus *Wagners* Tabellenwerk [II], sobald man sich die kleine Mühe macht, die darin angegebenen Skalenteile in Brechungsindizes umzurechnen. Um zu größeren Zahlen zu kommen, empfiehlt es sich, analog der elektrolytischen Leitfähigkeit, den Brechungsunterschied  $\times 10^{-6}$  anzugeben. Beispiel (entsprechend dem oben angegebenen Rechenbeispiel):  $\Delta n = 163,8 \times 10^{-6}$ .

## 6. Reaktion<sup>1</sup> (Wasserstoffionenkonzentration, $p_{\text{H}}$ -Wert<sup>2</sup>).

Der  $p_{\text{H}}$ -Neutralwert eines Wassers von 23° liegt bei 7, von 100° bei 6,1 und von 200° bei 5,7. Trotzdem bei diesen hohen Temperaturen auch noch Zahlengleichheit zwischen  $p_{\text{H}}$  und  $p_{\text{OH}}$  besteht, ist das Angriffsvermögen der Wasserstoffionen auf Eisen wesentlich verstärkt.

Der Wasserstoffionenkonzentration  $10^{-1}$  entspricht der  $p_{\text{H}}$ -Wert 1, der Wasserstoffionenkonzentration  $10^{-2}$  der  $p_{\text{H}}$ -Wert 2, und der Wasserstoffionenkonzentration  $x \cdot 10^{-y}$  der  $p_{\text{H}}$ -Wert  $y - \log x$ .

Bei ziffernmäßiger Erhöhung des  $p_{\text{H}}$ -Wertes um 1 werden also die als mg/l ausdrückbaren Mengen für  $[\text{H}^+]$  um  $1/10$  vermindert. Im sauren Teil wird ein Unterschied von 0,2  $p_{\text{H}}$  wertmäßig (*Spüttgerber* [Ii]) größer sein als im alkalischen.

Die gebräuchliche  $p_{\text{H}}$ -Skala umfaßt den Bereich von  $p_{\text{H}}$  0 bis  $p_{\text{H}}$  14.

$1/10$ n-Säure oder  $1/10$ n-Alkalilösungen haben trotz gleicher titrierbarer Azidität oder Alkalität, je nachdem ob sie starke oder schwache Säuren oder Basen sind, einen verschiedenen  $p_{\text{H}}$ -Wert (s. Tabelle 14).

<sup>1</sup> S. auch S. 47, 48, 49, 50 u. 51.

<sup>2</sup>  $p_{\text{H}}$  = potentia hydrogenii (Stärke des Wasserstoffions) = Wasserstoff-exponent nach *Sørensen* = Säurestufe nach *Thiel*.

## a) Orientierende Prüfung.

Je nach der Reaktion des Wassers zeigen die gebräuchlichsten Indikatoren folgende Farbtöne:

Methylorange		kirschrot, bräunlichgelb, gelb
Umschlagsgebiet $p_{\text{H}}$	= 3,1— 4,4	
(Halbwertstufe 3,49)		
Kongorot <sup>1</sup>		blau, violett, scharlachrot
Umschlagsgebiet $p_{\text{H}}$	= 3,0— 5,2	
Lackmus		rot, violett, blau
Umschlagsgebiet $p_{\text{H}}$	= 5,0— 8,0	
(Halbwertstufe 7,0)		
Phenolphthalein		farblos, rot
Umschlagsgebiet $p_{\text{H}}$	= 8,2— 9,8	
Alizarin gelb (RS)		hellgelb, dunkelgelb, braungelb
Umschlagsgebiet $p_{\text{H}}$	= 10,0—12,1	
(Halbwertstufe 10,86)		

 $\alpha$ ) Prüfung mit Reagenspapier<sup>2</sup>.

**Lackmus.** Man spült 2 Reagenzgläser mit dem zu untersuchenden Wasser mehrmals aus und füllt sie darauf mit Untersuchungswasser. Man läßt sodann in das eine Glas einen blauen und in das andere einen roten Lackmusstreifen *R. 50* hineingleiten, so daß sie vom Wasser völlig bedeckt sind. Nach etwa 5 bis längstens 10 Minuten beobachtet man die an den beiden Streifen eingetretene Veränderung der Färbung.

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.

**Lyphanpapier.** An Stelle von Lackmuspapier kann man Lyphanpapier (*R. 51*) benutzen.

Für die Wasseruntersuchung eignen sich namentlich die Lyphanpapiere L 620 (blau, rot) für den  $p_{\text{H}}$ -Wert 1,0—3,1, L 625 (rot, blau)  $p_{\text{H}}$ -Werte 3,0—5,1, L 631 (rot, gelb)  $p_{\text{H}}$ -Werte 5,0—8,0, L 630 (rot, blau)  $p_{\text{H}}$ -Werte 5,5—10,0 und L 635 (blau, rot)  $p_{\text{H}}$ -Werte 8,9—11,0.

 $\beta$ ) Nachweis mit Reagenslösungen.

**Phenolphthalein und Methylorange.** Zur Prüfung werden etwa 50 cm<sup>3</sup> Wasser mit 1—2 Tropfen Phenolphthalein (*R. 44*) oder Methylorangefärbung (*R. 43*) versetzt.

1. Beispiel. Reaktion sauer gegen Phenolphthalein.

Es können anwesend sein: freie Kohlensäure, freie organische Säure sowie Mineralsäure.

<sup>1</sup> Vgl. *Merck*: Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit, 5. Aufl. Berlin: Verlag Chemie 1939. — Nach *Jørgensen* wird Kongorot von Eiweißstoffen und deren Spaltungsprodukten sehr beeinflusst.

<sup>2</sup> Für stark saure und stark alkalische Wässer ist nach *Czerny* [II] das Universalindikatorpapier von Merck sehr brauchbar, jedoch nicht für Mittelstufen.

Man preßt zur Vertreibung der enthaltenen Kohlensäure längere Zeit mit Handgebläse (vgl. S. 55, Fußnote 1) Luft hindurch und gibt Methylorange hinzu.

Rotfärbung zeigt dann Mineralsäure und freie nichtflüchtige organische Säure an.

2. Beispiel. Reaktion sauer gegen Phenolphthalein, alkalisch gegen Methylorange.

Vorhanden: freie Kohlensäure und evtl. Huminsäuren.

3. Beispiel. Reaktion alkalisch gegen Methylorange und alkalisch gegen Phenolphthalein.

Mögliches Vorhandensein von Alkalihydroxyd, Alkalikarbonat und Kalziumhydroxyd.

Man gibt der Wasserprobe etwas 10proz. Bariumchloridlösung (R. 58) zu und etwas Phenolphthalein.

Es kann dann folgendes eintreten:

a) Neutral unter Ausscheidung eines weißen Niederschlages, der sich nach Säurezusatz unter Kohlensäureentwicklung löst (unlöslich: Bariumsulfat): Vorhandensein von Alkalikarbonat.

b) Alkalisch unter Ausscheidung eines weißen Niederschlages, der mit Säuren Kohlensäure entwickelt (unlöslich: Bariumsulfat): Vorhandensein von Alkali- oder Kalziumhydroxyd neben Alkalikarbonat.

c) Alkalisch ohne Ausscheidung (wenn nicht zu viel Bariumchlorid genommen): Vorhandensein von Kalzium- oder Alkalihydroxyd, Abwesenheit von Alkalikarbonaten.

#### b) Bestimmung

##### $\alpha$ ) Kolorimetrisch (s. auch S. 29).

Mit Universalindikator. Über die Zusammensetzung von Universalindikatoren berichtet *L. W. Haase* [Id].

Erforderlich. Ein Reagensglas, weiße Unterlage, Universalindikator (R. 45).

Ausführung. In das Reagensglas werden 3 Tropfen *R. 45* und vorsichtig vom Rande aus (um den Verlust von Kohlensäure zu vermeiden) 4 cm<sup>3</sup> des zu untersuchenden Wassers gegeben. Nach der Färbung kann der  $p_{\text{H}}$ -Wert geschätzt werden.

Färbung	$p_{\text{H}}$ -Wert	Färbung	$p_{\text{H}}$ -Wert
rot . . . . .	4,4	reingrün . . . . .	7,2
gelblichrot . . . . .	4,8	bläulichgrün . . . . .	7,6
orange. . . . .	5,2	grünlichblau . . . . .	8,0
orangegelb . . . . .	5,6	grünstichiges Blau . . . . .	8,4
gelb . . . . .	6,0	blau . . . . .	8,8
grünlichgelb . . . . .	6,4	blauviolett . . . . .	9,2
gelblichgrün . . . . .	6,8		

Außerdem gibt *Czerny* für die einzelnen Stufen Vergleichsfarblösungen (s. Tabelle 18) an, die in zugeschmolzenen Ampullen<sup>1</sup> aufbewahrt werden können.

<sup>1</sup> S. Fußnote 5 S. 30.

Für stark getrübt und gefärbte Wässer (Abwässer) nimmt man zweckmäßig Indikatorpapiere (s. S. 47). Häufig können auch Fluoreszenzindikatoren (s. Tabelle 12 S. 251) oder das Tüpfelverfahren<sup>1</sup> mit Erfolg verwendet werden.

**Genaue Prüfung.** Durch den Zusatz des Indikators entstehen Fehlerquellen (Verdünnungs-, Alkohol-, Eiweiß- und Indikatorfehler). Man nehme daher eine möglichst große Schichthöhe, durch die bis zur Erreichung der nötigen Farbtiefe wenig Indikator gebraucht wird.

Durch die orientierende Vorprüfung ist der  $p_{\text{H}}$ -Wert ungefähr festgestellt worden. Man wählt in der Tabelle 11 S. 251 den in Betracht kommenden Indikator. Zu 10 cm<sup>3</sup> des zu prüfenden Wassers gibt man 2 bis höchstens 10 Tropfen der Indikatorlösung. Man vergleicht in vertikaler Aufsicht mit einer der in Tabelle 13 S. 251 angeführten Lösungen von bestimmtem  $p_{\text{H}}$ -Wert<sup>2</sup>, die ebenfalls mit der gleichen Indikatormenge versetzt worden sind, oder man nimmt die von *Czerny* [Ia u. b] vorgeschlagenen Vergleichsfärbungen (in Ampullen<sup>3</sup>).

Man kann auch die Bestimmung im Komparator<sup>4</sup> ausführen. Statt der vorgeschriebenen 13-mm-Küvette nimmt man aber, um die Menge des Indikators zu verringern, die 40- und bei stärker gefärbten Wässern die 26-mm-Küvette.

### β) Elektrometrisch.

Für die elektrometrische Bestimmung<sup>5</sup> gibt es eine Reihe transportabler Apparate<sup>6</sup>. Die Apparate sind mit Pufferlösungen mit bestimmtem  $p_{\text{H}}$  (s. Tabelle 13 S. 251) zu eichen oder nachzuprüfen. Eine gewisse Schwierigkeit bereitet jedoch die Wahl der Elektroden<sup>7</sup>.

Bei sofortiger Ablesung können mit der *Chinhydronelektrode* alkalische Wässer je nach dem Salzgehalt bis zum  $p_{\text{H}}$ -Wert 8,0 bestimmt werden.

*Coons* [I] hält für genaue  $p_{\text{H}}$ -Messungen eine bestimmte Menge an Chinhydronelektrode für notwendig. Er gibt einen Tropfen (= 0,0009 g Chinhydronelektrode) einer gesättigten Chinhydronelektrode in Azeton zu, um jeweils an Chinhydronelektrode gesättigte wäßrige Lösungen zu erhalten.

Die *Antimonlektrode* ist meist für Leitungs-Fluß- und Abwässer gut verwendbar.

<sup>1</sup> Tüpfelapparatur für  $p_{\text{H}}$ -Messung (Fa. A. Freye K. G., Braunschweig).

<sup>2</sup> Man achte darauf, daß die Temperaturen des zu untersuchenden Wassers und der Vergleichslösung möglichst gleich sind.

<sup>3</sup> S. Fußnote 5 S. 30.

<sup>4</sup> S. Fußnote 6 S. 30.

<sup>5</sup> Bei genauer  $p_{\text{H}}$ -Bestimmung des Bodens ist nur die elektrometrische Messung der Bodensuspensionen zulässig.

<sup>6</sup> Fa. F. u. M. Lautenschläger, München 2; Bergmann u. Altmann, Berlin NW; Hartmann u. Braun, Frankfurt a. M.; Freye, Braunschweig; F. Ströhlein, Düsseldorf.

<sup>7</sup> Die *Wasserstoffelektrode* ist empfindlich gegen Kontaktgifte ( $\text{H}_2\text{S}$ , CN usw.) und gibt leicht  $\text{CO}_2$ -Verluste.

Wird sie durch Bürsten von den sich bildenden Oxyden befreit, so kann sie zur ständigen registrierenden  $p_{\text{H}}$ -Messung im Wasserwerk, bei der landwirtschaftlichen Abwasserverwertung usw. dienen.

Bei der *Glaselektrode* (der Universalelektrode der Technik) kommt es naturgemäß sehr auf die Beschaffenheit des Glases<sup>1</sup> an.

Der Ausschlag ist bei der Glaselektrode geringer. Man benutzt daher zweckmäßig sehr empfindliche Potentialmeßgeräte oder sehr empfindliche Galvanometer<sup>2</sup>.

Nähere Angaben über die Antimon- und die Glaselektrode macht u. a. A. Naumann [Ia].

Es sind auch noch andere Elektroden, z. B. *Wolframelektroden* usw., zur Benutzung gekommen. Das Gebiet befindet sich in einer ständigen Weiterentwicklung.

#### γ) Durch Berechnung.

Zur Kontrolle der experimentell ermittelten  $p_{\text{H}}$ -Werte kann man fast stets bei den natürlichen Wässern eine Berechnung durchführen.

Der  $p_{\text{H}}$ -Wert wird bei diesen Wässern meist ausschließlich bedingt durch das Verhältnis freie Kohlensäure (s. S. 57) zu gebundener Kohlensäure (siehe S. 57). Beträgt die freie Kohlensäure  $f$  mg/l und die Bikarbonatkohlensäure ( $= 2 \times$  gebundener Kohlensäure)  $2g$  mg/l, so ist der  $p_{\text{H}}$ -Wert nach *Tillmans* [Ia]:

$$p_{\text{H}} = \log \frac{2g}{3,04 \cdot 10^{-7} \cdot f}.$$

Man errechnet nach *Olszewski* [I e] zunächst das Verhältnis: gebundene mg/l gebundene Kohlensäure ( $g$ )  $\times 2$ : freier Kohlensäure ( $f$ ) =  $100 : x$ . Demnach ist:

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

Dann sucht man in der vereinfachten Tabelle 10 S. 250 für den ermittelten  $x$ -Wert den gesuchten  $p_{\text{H}}$ -Wert auf.

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

Somit ist  $x = 48,7$  und nach der Tabelle interpoliert:  $p_{\text{H}} = 6,83$ .

Die angegebene *Tillmans*sche Formel ist nach *Tillmans* [Ia] zu ungenau oder nicht anwendbar, wenn

das Wasser gar keine Bikarbonate, sondern nur freie Kohlensäure enthält, beim Vorhandensein von viel freier Kohlensäure und wenig Bikarbonatkohlensäure letztere folgende Gehalte unterschreitet:

- bis 10 mg freie Kohlensäure, 20% der freien Kohlensäure,
- von 10–100 mg freier Kohlensäure, 10% der freien Kohlensäure,
- über 100 mg freier Kohlensäure, 5% der freien Kohlensäure;

<sup>1</sup> Einwandfrei arbeitet u. a. die Glaselektrode nach *Schwabe*. *Czentsyn* [II] berichtet über ähnliche gute Erfahrungen mit Hilfe der „Jenaer Glaselektrode mit Metallbelag“ (Schott u. Gen., Jena) für  $p_{\text{H}}$ -Bereich von 1–13.

<sup>2</sup> *Otto* (Kollegium Darmstadt 1942, 195, ref. Chem. Zbl. 1942 II, 928) verzichtet auf Kompensationschaltung und mißt die elektrometrische Kraft der Glaselektrodenkette durch ein sehr empfindliches Galvanometer (u. a. F. Bergmann u. Altmann, Berlin NW 7, auch ein automatisches  $p_{\text{H}}$ -Meßgerät).

beim Vorhandensein von viel Bikarbonatkohlensäure und wenig freie Kohlensäure letztere weniger als  $\frac{1}{40}$  (2,5%) der Bikarbonatkohlensäure ausmacht.

Der letzte Fall kommt praktisch sehr nahe an reine Bikarbonatlösungen. Der  $p_H$ -Wert schwankt zwischen 8,00 und 8,30.

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

Einen angenäherten Wert erhält man auch aus dem Verhältnis der gebundenen und freien Kohlensäure (mg/l) nach untenstehender Tabelle.

$\frac{\text{Gebundene CO}_2}{\text{Freie CO}_2}$	$\left\{ \begin{array}{l} = 10 \\ = 8 \\ = 6 \\ = 5 \\ = 4 \end{array} \right.$	$p_H$	$\left\{ \begin{array}{l} 7,8 \\ 7,7 \\ 7,6 \\ 7,5 \\ 7,4 \end{array} \right.$	$\frac{\text{Gebundene CO}_2}{\text{Freie CO}_2}$	$\left\{ \begin{array}{l} = 2 \\ = 1 \\ = \frac{1}{2} \\ = \frac{1}{4} \\ = \frac{1}{10} \end{array} \right.$	$p_H$	$\left\{ \begin{array}{l} 7,1 \\ 6,8 \\ 6,5 \\ 6,2 \\ 5,8 \end{array} \right.$
---	---	-------	--	---	---	-------	--

Gewisse Anhaltspunkte bietet auch die Tabelle 9 S. 249. Sie bezieht sich lediglich auf Gleichgewichtswässer verschiedener Karbonathärte.

Der in der Tabelle angegebene, errechnete  $p_H$ -Wert kann in der Praxis bei natürlichen Wässern mehr oder weniger abweichen, da auf ihn auch andere Bestandteile des Wassers, z. B. Chlorid, Magnesiumverbindungen, Sulfat, organische Stoffe usw. von Einfluß sind.

c) Der  $p_H$ -Wert (die Wasserstoffionenkonzentration) als Gradmesser für die Aggressivität von Wässern.

Verfahren von *Strohecker* [Ia u. b]. Er geht von den *Tillmans*schen Formeln für das im Kohlensäuregleichgewicht stehende Wasser aus und kommt zu der Gleichung:

$$\text{freie CO}_2 = (\text{gebundene CO}_2)^2 \cdot \text{CaO} \cdot K'' \quad (\text{s. S. 59}).$$

Unter Eliminierung der freien Kohlensäure bekommt *Strohecker* dann zwei Gleichungen:

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

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

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

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

Durch diese Gleichungen ermittelt man den  $p_H$ -Wert, den das Wasser aufweisen würde, wenn es im Gleichgewicht stünde. Die Differenz des so ermittelten  $p_H$ -wertes mit dem tatsächlichen experimentell gefundenen  $p_H$ -Wert gibt darüber Aufschluß, ob das Wasser saurer oder alkalischer als das Gleichgewichtswasser ist. Je größer die Abweichung des zu untersuchenden Wassers nach der sauren Seite ist, um so aggressiver ist das Wasser.

Die Feststellung der Angriffsfähigkeit nach der Methode von *Strohecker* verursacht keine besondere Mehrarbeit, da bei der Wasseruntersuchung sowieso die freie Kohlensäure, der  $p_{\text{H}}$ -Wert und die Karbonathärte (vgl. Tabelle 7 S. 248) bestimmt werden. Man muß sich nur der Mühe unterziehen, diese drei Werte rechnerisch auszuwerten.

Wenn auch in den meisten Fällen eine nennenswerte Abweichung zwischen den sich aus der 1. und 2. Formel ergebenden Werten nicht vorhanden ist, so ist es dennoch zweckmäßig, wenn (namentlich bei höherem Magnesiumgehalt) der Wert für CaO berücksichtigt wird.

Beispiele.

Zu  $\alpha$ ) gebundene  $\text{CO}_2 = 110 \text{ mg/l}$

dann ist:  $2 \cdot \log \text{ geb. CO}_2 = 2 \cdot 2,04139 = 4,08278$

$p_{\text{H}} = 11,39 - 4,08 = 7,31$

Zu  $\beta$ ) gebundene  $\text{CO}_2 = 110 \text{ mg/l}$ ;  $\text{CaO} = 140 \text{ mg/l}$

dann ist:  $\log \text{ CaO} + \log \text{ geb. CO}_2 = 2,14613 + 2,04139 = 4,18752$

$p_{\text{H}} = 11,49 - 4,19 = 7,30$ .

Ein Vorteil des *Strohecker*-Verfahrens liegt darin, daß der Unterschied zwischen gefundenem und berechnetem  $p_{\text{H}}$ -Wert direkt einen Maßstab für die Angriffsfähigkeit des Wassers darstellen kann.

*Kegel* [Ic u. d] hält das Verfahren für zu einseitig und empfiehlt die Bestimmung der aggressiven Kohlensäure nach seinem Verfahren (s. S. 61 unter  $\gamma$ ).

## 6a. Alkalität<sup>1</sup> = Säurebindungsvermögen (S.B.V.).

Begriffsfestsetzungen<sup>2</sup>.

1. *Phenolphthalein-Alkalität*: Die bis zum Umschlag des Phenolphthalein verbrauchten  $\text{cm}^3$   $\frac{1}{10}$ n-Säure für  $100 \text{ cm}^3$  Wasser =  $p$  (=  $p$ -Wert) = Phenolphthalein-Alkalität in mval/l. Durch Multiplikation mit 2,8 erhält man die Phenolphthalein-Alkalität PA in deutschen Graden ( $^{\circ}$ d).

2. *Gesamtalkalität* = Methylorange-Alkalität: (Die bis zum Umschlag des Methylorange verbrauchten  $\text{cm}^3$   $\frac{1}{10}$ n-Säure für  $100 \text{ cm}^3$  Wasser =  $m$  (=  $m$ -Wert) = Methylorange-Alkalität in mval/l. Durch Multiplikation mit 2,8 erhält man die Gesamtalkalität MA in deutschen Härtegraden ( $^{\circ}$ d).

Unter *Säurebindungsvermögen nach Weigelt* wird die Zahl verstanden, die angibt, wieviel mg Schwefelsäure ( $\text{SO}_2$ ) 1 Liter Wasser zu binden vermag. Soll diese Zahl ausgedrückt werden, so ist der  $m$ -Wert mit 40 zu multiplizieren.

Aber auch bei Fischereiwässern hat sich allmählich der Begriff Alkalität = Säurebindungsvermögen =  $\text{cm}^3/\text{l}$  n-Säure (entsprechend  $m$ -Wert) eingebürgert (vgl. S. 55).

3. *Ätzalkalität* (Formelzeichen A):  $2p - m = \text{Ätzalkalität}$  in mval/l. Multipliziert man diese mit 2,8, erhält man die Ätzalkalität in deutschen Graden ( $^{\circ}$ d). Letztere kann man auch sofort aus der Differenz  $2 \text{ PA} - \text{MA} = \text{A}$  erhalten.

<sup>1</sup> Siehe S. 55.

<sup>2</sup> Din 8103. S. ferner Tabelle S. 54.

4. *Karbonatalkalität* (s. S. 142). Aus den  $p$ - und  $m$ -Werten (s. S. 54) kann man den Gehalt an Karbonat ( $\times 22 =$  gebundene Kohlensäure mg) 2 und Bikarbonat = Bikarbonatkohlensäure (wenn  $p = 0$  dann  $m \cdot 44 =$  mg/l Bikarbonatkohlensäure) oder die Karbonathärte (dann  $m \cdot 2,8 =$  Karbonathärte in  $^{\circ}d$ ) ermitteln.

a)  $p$ -Wert.

$\alpha$ ) *Orientierende Prüfung.*

Erforderlich. 30/200-mm-Reagensglas mit Ringmarke bei 20 cm<sup>3</sup>, ein Stopfen mit Bürette, der auf das Glas gesteckt wird, dann Phenolphthaleinlösung *R. 44* in Pipetflasche DIN Denog 1000 und  $\frac{1}{50}$ n-Salzsäure *R. 1d*.

Ausführung. Nach Füllen des Glases bis zur Ringmarke gibt man 1 Tropfen *R. 44* hinzu, dann wird die mit *R. 1d* gefüllte Bürette auf das Glas gesetzt. Man läßt vorsichtig solange Säure zufließen (zuletzt tropfenweise), bis der Umschlag auf farblos erfolgt. Die abgelesene Anzahl cm<sup>3</sup> ergibt den  $p$ -Wert.

$\beta$ ) *Bestimmung.*

Erforderlich. Eine 150-cm<sup>3</sup>-Glasstopfenflasche mit Ringmarke bei 100, ein Stopfen mit Bürette<sup>1</sup>, der auf diese Flasche gesetzt wird (S. 30, Abb. 5, Phenolphthaleinlösung *R. 44* und  $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure *R. 1b*).

Ausführung. Nach Füllen der Flasche bis zur Ringmarke gibt man 0,1 cm<sup>3</sup> (oder entsprechende Tropfenzahl) *R. 44* hinzu und verfährt wie unter  $\alpha$ ) angegeben. Die abgelesene Anzahl cm<sup>3</sup> ergibt den  $p$ -Wert. Soll die Angabe in Phenolphthalein-Alkalität erfolgen (PA.), so multipliziert man den Wert mit 2,8 oder man nimmt das mit *R. 1b* gefüllte Meßrohr Alk. Denog 1000 (s. DIN 8104). Der Stand im Meßrohr nach der Bestimmung ergibt die Phenolphthalein-Alkalität (PA.) in deutschen Graden an.

Man gibt dann dem Wasser 0,1 cm<sup>3</sup> (2–3 Tropfen) *R. 43* hinzu und titriert weiter. Der neue Stand im Meßrohr ergibt die Gesamtalkalität (= Methylorange-Alkalität [MA.] in  $^{\circ}d$ ), siehe unter Bestimmung des  $m$ -Wertes.

b)  $m$ -Wert.

Vorbehandlung. Bei Wässern mit hoher Karbonathärte S. 100, bei denen leicht ein Teil der Karbonathärte als kohlensaurer Kalk ausfällt, empfiehlt sich die Bestimmung des  $m$ -Wertes an Ort und Stelle.

Störend wirken stärkere Färbung sowie Eisen- und Manganverbindungen. Da sich Eisen(II)-salz bei der Berührung mit Luft als Eisen(III)-hydroxyd ausscheidet, empfiehlt sich ebenfalls eine Bestimmung an Ort und Stelle. Bei hohem Gehalt eines Wassers an Eisenbikarbonat und bei Anwendung von 100 cm<sup>3</sup> Wasser sind je mg/l Fe 0,036 cm<sup>3</sup> von der  $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure abzuziehen.

$\alpha$ ) *Orientierende Prüfung.* Erforderlich. Wie bei der orientierenden Prüfung des  $p$ -Wertes angegeben, jedoch statt Phenolphthaleinlösung Methylorange-lösung *R. 43*.

<sup>1</sup> Bei sehr weichen Wässern wird eine in  $\frac{1}{100}$  cm<sup>3</sup> eingeteilte Mikrobürette oder eine in  $\frac{1}{100}$  cm<sup>3</sup> eingeteilte 1-cm<sup>3</sup>-Meßpipette genommen.

**Ausführung.** Nach Füllen des Glases mit Untersuchungswasser bis zur Ringmarke oder der austitrierten Flüssigkeit (s.  $p$ -Wert) wird 1 Tropfen *R. 43* zugesetzt. Man läßt solange vorsichtig Säure *R. 1d* zufließen (zuletzt tropfenweise), bis der Umschlag von Gelb in Bräunlichgelb eintritt. Die verbrauchten  $\text{cm}^3$  (bei austitrierter Flüssigkeit +  $p$ -Wert) entsprechen dem  $m$ -Wert.

**β) Bestimmung.** Erforderlich. Wie bei der Bestimmung des  $p$ -Wertes angegeben, jedoch statt Phenolphthaleinlösung Methylorangefärbung *R. 43*.

**Ausführung.** Nach Füllen der Flasche bis zur Ringmarke wird 1 Tropfen *R. 43* zugesetzt und man läßt solange vorsichtig Säure *R. 1b* zufließen (zuletzt tropfenweise), bis der Umschlag von Gelb in Bräunlichgelb eintritt. Die verbrauchten  $\text{cm}^3$  werden dann entsprechend ausgewertet, siehe oben. Man kann auch an Stelle der Bürette das mit *R. 1b* gefüllte Meßrohr Alk. Denog 1000 (s. DIN 8104) verwenden. Nach Zusatz der Salzsäure bis zum Umschlag ergibt der Stand der Säure direkt die Karbonathärte (KH.) des Wassers.

Um Umrechnungen zu ersparen, sind die Werte für die Alkalität in  $\text{mval/l}$ , für die gebundene Kohlensäure in  $\text{mg/l}$  und für die Karbonathärte in  $^\circ\text{d}$  in der Tabelle 7 S. 248 zu ersehen.

Ist die ermittelte Karbonathärte höher als die Gesamthärte, so ist in den natürlichen Wässern Natriumbikarbonat<sup>1</sup> enthalten.

Wie bei den Begriffsfestsetzungen S. 52 angegeben, kann aus den  $p$ - und  $m$ -Werten die Ätz- und Karbonat-Alkalität, also der Gehalt eines Wassers an Hydroxyd, Karbonat und Bikarbonat festgestellt werden. Aus der folgenden Tabelle können die Werte für Hydroxyd, Karbonat und Bikarbonat mit den Äquivalenten (s. Tabelle 2 S. 244) multipliziert werden. Man erhält dann den Gehalt des Wassers an dem gesuchten Stoff in  $\text{mg/l}$ .

Ergebnis der Titration wenn*	Die untersuchte Probe enthält als $\text{mval/l}$ **		
	Hydroxyd	Karbonat	Bikarbonat
1. $p=0$	0	0	$m$
2. $p < \frac{1}{2} m$	0	$2p$	$m - 2p$
3. $p = \frac{1}{2} m$	0	$2p$	0
4. $p > \frac{1}{2} m$	$2p - m$	$2(m - p)$	0
5. $p = m$	$m$	0	0

\* <: Kleiner als; >: größer als.

\*\*  $\text{cm}^3$  Normalsäure pro 1 l Wasser vgl. S. 33.

<sup>1</sup> Direkte Bestimmung des Natriumbikarbonats nach *Mohnhaupt*: Werden bei der Bestimmung des  $m$ -Wertes für  $100 \text{ cm}^3$  Wasser  $a \text{ cm}^3 \frac{1}{10} \text{ n-Säure}$  verbraucht, so setzt man zu weiteren  $100 \text{ cm}^3 a \text{ cm}^3 \frac{1}{10} \text{ n-Lauge}$ , erhitzt auf einem Spiritusflämmchen bis zum Sieden und filtriert nach dem Abkühlen und spült 2mal mit wenig Wasser nach. Im ganzen Filtrat wird nochmals der  $m$ -Wert bestimmt. Es werden  $b \text{ cm}^3$  verbraucht. In 1 l Wasser sind dann vorhanden: Natriumbikarbonat =  $(b - a) \cdot 84 \text{ mg}$ , Kalziumbikarbonat =  $(2a - b) \cdot 28 \text{ mg}$  berechnet als  $\text{CaO}$ ,  $(2a - b) \cdot 81 \text{ mg}$ , berechnet als  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ .

## Beispiele:

Hydroxyd	Karbonat	Bikarbonat
$\times 37 = \text{Ca}(\text{OH})_2$ in mg/l	$\times 50 = \text{CaCO}_3$ in mg/l	$\times 81 = \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ in mg/l
$\times 40 = \text{NaOH}$ „ „	$\times 53 = \text{Na}_2\text{CO}_3$ „ „	$\times 84 = \text{NaHCO}_3$ „ „
$\times 28 = \text{CaO}$ „ „	$\times 22 = \text{geb. CO}_2$ „ „	$\times 44 = \text{Bikarbonat CO}_2$

Über die Natronzahl und Alkalitätszahl s. unten.

### c) Bestimmung des $p$ - und $m$ -Wertes in Gegenwart von Phosphat.

Da viele Kesselspeisewässer mit Phosphat aufbereitet werden, so kann nach *Splittgerber* [I $g$ ] die Alkalität und der Phosphatgehalt nach dem Verfahren von *R. Müller* [I] bestimmt werden.

Die Natronlauge errechnet sich auch in Gegenwart von Trinatriumphosphat aus der Gleichung  $(2p - m) \cdot 40 = \text{mg/l NaOH}$ . (1)

Für die Ermittlung der Soda dagegen wird wie folgt verfahren:

Erforderlich. Wie bereits unter a) und b) angegeben, sowie ein kleines Handgebläse<sup>1</sup>.

Ausführung. Man bestimmt wie üblich den  $p$ - und  $m$ -Wert, dann werden noch einige  $\text{cm}^3$  *R. 15* zugefügt. Der Gesamtsäureverbrauch wird als  $S$ -Wert bezeichnet. Sodann wird Luft durchgeblasen. Nach dem Verjagen der Kohlensäure wird mit *R. 9b* so lange zurücktitriert, bis eine schwache Phenolphthaleinrosafärbung auftritt. Der Verbrauch an Lauge wird als  $L$ -Wert bezeichnet.

Der Sodagehalt ist dann:

$$(S - L) \cdot 2 \cdot 53 = \text{mg/l Na}_2\text{CO}_3. \quad (2)$$

Außerdem kann der Gehalt an Phosphat nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$[m - (S - L)] \cdot 71 = \text{mg/l P}_2\text{O}_5.$$

Sollte bei der Gleichung (1) für NaOH ein Wert „Null“ sich ergeben, so kann im Wasser nur  $\text{NaHCO}_3$  neben  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (und gegebenenfalls neben  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) vorhanden sein. In diesem Falle gilt Sodatormel (2) nicht, vielmehr ist folgendermaßen zu rechnen:

$$\text{NaHCO}_3 (\text{mg/l}) = [S - (L - b) - 2p] \cdot 84 = [S + b - (2p + L)] \cdot 84$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{mg/l}) = 2p \cdot 53 = 106p. \quad (b = \text{Blindwert} = 0,20.)$$

### d) Bestimmung der Natronzahl.

Natronzahl =  $\text{mg/l Ätznatron} + \frac{\text{mg/l Soda}}{4,5}$  [außerdem bei Zusatz von Sulfid oder Phosphat  $\left( + \frac{\text{Na}_2\text{SO}_3}{4,5} + \frac{\text{Na}_3\text{PO}_4 + 10 \text{H}_2\text{O}}{1,5} \right)$ ]

$$\text{Natronzahl} = (2p - m) \cdot 40 + \frac{2 \cdot (m - p) \cdot 53}{4,5} = 56,5p - 16,5m.$$

### e) Bestimmung der Alkalitätszahl.

$$\text{Alkalitätszahl} = 40 \cdot p.$$

<sup>1</sup> Kleiner Gummiball mit Schlauchansatz. An diesem ist ein Glasrohr angebracht, das an einem Ende zu einer Kugel ausgeblasen ist, die eine Reihe kleiner Löcher enthält. Beim Eintauchen in das Wasser tritt eine Perlung der Luft ein.

**6b. Azidität = Alkalibindungsvermögen (A.B.V.).**

(Verbrauch an n-Natronlauge für 1 Liter Wasser bis zum Umschlag eines Indikators.)

Man unterscheidet *Methylorange-Azidität*<sup>1</sup> gegen den Indikator Methylorange (Rotfärbung = Mineral- oder organische Säure) und *Gesamtazidität* gegen den Indikator Phenolphthalein.

Freie anorganische Säuren können in Abwässern von Beizereien, Walzwerkbetrieben, galvanostegischen Anstalten usw., organische Säuren in Abwässern von Zuckereien und Stärkefabriken auftreten.

**a) Bestimmung der Methylorange-Azidität.**

**Vorbehandlung.** Gefärbte Wässer können durch Behandeln einer bestimmten Menge mit salzfreier Aktivkohle entfärbt werden. Störend wirken außer färbenden Stoffen auch Schwermetalle. In diesem Falle muß man durch kräftiges Umschwenken und nur tropfenweises Zugeben der Lauge sorgen, daß die einfallende Lauge nicht schon infolge der örtlichen Konzentration größere Mengen des Metallsalzes fällt, das sich in der immer dünner werdenden überschüssigen Säure nur sehr schwer wieder löst. Wenn man aber die Fällung des Metalles bei der Titration möglichst verhindert, erhält man brauchbare Resultate.

**Erforderlich.** Eine Glasstopfenflasche von 150 cm<sup>3</sup> Inhalt mit Ringmarke bei 100, MethylorangeLösung *R. 43* in Pipettflasche DIN Denog 1000 und  $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge *R. 9b* [oder ein Reagensglas 30/200 mm mit Ringmarke bei 20 cm<sup>3</sup> und  $\frac{1}{50}$ n-Natronlauge (*R. 9d*)].

**Ausführung.** Zu 100 cm<sup>3</sup> Untersuchungswasser werden 0,1 cm<sup>3</sup> (= 2–3 Tropfen) *R. 43* oder zu 20 cm<sup>3</sup> 1 Tropfen zugesetzt. Bei Anwesenheit von freier Säure tritt Rotfärbung ein. Aus einer mit *R. 9b* bzw. *9d* gefüllten Bürette (s. Abb. 5 S. 30) wird so lange tropfenweise Lauge zugegeben, bis die Färbung nach Orange umschlägt. Die verbrauchten cm<sup>3</sup> Lauge sind gleich  $mval/l = cm^3 n\text{-Säure für 1 Liter}$ .

Die Einheitsverfahren [III, 26] lassen cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$ n-Lauge für ein Liter Untersuchungswasser angeben. Diese Angabe kann aber irreführend wirken.

**b) Bestimmung der Phenolphthalein-Azidität  
(= Gesamtazidität).**

Bei den meisten natürlichen Wässern ist die Phenolphthalein-Azidität auf den Gehalt an freier Kohlensäure zurückzuführen (s. S. 57).

Bei Abwässern, z. B. aus Zuckerfabriken, kann die freie organische Säure an Ort und Stelle bestimmt werden.

**Gesamte freie Säure.** 100 cm<sup>3</sup> Abwasser werden mit  $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge *R. 9b* und 2 Tropfen Phenolphthalein *R. 44* als Indikator mit Hilfe der Titrierflasche (s. Abb. 5 S. 30) in der Kälte titriert. 1 cm<sup>3</sup> = 1 mval/l = 2,8°d Gesamtsäure (Wert *a*).

**Freie organische Säure.** 100 cm<sup>3</sup> Abwasser werden 10 Minuten mittels eines kleinen Handgebläses (vgl. Fußnote 1 S. 55) belüftet und dann mit *R. 9b* gleicherweise wie oben titriert. 1 cm<sup>3</sup> = 1 mval/l = 2,8°d freie organische Säure (Wert *b*).  $a - b$  = freie Kohlensäure.

<sup>1</sup> Kongorot ist weniger geeignet, s. Fußnote 1 S. 47.

7. Kohlensäure<sup>1</sup>.

Die im Wasser enthaltene Gesamtkohlensäure setzt sich zusammen aus:

- a) gebundene Kohlensäure (s. S. 53)  $\left\{ \begin{array}{l} \text{ganz gebundene, z. B. CaCO}_3, \\ \text{halb gebundene, z. B. Hälfte der Kohlensäure} \\ \text{vgl. Bestimmung der Alkalität} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{in Ca(HCO}_3)_2 \\ \text{zugehörige Kohlensäure,} \\ \text{rostschutzverhindernde Kohlensäure (Über-} \\ \text{schuß der freien über die zugehörige Kohlen-} \\ \text{säure, s. S. 60).} \end{array} \right. \end{array} \right.$
- b) freier Kohlensäure (vgl. Bestimmung der Azidität)

Die kalkaggressive Kohlensäure ist nicht einfach die rostschutzverhindernde Kohlensäure (Näheres s. unter d S. 60).

Die Bestimmung der Gesamtkohlensäure ist etwas umständlich und bietet namentlich bei sehr geringem Kohlensäuregehalt sehr viele Fehlerquellen. Sie wird aber sehr oft bei Mineralwasseruntersuchungen durchgeführt. Meist treibt man nach Ansäuerung die Kohlensäure mit Wasserstoff oder durch Erhitzen (nach *Fresenius* [I]) aus und bringt sie nach Bindung in Kalilauge zur Wägung.

Eine auf letzterem Prinzip beruhende Apparatur<sup>2</sup> ist von *Neumüller* zusammengestellt.

## a) Gebundene Kohlensäure.

Die gebundene Kohlensäure<sup>3</sup> sowie die Bikarbonatkohlensäure ergeben sich aus der Bestimmung der Alkalität (dem S.B.V.), s. S. 53.

## b) Freie Kohlensäure.

Während die anderen gelösten Gase, z. B. Sauerstoff und Schwefelwasserstoff, sehr oft an Ort und Stelle nur fixiert, d. h. gebunden werden können, so daß die weitere Bestimmung im Laboratorium erfolgen kann, ist dies bei der freien Kohlensäure in natürlichen Wässern durch Bindung mit Natriumhydroxyd nur dann möglich, wenn im Laboratorium aus den *p*- und *m*-Werten (s. S. 54) des behandelten und des nichtbehandelten Wassers die Zunahme der gebundenen und der Bikarbonatkohlensäure (s. oben) festgestellt werden kann.

Es ist sehr häufig zweckmäßig, die Bestimmung der freien Kohlensäure an Ort und Stelle durchzuführen. Bei Mineralwässern ist es z. B. unbedingt erforderlich, die in den frei aufsteigenden Gasen enthaltene freie Kohlensäure, die man zweckmäßig in einem Gasammeltrichter auffängt, mit Hilfe einer Gasbürette nach *Hempel*<sup>4</sup> festzustellen. Die im Wasser enthaltene Kohlensäure kann man namentlich bei höherem Kohlensäuregehalt, z. B. bei Mineralwasser und Badewasser, durch Ausschütteln feststellen. Hierzu wird u. a. z. B. das Schüttelrohr nach *Haertl*<sup>5</sup> benutzt.

<sup>1</sup> S. auch S. 59 und 60.

<sup>2</sup> Zu beziehen durch die Fa. M. W. Herbig, Darmstadt, Schloßgartenstr. 5.

<sup>3</sup> Bei Bikarbonat Hälfte der Bikarbonat-Kohlensäure.

<sup>4</sup> Näheres s. bei *R. Fresenius* [I].

<sup>5</sup> Kohlensäurebestimmungsapparat „Karat“, Fa. I. u. H. Lieberg, Kassel, Postschließfach 94.

Die Probenentnahme aus Zapfhähnen erfolgt mit einem Gummischlauch, der bis auf den Boden der Flasche geführt ist (s. S. 25 unter 7), aus Pumpbrunnen mit einem Trichter an den ein Gummischlauch befestigt ist (s. S. 24 unter 5) und aus Behältern und offenen Wasseransammlungen mit Entnahmeapparaten (s. S. 27 unter C).

**α) Maßanalytisches Verfahren.** Die Bestimmung ist die gleiche wie zur Feststellung der Phenolphthalein-Azidität (dem A.B.V.) s. S. 56. Da durch den oft sehr geringen Gehalt an freier Kohlensäure das Alkalibindungsvermögen sehr niedrig ist, wird statt  $\frac{1}{10}$ -n-Natronlauge eine schwächere genommen. Das Verfahren ist genormt (DIN 8105).

**Fehlerquellen.** Störend wirken Eisen und Härtebildner in größerer Menge von mehr als 3 mg/l Eisen bzw. mehr als  $10^{\circ}$  dKH (Karbonathärte). Stärkere Färbung des Wassers beeinträchtigt die Ermittlung des Umschlagpunktes, nicht aber die Bestimmung selbst.

**Vorbehandlung.** Eisenhaltiges oder an Karbonathärte reiches Wasser wird vor Ausführung der Bestimmung mit 20–30 Tropfen *R. 59* versetzt oder mit destilliertem Wasser verdünnt.

**Erforderlich.** Ein Mischzylinder 100 E Denog 51 oder eine 150 cm<sup>3</sup> Glasstopfenflasche mit Ringmarke bei 100, eine Bürette mit Hahn Denog 55 oder eine Bürette entsprechend Abb. 5, S. 30, Phenolphthaleinlösung *R. 44* in Pipettflasche DIN Denog 1000, Seignettesalzlösung *R. 59* in Tropfflasche und  $\frac{1}{50}$ -n-Natronlauge *R. 9d*.

**Ausführung.** Nach Entfernen des über der Marke 100 stehenden Wassers durch vorsichtiges Absaugen oder Abgießen fügt man 0,1 cm<sup>3</sup> *R. 44* in Tropfen hinzu, räufelt dann aus der Bürette in den Zylinder (oder die Flasche) etwas *R. 9d*, verschließt ihn mit dem Glasstopfen und kippt ihn langsam um (nicht schütteln), so daß das Wasser in drehende Bewegung kommt. Dann setzt man erneut etwas *R. 9d* zu, verschließt den Zylinder (oder die Flasche), kippt ihn um und fährt so fort, bis die Flüssigkeit eine auch nach 5 Minuten langem Stehen nicht mehr verblassende, schwache, aber entschieden sichtbare rosenrote Färbung angenommen hat. Eisenhaltiges oder an Karbonathärte sehr reiches Wasser wird vor Ausführung der Bestimmung mit einer 1–2 cm<sup>3</sup> entsprechenden Tropfenzahl *R. 59* versetzt.

Man sollte auch eine zweite Bestimmung vornehmen, indem man gleich beim Beginn des Titrierens fast die ganze Menge des *R. 9d*, die beim ersten Versuch verbraucht wurde, auf einmal zur Wasserprobe gibt und die Bestimmung durch Hinzuträufeln von einigen weiteren Tropfen *R. 9d* beendet. Die zweite Bestimmung ist genauer, da bei der ersten etwas Kohlensäure (etwa 5%) verlorengeht.

**Berechnung.** Jeder cm<sup>3</sup> *R. 9d* entspricht 0,88 mg Kohlensäure, bei Anwendung von 100 cm<sup>3</sup> Wasser 8,8 mg/l Kohlensäure.

Statt  $\frac{1}{50}$ -n-Natronlauge wird häufig  $\frac{1}{40}$ -n (bei Anwendung<sup>1</sup> von 100 cm<sup>3</sup> Wasser entspricht dann 1 cm<sup>3</sup> 0,25 cm<sup>3</sup> n-Lauge für 1 l Wasser = 0,25 Millimol/l CO<sub>2</sub>

<sup>1</sup> Werden bei weichen Wässern 200 cm<sup>3</sup> genommen, so sind die mg/l-Werte zu halbieren.

<sup>2</sup> Da NaOH 1 Mol CO<sub>2</sub> bindet, so entspricht 1 cm<sup>3</sup> n-Lauge für 1 l Wasser nicht 1 Millival, sondern 1 Millimol/l CO<sub>2</sub>.

oder  $0,25 \times 44 = 11$  mg/l freie Kohlensäure) oder  $\frac{1}{20}$ n-Natronlauge (1 cm<sup>3</sup> = 22 mg/l freie Kohlensäure) genommen.

Abänderungen beziehen sich besonders auf die Wahl eines anderen Indikators an Stelle von Phenolphthalein.

**β) Bestimmung durch Berechnung.** Aus dem ermittelten  $p_H$ -Wert und der ermittelten gebundenen Kohlensäure kann man bei den meisten natürlichen Wässern die freie Kohlensäure berechnen (s. auch S. 50). Ist  $p_H$  der ermittelte  $p_H$ -Wert,  $g$  die gebundene Kohlensäure in mg/l und  $f$  die gesuchte freie Kohlensäure in mg/l, so liest man in der Tabelle 10 S. 250 den dem  $p_H$ -Wert entsprechenden  $x$ -Wert ab; es ist dann

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

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

Beispiel. Kohlensäure (CO<sub>2</sub>): 34 mg/l (freie Kohlensäure).

Bei Millimolangabe entspricht 1 Millimol Kohlensäure 44 mg.

### c) Zugehörige Kohlensäure.

Man kann auf Grund der Gesamtalkalität (S. 52), der Karbonathärte (S. 52) oder der gebundenen Kohlensäure (S. 53) die zugehörige freie Kohlensäure einer Tabelle entnehmen (vgl. Tabelle 7 S. 248).

Die Tabelle ist zu ungenau, wenn das Wasser außer Kalziumbikarbonat noch andere Kalziumsalze (s. *Wette* [I]) oder Magnesium- oder Natriumbikarbonat<sup>1</sup> enthält.

Die zugehörige Kohlensäure läßt sich nach *Tillmans* und *Heckmann* [Ia] — wenn man die Werte in mg/l ausdrückt — nach der Gleichung berechnen:

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

Für verschiedene Temperaturen betragen nach diesen Autoren die Konstanten:

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

Beispiel. Ergab die Methylorangetitration (vgl. S. 54) 100 mg gebundenes CO<sub>2</sub> im Liter, die Kalkbestimmung 80 mg CaO im Liter und war die Temperatur unter 17°, so ist die zugehörige Kohlensäure:  $10000 \cdot 80 \cdot 2 \cdot 10^{-5} = 16$  mg/l freie zugehörige CO<sub>2</sub>.

*Otto Seifert* [I] hat ein Nomogramm auf Grund der Kalkhärten und der Alkalität (gebundene Kohlensäure) aufgestellt.

*Kegel* [Ic u. d.] bestimmt für jedes Wasser die Gleichgewichtskonstante in dem mit Marmor behandelten Wasser (s. unter dγ S. 61).

<sup>1</sup> Auch in diesem Fall sind die Kalzium- und Hydrokarbonationen nicht nahezu äquivalent. Natriumbikarbonat benötigt keine freie zugehörige Kohlensäure.

$$K_1 = \frac{\text{freie CO}_2}{(\text{geb. CO}_2)^3} \text{ oder } \frac{\text{freie CO}_2}{(\text{Karbonathärte})^3}.$$

Dann ist im *unbehandelten* Wasser: zugehörige  $\text{CO}_2 = (\text{Karbonathärte})^3 \cdot K_1$ .

#### d) Kalkaggressive Kohlensäure.

Die kalkaggressive Kohlensäure ist nicht einfach die rostschutzverhindernde Kohlensäure<sup>1</sup>, da beim Angriff auf den kohlen-sauren Kalk der Baumaterialien der Gehalt an gelöstem Kalziumbikarbonat, somit auch der der gebundenen Kohlensäure steigt (Näheres s. weiter unten). Damit dieses Kalziumbikarbonat in Lösung bleibt, ist wiederum eine gewisse Menge zugehöriger Kohlensäure notwendig (mit ansteigender gebundener Kohlensäure steigt also auch die zugehörige).

**α) Bestimmung durch Berechnung.** Man benutzt, besonders wenn wenig Magnesiumverbindungen vorhanden sind, die auf Grund der Arbeiten von *Tüllmans* berechnete Tabelle 8 (S. 249) von *Lehmann* und *Reuss*. Zum Wert für die freie Kohlensäure addiert man den für die gebundene (vgl. S. 53). Man sucht in der Tabelle, unter *s* diese Summe auf und findet in der zweiten Reihe unter *G* die berechnete Summe der gebundenen plus der aggressiven Kohlensäure. Von dem unter *G* gefundenen Wert zieht man nun den Wert für die gebundene Kohlensäure ab. Die Differenz ist der gesuchte Wert für die kalkaggressive Kohlensäure.

**β) Marmorauflösungsversuch nach Heyer.** Er ist besonders dann von großem Nutzen, wenn Zweifel bestehen, ob die rechnerisch ermittelte Kohlensäure zutreffend ist, besonders wenn andere Salze (Magnesiumverbindungen, hohe Nichtkarbonathärte usw.) im Wasser enthalten sind.

An Ort und Stelle wird eine 500 cm<sup>3</sup> fassende Flasche mit Glasstopfen, die vorher mit 2–3 g Marmor *R. 60* beschickt wurde (die Eigenlöslichkeit des Marmors wird nach *Strohecker*, *Schilling* und *Budenbender* [Ib] herabgesetzt, wenn der Marmor vorher mit kohlen-säurefreiem Wasser ausgekocht wird), füllt man ohne Gasverluste bis zum Halse mit Wasser, mischt gut und läßt sie 3–4 Tage unter häufigem Umschütteln verschlossen stehen oder bewegt die Flasche 4 Stunden im Schüttelapparat.

Dann wird vom Ungelösten abfiltriert unter Verwerfung der ersten Anteile. Man pipettiert 100 cm<sup>3</sup> ab und bestimmt mit  $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure *R. 1b* und Methylorange *R. 43* die Bikarbonatkohlensäure.

Verbrauchte cm<sup>3</sup> *R. 1b* im behandelten Wasser minus verbrauchte Kubikzentimeter *R. 1b* im unbehandelten Wasser = infolge Umwandlung der aggressiven Kohlensäure in in Lösung gegangenes Kalziumkarbonat.

Jeder cm<sup>3</sup> *R. 1b* Mehrverbrauch zeigt bei Anwendung von 100 cm<sup>3</sup> Wasser 50 mg/l CaCO<sub>3</sub> bzw. 22 mg/l aggressive Kohlensäure an.

<sup>1</sup> Der Ausdruck ist von *Tüllmans* für eisenaggressive Kohlensäure geprägt worden, da bei Vorhandensein eines Überschusses an freier Kohlensäure über die zugehörige keine Veränderung des Rostes durch Schutzbeläge eintreten kann.

Marmor ist in kohlenstoffsaurem, destilliertem Wasser (zu etwa 15 mg/l) löslich. Man würde somit irrtümlich etwa 6,6 mg/l aggressive  $\text{CO}_2$  finden. Die Löslichkeit verringert sich in kalziumbikarbonathaltigem Wasser und ist schon bei 22 mg/l gebundener  $\text{CO}_2$  nach *Tillmans* [Ia] belanglos.

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

Beispiel. Kalkaggressive Kohlensäure ( $\text{CO}_2$ ): 32 mg/l.

$\gamma$ ) Verfahren nach *Kegel*. *Kegel* [I c u. d] hat von der Überlegung ausgehend, daß jedes Wasser seine ihm eigentümliche Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtskurve besitzt, das *Heyersche* Verfahren etwas abgeändert und in Verbindung mit der *Tillmanschen* Gleichgewichtskurve gebracht (s. a. unter c S. 59).

Er bestimmt Karbonathärte =  $c$  und freie Kohlensäure =  $f$  in der unbehandelten (A) und in der mit Marmor behandelten (B) Wasserprobe.

Beispiel Fall A:  $c = 10,6^\circ$ ,  $f = 68$  mg/l, Fall B:  $c_1 = 11,9^\circ$ ,  $f_1 = 51$  mg/l.

Gleichgewichtskonstante  $K = \frac{51}{(11,9)^3} = 0,03$ . Zugehörige  $\text{CO}_2 = (10,6)^3 \cdot 0,03 = 36$  mg/l. Aggressive  $\text{CO}_2 = 68 - 36 = 32$  mg/l.

## 8. Sauerstoff.

Der Sauerstoffgehalt eines Wassers gibt die an der Entnahmestelle ermittelte Menge Sauerstoff in mg/l an. Sauerstoffarmut kommt nur bei manchen Grundwässern und verschmutzten Oberflächenwässern vor. Über die Entstehung und Beurteilung des Sauerstoffs s. S. 142, im Kesselbetrieb s. S. 171.

Die Probeentnahme erfolgt: aus Zapfhähnen mit einem Gummischlauch, der bis auf den Boden der Probeflasche geführt ist (s. S. 25 und S. 58), aus Pumpbrunnen mit einem Trichter, an dem ein Gummischlauch befestigt ist s. S. 24 unter 5), und aus Behältern und offenen Wasseransammlungen mit Entnahmeflaschen und Füllrohr oder mit Entnahmeapparat (s. S. 27 unter C).

Die Temperatur des Wassers muß stets bestimmt werden, da die Löslichkeit des Sauerstoffs von der Temperatur abhängig ist (s. Tabelle 6 S. 247). Bei der Sauerstoffbestimmung wird der Sauerstoff entweder durch Mangan(II)salz oder Eisen(II)salz gebunden<sup>1</sup>.

Sehr oft wird eine direkte Sauerstoffbestimmung an Ort und Stelle nicht notwendig sein. Stets sind aber Vorbereitungen für die Sauerstoffbestimmungen erforderlich<sup>2</sup>.

### a) Kolorimetrische Bestimmung.

#### $\alpha$ ) Orientierende Prüfung durch Färbung des oxydierten Mangan(II)chlorids.

Wird entsprechend der Fußnote 2 dem zu untersuchenden Wasser Mangan(II)chlorid und Natriumhydroxyd zugesetzt, so entsteht bei sauerstofffreiem Wasser eine fast weiße, bei sauerstoffarmen eine hellgelbe und bei sauerstoffreichen eine dunkelbraune Färbung. Allmählich bildet sich ein mehr oder weniger gefärbter Niederschlag. Aus der entstandenen Färbung kann man nach eigener Erfahrung ungefähr auf die Höhe des Sauerstoffgehaltes schließen.

<sup>1</sup> Andere Stoffe, die gleichfalls durch Mangan- oder Eisen(II)salze gebunden werden, müssen entfernt oder unschädlich gemacht werden.

<sup>2</sup> Entweder werden zur Verhinderung des biologischen Lebens Natriumhydroxydtabletten *R. 10b* (2–3 Tabletten bei einer 100–150 cm<sup>3</sup>, 5 Tabletten bei einer 250 cm<sup>3</sup>-Flasche) gegeben, oder man bindet den Sauerstoff gleich ab, indem man entweder Mangan(II)chlorid oder Eisen(II)sulfat und Natriumhydroxyd zugibt (s. maßanalytische Vorschriften S. 62).

β) Bestimmung mit *o*-Tolidin.

Durch Farbvergleich lassen sich geringere Sauerstoffgehalte als bei der maßanalytischen Bestimmung feststellen. Die Bestimmung dieser geringen Sauerstoffmengen ist namentlich für Kesselspeisewasser und Kesselwasser<sup>1</sup> (s. S. 174) notwendig. Bei letzterem müssen wegen der hohen Alkalität noch einige Tropfen Salzsäure<sup>2</sup> zugesetzt werden. Ein größerer Gehalt an Eisen(III)-verbindungen stört<sup>3</sup>.

Erforderlich: 100 cm<sup>3</sup> Glasstopfenflasche mit genau bekanntem Inhalt, Komparator (s. S. 30), Mangan(II)chloridlösung *R. 122*, Kalilauge<sup>4</sup>, konzentrierte Salzsäure *R. 2a* und *o*-Tolidinlösung<sup>5</sup>.

Ausführung. In die sachgemäß entnommene Wasserprobe werden 0,25 cm<sup>3</sup> *R. 122* und 0,5 cm<sup>3</sup> Kalilauge mit Pipetten bis nahe an den Boden der Flasche zugegeben. Nach teilweisem Absetzenlassen wird umgeschüttelt und nochmals absetzen gelassen. Dann werden 2 cm<sup>3</sup> *R. 2a* und 2 cm<sup>3</sup> *o*-Tolidinlösung auf den Boden der Flasche zugesetzt und bis zur Auflösung des Niederschlages umgeschüttelt. Nach 5 Minuten langem Stehen füllt man entweder in die 40 mm-Küvette und bestimmt mit der Farbscheibe 3060/92a Sauerstoffwerte von 0,015—0,15 oder mit der 13 mm-Küvette und Farbscheibe 3060/92b Sauerstoffwerte von 0,15 bis 0,45 mg/l. <sup>4</sup>

b) Maßanalytische Bestimmung.

α) Mit Mangan(II)-Salz.

Bei größerem Gehalt an reduzierenden Stoffen (organische Stoffe, Sulfid usw.) muß entweder ihr Jodbindungsvermögen getrennt bestimmt<sup>6</sup> oder ein abgeändertes Verfahren angewandt werden (s. Fußnote 3 S. 63).

Winklersches Verfahren. Vorbehandlung. Eisen(II)-verbindungen müssen bei genaueren Bestimmungen durch Abzug bei der Berechnung berücksichtigt werden. Bei Eisen(III)-verbindungen nimmt man zur Auflösung des Manganniederschlags Phosphorsäure statt Salzsäure.

Nitrit ist nach der Fällung vor der nachfolgenden Bestimmung durch Zusatz von Natriumazidlösung zu zerstören. Sulfid ist in einer getrennten Probe zu bestimmen (s. Fußnote 6) und bei der Berechnung zu berücksichtigen.

Erforderlich: Eine Glasstopfenflasche von etwa 125—150 cm<sup>3</sup> mit Ringmarke bei 100, eine auf die Flasche zu setzende Bürette (s. Abb. 5 S. 30),

<sup>1</sup> Das Kesselwasser muß vorher auf 20° gebracht werden.

<sup>2</sup> Nur wenn im Augenblick der Zugabe des Tolidins der  $p_{\text{H}}$ -Wert des Wassers nicht über 2 ist, entwickelt sich eine stabile Färbung, die ihr Maximum nach 5 Minuten hat.

<sup>3</sup> Nicht mehr als 10 mg/l.Fe. Bei der Probeentnahme dürfen keine Rostteilchen in das Wasser gelangen.

<sup>4</sup> 70 g Kaliumhydroxyd werden in Wasser gelöst. Nach Abkühlung auf 100 cm<sup>3</sup> aufgefüllt.

<sup>5</sup> Bei dem Gebrauch der Farbscheibe ist eine Sondertolidinlösung (Fa. Hellige u. Co., Freiburg i. Br.) notwendig.

<sup>6</sup> Man gibt zu 100 cm<sup>3</sup> Untersuchungswasser 10 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{100}$ n-Jodlösung *R. 12b*, läßt 10 Minuten stehen und titriert mit  $\frac{1}{100}$ n-Natriumthiosulfatlösung *R. 13b*. Anschließend stellt man den Verbrauch von  $\frac{1}{100}$  *R. 13b* für 10 cm<sup>3</sup> *R. 12b* fest. Der Mehrverbrauch dieser zweiten Titration entspricht dem von organischen oder anderen reduzierenden Stoffen aufgenommenen Jod und ist bei der Sauerstoff-Titration abzuziehen.

Natriumhydroxydtabletten *R. 10b* oder 40proz. Natronlauge *R. 10a*, Mangan(II)-chloridtabletten *R. 122b* oder 80proz. Mangan(II)chloridlösung *R. 122a* in Pipettenflasche, 5proz. Natriumazidlösung *R. 99* in Pipettenflasche, konzentrierte Salzsäure *R. 2a* oder konzentrierte Phosphorsäure *R. 6*, 50proz. Kaliumjodidlösung *R. 123* in Pipettenflasche, 1proz. Stärkelösung *R. 65* und  $\frac{1}{100}$ n-Thiosulfatlösung *R. 13b*.

Ausführung. Zu der sachgemäß entnommenen Probe (s. S. 61) werden eine halbe Tablette *R. 122b* oder  $0,5 \text{ cm}^3$  *R. 122a* und dann 2 Tabletten *R. 10b* oder  $0,5 \text{ cm}^3$  *R. 10a* gegeben<sup>1</sup>. Unter Vermeidung von Luftblasen wird der Glasstopfen auf die Flasche gesetzt und gut durchgeschüttelt. Nach Absetzen des Niederschlages werden bei abgenommenem Stopfen  $0,5 \text{ cm}^3$  *R. 123* (bei Anwesenheit von Nitrit zunächst  $0,3 \text{ cm}^3$  *R. 99*) zugesetzt und dann der Hals der Flasche mit *R. 2a* (oder bei Vorhandensein von Eisen(III)verbindungen *R. 6*) angefüllt<sup>2</sup>.

Nach Absinken der Säure wird der Stopfen aufgesetzt und der Niederschlag durch Schütteln in Lösung gebracht. Nach viertelstündigem Stehen gießt man die Flüssigkeit bis zur Ringmarke 100 ab und titriert mit Hilfe der aufgesetzten Bürette nach Zugabe von *R. 65* mit *R. 13b*. Für viele Fälle der Praxis sind die in geringen Mengen zugeführten Reagenzien belanglos.

Berechnung. Sauerstoff  $\text{mg/l} = (\text{verbrauchte } \text{cm}^3 \text{ } R. 13b \cdot 0,08 \cdot 1000) : 100 = \text{verbrauchte } \text{cm}^3 \text{ } R. 13b \times 0,8.$  (1)

Für eine genauere Bestimmung verwendet man eine Flasche mit auf  $0,1 \text{ cm}^3$  genau bekannten Inhalts (s. Abb. 2 S. 22) und gießt nach Lösung des Niederschlages in Säure den Inhalt in eine größere Flasche und titriert wie oben.

Berechnung.

$$\frac{x \text{ cm}^3 \text{ verbrauchtes } R. 13b \cdot 0,08 \cdot 1000}{\text{Inhalt der Flasche} - 1 \text{ cm}^3} = \text{mg/l O}_2. \quad (2)$$

Findet man nach dem Winklerschen Verfahren 0 Sauerstoff, so kann doch unter Umständen  $0,025 \text{ mg/l}$  vorhanden sein. Sehr kleine Sauerstoffmengen lassen sich genauer mit o-Tolidin (s. S. 62) feststellen.

Abänderung des Winklerschen Verfahrens nach Bruhns<sup>3</sup> [III, 26]. Erforderlich. Wie unter  $\alpha$ ) angegeben, aber Glasstopfenflasche mit geeichtem Inhalt, außerdem Kaliumbikarbonatpulver.

<sup>1</sup> Im Kesselhausbetrieb wird die Mangan(II)chloridlösung und dann die Lauge mit Hilfe langstieliger Pipette zugesetzt, um auch den Eintritt von Spuren Sauerstoff zu vermeiden.

<sup>2</sup> Bei sehr genauen Bestimmungen läßt man  $3 \text{ cm}^3$  der Säure mit Hilfe einer Pipette vorsichtig auf dem Boden der Flasche ausfließen.

<sup>3</sup> Das Verfahren ist namentlich dann anzuwenden, wenn die an Ort und Stelle angesetzten Wasserproben längere Zeit transportiert werden müssen. Ferner kommt es auch für an organischen Stoffen reichen Wässern in Betracht. Für derartige oder für sulfithaltige Wässer ist das Verfahren von Alsterberg (III, 32) besonders geeignet, da zunächst eine Oxydation mit Bromlösung und Zurücknahme des überschüssigen Broms mit Salizylatlösung, vor Anwendung des Winklerschen Verfahrens vorgenommen wird.

**Ausführung.** Zu dem Manganniederschlag (s. unter  $\alpha$ ) gibt man etwa 3 g Kaliumbikarbonat hinzu und löst unter Umschwenken.

Der entstehende sandige Niederschlag ist gegen Sauerstoff unempfindlich und kann nach vorsichtigem Abgießen der Flüssigkeit, wenn nötig, zur Entfernung der organischen Stoffe auf einem Papierfilter oder Wattebausch ausgewaschen werden.

Zur Bestimmung wird der Niederschlag in der Flasche, gegebenenfalls nebst Filter, mit etwa 0,3 cm<sup>3</sup> *R. 99*, 0,5 cm<sup>3</sup> *R. 123*, und 3 cm<sup>3</sup> *R. 2a* oder *R. 6* (s. S. 62) versetzt und in verschlossener Flasche 10 Minuten stehengelassen.

Das in Freiheit gesetzte Jod wird mit *R. 13b* nach Zusatz von etwas *R. 65* titriert.

**Berechnung.** Bei der Berechnung nach Gleichung (2) ist der Inhalt der benutzten Flasche und die Menge der zugesetzten Reagenzien (s. S. 63) zu berücksichtigen. Für das zugesetzte Kaliumbikarbonat ist 1 cm<sup>3</sup> mehr abzuziehen.

$$\frac{z \text{ cm}^3 \text{ verbrauchtes } R. B. 11 \cdot 0,08 \cdot 1000}{\text{Inhalt der Flasche} - 2 \text{ cm}^3}$$

$\beta$ ) *Mit Eisen(II)salz.*

Von den vielen Verfahren seien kurz das von *Miller* und das von *Leithe* [I] angegeben.

**Verfahren nach Miller.** Das Verfahren hat sich namentlich zur Untersuchung an Ort und Stelle bewährt<sup>1</sup>.

Erforderlich. 20 cm<sup>3</sup>-Bürette mit 10 cm langausgezogener Spitze, ein Glaszylinder von 15 cm Höhe und 3,5 cm l. W. mit Vorrichtung zum Festklemmen der Bürette, Rührer aus Glas mit ringförmig gebogenem Ende zum Mischen der Flüssigkeit durch Auf- und Abbewegen<sup>2</sup>. Seignettesalzlösung *R. 124* Phenosafraninlösung *R. 125*, Eisen(II)ammoniumsulfatlösung *R. 126*.

**Ausführung.** In den Zylinder werden 5 cm<sup>3</sup> *R. 124* und 2 bis 3 Tropfen *R. 125* gegeben und 50 cm<sup>3</sup> des Untersuchungswassers vorsichtig pipettiert, so daß kein Sauerstoff beim Ausfließen aufgenommen werden kann. Mit dem Glasrührer wird die Flüssigkeit durch ganz vorsichtiges Auf- und Abbewegen (ohne Luft einzuschlagen) gemischt und in Mengen von 0,5 cm<sup>3</sup> aus der Bürette *R. 126* unter vorsichtiger Bewegung des Rührers zugesetzt, indem man die Auslaufspitze in das Wasser eintauchen läßt. Der Zusatz erfolgt, bis das Wasser plötzlich entfärbt ist. Die Anzahl der verbrauchten cm<sup>3</sup> *R. 126*, multipliziert mit dem Titer<sup>3</sup>, gibt bei Anwendung von 50 cm<sup>3</sup> Wasser den Sauerstoffgehalt in mg/l an.

<sup>1</sup> Besonders, da ein Zusatz von Mangansalz und Kaliumjodid nicht erforderlich ist. Enthält das zu untersuchende Abwasser Sulfit, so sind der Wasserprobe 10 cm<sup>3</sup>/l Alkohol zuzusetzen.

<sup>2</sup> Die kleine Apparatur ist u. a. von der Laboratoriums-Fa. Feddeler, Essen, zu beziehen.

<sup>3</sup> Zur Titerbestimmung verwendet man eine mindestens 2 Tage alte, in einer braunen Glasstopfenflasche befindliche Eisen(II)ammoniumsulfatlösung und führt die oben angegebene Bestimmung mit 50 cm<sup>3</sup> (evtl. vorher mit Luft gesättigtem) Leitungswasser aus, dessen Sauerstoffgehalt nach dem *Winklerschen* Verfahren (vgl. S. 62) genau bestimmt worden ist. Auf der Flasche wird vermerkt, wieviel mg/l Sauerstoff 1 cm<sup>3</sup> Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung entprieht. Dieser Wert ist in gewissen Zeitabständen nachzukontrollieren.

**Verfahren nach Leithe.** Erforderlich. Zwei 100—125 cm<sup>3</sup>-Glasstopfenflaschen mit auf 0,1 cm<sup>3</sup> genau bekannten Inhalt,  $\frac{1}{10}$ n mit Kalziumsulfat gesättigte Eisen(II)sulfatlösung *R. 17*, Natriumhydroxydtabletten *R. 10b*, Säuregemisch<sup>1</sup>, 50proz. Schwefelsäure *R. 4c*, Diphenylaminschwefelsäure *R. 120*,  $\frac{1}{50}$ n-Bichromatlösung *R. 15b*.

**Ausführung.** Zu der sachgemäß gefüllten (s. S. 22) Flasche werden mit einer langstieligen Pipette 3 cm<sup>3</sup> *R. 17* gegeben, 2 Tabletten *R. 10b* zugesetzt, luftfrei verschlossen und eine Minute geschüttelt. Nach Absetzen des sich bildenden Niederschlages werden mit einer Pipette 10 cm<sup>3</sup> Säuregemisch [bei einem Kaliumpermanganatverbrauch des Wassers (s. S. 71) über 100 mg/l nur 10 cm<sup>3</sup> *R. 4c*] zugegeben und umgeschüttelt<sup>2</sup>. Der Flascheninhalt wird in eine 250 cm<sup>3</sup>-Flasche umgegossen, mit etwas destilliertem Wasser nachgespült, mit 10 cm<sup>3</sup> Säuregemisch sowie 4 Tropfen *R. 120* versetzt und mit *R. 15b* titriert, bis ein violetter Farbton beim Umschütteln auch nach 10 Sekunden nicht verschwindet.

Zur Blindwertbestimmung wird die gleiche Wasserprobenmenge<sup>3</sup> mit 20 cm<sup>3</sup> Säuregemisch versetzt, 3 cm<sup>3</sup> *R. 17b* zupipetiert, 4 Tropfen *R. 120* zugesetzt und in gleicher Weise titriert.

Berechnung.

$$\text{mg/l O}_2 = \frac{\text{cm}^3 \text{ R. 15b}^* (\text{Blindw.}) - \text{cm}^3 \text{ R. 15b} (\text{Hauptvers.})}{\text{cm}^3 \text{ Flascheninhalt} - 3 \text{ cm}^3} \cdot 160.$$

### c) Elektrometrisches Verfahren.

*Tödt* [Ib] fand, daß wenn zwei verschiedene edle Metalle außerhalb des Elektrolyten leitend verbunden in eine wäßrige Lösung tauchen, in Gebieten, in denen keine Wasserstoffentwicklung eintritt, die Stromstärke vorzugsweise von der Menge des zur Kathode diffundierenden Sauerstoffs abhängig ist.

**α) Sauerstofflot.** Die aus Platin und einer Kadmiumlegierung bestehenden beiden Elektroden kann man innerhalb eines als Lot ausgebildeten Metallkörpers (Sauerstofflot) nach *Tödt* [Ia] anbringen. Vor jeder Messung werden die Elektroden etwa 5 Sekunden in ein Gemisch aus gleichen Teilen  $\frac{1}{10}$ n-Essigsäure und  $\frac{1}{10}$ n-Natriumazetatlösung getaucht. Ein Kabel verbindet das Lot mit einem Galvanometer. Das Lot wird in das zu messende Wasser getaucht, das stark bewegt sein soll. Andernfalls ist das Lot hin und her zu bewegen. Nach etwa 5 Sekunden liest man den Sauerstoffwert an dem Galvanometer, das auf mg/l O<sub>2</sub> geeicht ist, ab.

Namentlich bei geringeren Sauerstoffgehalten sind die gefundenen Werte genau. Bei mittleren und höheren Werten wurden jedoch Streuungen beobachtet. Für schnell durchführbare Kontrollen, z. B. im Ruderboot und insbesondere für die sofortige Auffindung von Stellen mit gefährlichem Sauerstoffschwund, kann mit Vorteil die elektrische Methode benutzt werden, deren Genauigkeit für diese Zwecke ausreichen dürfte.

<sup>1</sup> Aus 2 Volumen 50proz. Schwefelsäure *R. 4c* und 1 Volumen Phosphorsäure *R. 6*.

<sup>2</sup> Ist vor dem Säurezusatz etwas Niederschlag im oberen Teil der Flasche, so wird der Flaschenhals durch Träufeln der Säure gefüllt, mit einem Gummiblättchen verschlossen und geschüttelt.

<sup>3</sup> Es wird hierdurch sowohl der Titer von *R. 17* als auch der Eigenverbrauch des Wassers an *R. 15b* bestimmt.

**β) Stationäre Apparaturen.** Das elektrometrische Prinzip ist auch als Grundlage für die automatische Registrierung mit Erfolg angewandt worden. Entweder treibt man bei diesen Apparaten den Sauerstoff durch Erwärmen oder Ausspülen mit Hilfe eines Wasserstoffstromes aus<sup>1</sup> oder man wendet das Prinzip von *Haase und Tödi* [Ib] an<sup>2</sup>.

Nach *Kroke* [Ia] ist die Anlage von der Durchflußmenge und der Temperatur abhängig. Sie ist daher für eine genaue Durchflußmenge und das Einhalten einer genauen Temperatur eingerichtet.

Besonders ist bei der Sauerstoffregistrierung das Kupfer als Kontaktgift anzusehen. Auch beim Durchlaufen von sehr kalkhaltigen Wässern ermüden die Elektroden.

Ob sich derartige Apparate auch für die Prüfungen von Belebtschlamm-anlagen und für die biologische Flußkontrolle eignen, bedarf es noch weiterer Erfahrungen.

#### d) Angabe der Ergebnisse.

Es werden auf  $\frac{1}{10}$  mg/l abgerundete Zahlen angegeben.

Beispiel. Sauerstoff (O<sub>2</sub>): 7,8 mg/l.

Bei Millimolangabe entspricht 1 Millimol Sauerstoff 16 mg.

### 8a. Sauerstoffdefizit.

Als Sauerstofffehlbetrag oder -defizit wird die Differenz des aus der Wassertemperatur berechneten Sättigungswertes und dem durch die Untersuchung festgestellten Sauerstoffgehalt bezeichnet (s. auch S. 61). Bei Gewässeruntersuchungen gibt die Zahl einen Hinweis, ob und wie weit das Wasser eine ihm oberhalb durch organische Stoffe zugeführte Verunreinigung überwunden hat (s. auch S. 194).

Es können, besonders bei biologischen Prozessen, auch Übersättigungen an Sauerstoff vorkommen.

Sind  $s$  der Sättigungswert für die gegebene Temperatur und  $a$  der gefundene Sauerstoffgehalt, so ist  $s$  minus  $a$  das berechnete Sauerstoffdefizit in mg/l oder cm<sup>3</sup>/l oder  $\frac{a \cdot 100}{s}$  = Sauerstoff in Prozenten des Sättigungswertes.

Die Tabelle 6 (s. S. 247) nach *Fox* gibt die wichtigsten Zahlen. Die angegebenen Milligramm Sauerstoff können in cm<sup>3</sup> umgerechnet werden. (Das Volumgewicht eines Liters Sauerstoff bei 0° und 760 mm Druck ist dabei zu 1,4289 g anzunehmen.) Meist genügt eine Multiplikation mit dem Faktor 0,7.

Beträgt der zur Zeit der Probeentnahme herrschende Barometerstand nicht 760 mm, so muß zur Berechnung des Sättigungswertes für die gegebene Temperatur die aus der Tabelle entnommene Zahl umgerechnet werden, wenigstens für exakte Bestimmungen, da mit steigendem Luftdruck die Löslichkeit des Gases im Wasser zunimmt und umgekehrt. Als vereinfachte Formel kann man dafür benutzen:

$$x = n \cdot B : 760,$$

worin  $n$  den Sättigungswert bei der betreffenden Temperatur und 760 mm Luftdruck,  $B$  den beobachteten, auf 0° reduzierten Barometerstand bedeutet. Über Sauerstoffbestimmungen in Gebirgswässern s. *Minder* [Ic].

<sup>1</sup> Apparate der Gesellschaft für Meßtechnik, Bochum, und der Fa. A. Wösthoff, Bochum.

<sup>2</sup> Fa. Chlorator G. m. b. H., Berlin, S. 48.

### 8b. Sauerstoffzehrung<sup>1</sup>.

Die Sauerstoffzehrung ist der Ausdruck für die Differenz des Sauerstoffgehaltes eines Wassers bei der Entnahme und nach meist 48stündiger Bebrütung bei 20°. Der Wert ist ein Maßstab für den Verschmutzungsgrad des Wassers. Am besten erfolgt die Angabe der Zehrung in Prozenten des bei der Entnahme gefundenen Sauerstoffs.

Sind  $a$  der Sauerstoffgehalt der ursprünglichen Probe und  $b$  der Sauerstoffgehalt der nach 48 Stunden untersuchten Probe, so ist  $a$  minus  $b$  = Sauerstoffzehrung nach 48 Stunden oder  $\frac{b \cdot 100}{a}$  = Zehrung in Prozenten des ursprünglichen Sauerstoffwertes.

Es sind von demselben Wasser gleichzeitig zwei Proben zu entnehmen. Die eine Probe wird sofort verarbeitet und ergibt das etwa vorhandene Sauerstoffdefizit. Die andere Probe läßt man sorgfältig verschlossen, bei 20° im Dunkeln ohne Zusatz 48 Stunden (bei Abwässern 24, 12 oder 6 Stunden) stehen.

Sind im ursprünglichen Wasser Eisen(II)-salze oder Sulfit gelöst, so tritt Sauerstoffzehrung auch durch chemische, anorganische Oxydation ein.

Bei einem Rest Sauerstoffgehalt unter 2 mg/l treten keine wesentlichen Oxydationsvorgänge mehr ein. Es empfiehlt sich dann die Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfs nach 5 oder 2 Tagen (Verhältnis beider Bestimmungen S. 68).

### 8c. Biochemischer Sauerstoffbedarf<sup>2</sup>.

Der biochemische Sauerstoffbedarf (*BSB*) ist die Sauerstoffmenge, die nötig ist, um die im Wasser enthaltenen organischen Stoffe vorwiegend mit Hilfe von Bakterien abzubauen (zu oxydieren). Bei der Gewässeruntersuchung ist dieser Wert im wesentlichen ein Ausdruck für die Sauerstoffzehrung in 5 Tagen.

*H. I. Meyer* erhält einen guten Überblick durch die Bestimmung des B.S.B. nach 48 Stunden<sup>3</sup>.

**a) Verdünnungsmethode.** Die richtige Verdünnung des zu untersuchenden Wassers ist unbedingt erforderlich.

Man füllt zur Bereitung des Verdünnungswassers Leitungswasser<sup>4</sup> in 10 Liter-Glasflaschen und belüftet 8 Stunden lang. Am 18. Tage belüftet man nochmals und am 20. Tage ist das Wasser praktisch zehrungsfrei. (Man nimmt auch häufig gut ausgezehrtes Flußwasser, und zwar möglichst aus dem zu untersuchenden Vorfluter.) Vor Verwendung ist nochmals zu belüften<sup>5</sup>.

Meist werden bei Abwässern 40, 20, 10 oder auch 5 cm<sup>3</sup> auf 1 Liter verdünnt<sup>6</sup>. (Bei Zuckereiabwässern nimmt *H. I. Meyer* [Ia]

<sup>1</sup> S. auch S. 194.

<sup>2</sup> S. auch S. 195.

<sup>3</sup> Ungefähre Umrechnung des *BSB* nach 2 oder 5 Tagen s. unter c).

<sup>4</sup> Da Leitungswasser oft chemisch entkeimt wird, besser Brunnen- oder Oberflächenwasser.

<sup>5</sup> *Meyer* (Flußwasser-Untersuchungsamt Breslau) empfiehlt den Zusatz von 10 mg/l Ammoniumphosphat.

<sup>6</sup> Als Anhaltspunkt kann dienen, daß der *BSB*<sub>5</sub> bei ungereinigtem häuslichen Abwasser etwa  $\frac{3}{5}$ — $\frac{2}{5}$  bei Flußwasser etwa  $\frac{1}{10}$  des Kaliumpermanganatverbrauches beträgt.

l cm<sup>3</sup> auf 200 cm<sup>3</sup>.) Die Mischung muß so erfolgen, daß nach Ablauf der Untersuchungszeit (meist 5 Tage) noch ungefähr 5 mg/l Sauerstoff vorhanden sind<sup>1</sup>.

*H. I. Meyer* füllt peinlich saubere 250 cm<sup>3</sup>-Sauerstoffflaschen<sup>2</sup> (s. S. 22) mit vorher belüftetem Verdünnungswasser und nimmt soviel mit einer Pipette heraus, wie Wasser (oder Abwasser) zur Anwendung kommt. Mit einer Meßpipette, deren Spitze 1 cm tief eintaucht, wird dieses dann zugesetzt. Nach gutem Umschütteln werden die Proben 5×24 Stunden bei 20° im Dunkeln stehengelassen. Zwei Flaschen werden nur mit Verdünnungswasser gefüllt.

Die Berechnung des biochemischen Sauerstoffbedarfes erfolgt nach folgender Formel:

$$BSB_5 \text{ in mg/l} = S + \frac{(d - c) \cdot I}{m} - d.$$

$BSI_5$  = Biochemischer Sauerstoffbedarf in 5 Tagen,

$S$  = Sauerstoff mg/l des zu untersuchenden Wassers bei Probeentnahme,

$c$  = Sauerstoffgehalt der Mischung nach 5 Tagen,

$I$  = cm<sup>3</sup> Inhalt der zur Mischung verwandten Flasche,

$d$  = Sauerstoffgehalt mg/l des Verdünnungswassers nach 5 Tagen,

$m$  = Kubikzentimeter des Wassers oder Abwassers.

Manche gewerblichen Abwässer binden rein chemisch Sauerstoff. Es wird dann der chemische Sauerstoffverbrauch nach 1 Stunde bestimmt, wobei sinngemäß die oben angegebene Formel benutzt werden kann.

**b) Direkte Methode (nach Sierp)**<sup>3</sup>. Auf ein bestimmtes Wasserquantum läßt man direkt Sauerstoff einwirken und verfolgt die allmähliche Abnahme des Sauerstoffes.

**c) Durch Berechnung.** Nach *Imhoff*<sup>4</sup> bemüht man sich seit Jahrzehnten, dem Sauerstoffhaushalt der Gewässer rechnerisch beizukommen, damit man im einzelnen Fall sagen kann, wieviel Abwasser zugeführt werden darf und wieweit es gereinigt werden muß. Siehe ferner S. 194.

*Fair*<sup>4</sup> fand, bezogen auf den 5tägigen Sauerstoffbedarf  $BSB_5$  im lufthaltigen städtischen Abwasser<sup>5</sup> bei 20° C folgende Verhältniszahlen im Abbau: Nach 1 Tag: 0,30, nach 2 Tagen: 0,54, nach 3: 0,73, nach 4: 0,88, nach 5: 1,00, nach 6: 1,10, nach 7: 1,17, nach 8: 1,23, nach 9: 1,28, nach 10: 1,32, nach 12: 1,37, nach 14: 1,40, nach 16: 1,43, nach 18: 1,44, nach 20: 1,45 und nach 25 Tagen: 1,46.

Der volle Abbau ist bei 20° nach ungefähr 20 Tagen beendet. Nach dieser Zeit verhält er sich meist zu dem gewöhnlich bestimmten  $BSB_5$  wie 1,46 : 1,00. Die Sauerstoffzehrung nach 48 Stunden verhält sich zum  $BSB_5$  sehr oft wie 0,54 : 1,00. Einen ungefähren Zahlenüberschlag kann man nach folgenden Gleichungen erhalten:

$$\text{Sauerstoffzehrung nach 48 Stunden} \cdot 1,86 = BSB_5$$

$$\text{Sauerstoffzehrung nach 48 Stunden} \cdot 2,72 = BSB_{20}$$

$$BSB_5 \cdot 1,46 = BSB_{20}$$

<sup>1</sup> Zweckmäßig werden einige verschieden starke Verdünnungen angesetzt.

<sup>2</sup> Es können auch 100—150 cm<sup>3</sup>-Flaschen benutzt werden.

<sup>3</sup> Nach *Sierp* [Ia].

<sup>4</sup> Siehe *Imhoff* [Id u. II].

<sup>5</sup> Industrieabwässer z. B. Sulfitablauge bewirken unter Umständen etwas abweichende Verhältniszahlen.

Für die Sauerstoffaufnahme verschiedener Gewässergruppen aus der Wasseroberfläche bei verschiedenen Sättigungsgraden gibt Fair folgende Zahlen an:

Sättigung	100	80	60	40	20	0%
1. Kleiner Teich . . . . .	0	0,3	0,6	0,9	1,2	1,5 g/m <sub>2</sub> je Tag
2. Großer See . . . . .	0	1,0	1,9	2,9	3,8	4,8 „ „ „
3. Langsam fließender Fluß . . . . .	0	1,3	2,7	4,0	5,4	6,7 „ „ „
4. Großer Fluß . . . . .	0	1,9	3,8	5,8	7,6	9,6 „ „ „
5. Rasch fließendes Gewässer . . . . .	0	3,1	6,2	9,3	12,4	15,5 „ „ „
6. Stromschnelle . . . . .	0	9,6	19,2	28,6	38,4	48,0 „ „ „

Die Aufgabe ist, in einzelnen Fällen aus dem Sauerstoffverbrauch und der Sauerstoffaufnahme den Sauerstoffgehalt an einer bestimmten Stelle des Gewässers vorzuberechnen.

Die zulässige Belastung eines Gewässers kann man nach Fair nach der Formel schätzen:

$$B = F \cdot z.$$

\*  $B$  = zulässiger Sauerstoffbedarf ( $BSB_5$  bei 20°) hinter einer Abwasser-einleitung,

$F$  = zulässiger Fehlbetrag im Gewässer,

$z$  = Belastungsziffer (s. nachfolgende Zahlentafel),

$G$  = geringst zulässiger Sauerstoffgehalt, z. B. 4 mg/l.

Die Belastungsziffer  $z$  muß zwischen den in den folgenden Zahlentafeln genannten Grenzfällen liegen.

Grenzfall a: Sauerstoffarmes Gewässer. Der Sauerstoffgehalt ist hinter der Abwassereinleitung schon auf den geringst zulässigen Betrag ( $G$ ) gesunken.

Art des Gewässers	20°
1. Kleiner Teich . . . . .	$z = 0,5$
2. Großer See . . . . .	0,9
3. Langsam fließender Fluß . . . . .	1,2
4. Großer Fluß . . . . .	1,7
5. Rasch fließendes Gewässer . . . . .	2,7
6. Stromschnelle . . . . .	17,0

Grenzfall b: Sauerstoffreiches Gewässer. Das Wasser ist hinter der Abwassereinleitung noch mit Sauerstoff gesättigt.

Art des Gewässers	20°
1. Kleiner Teich . . . . .	$z = 1,6$
2. Großer See . . . . .	2,1
3. Langsam fließender Fluß . . . . .	2,5
4. Großer Fluß . . . . .	3,2
5. Rasch fließendes Gewässer . . . . .	4,3
6. Stromschnelle . . . . .	20,0

Aus diesen Zahlentafeln lassen sich nach Imhoff [Id] die Antworten auf viele Fragen einfach ablesen.

Beispiel 1. Welcher  $BSB_5$  ist in einem großen Flusse (Gruppe 4) für das mit Abwasser gemischte Flußwasser zulässig, wenn der Sauerstoffgehalt bei 20° nicht unter  $G = 4$  mg/l sinken soll?

z liegt zwischen 1,7 und 3,2. Nach Tabelle 6 S. 247 ist der Sättigungswert bei 20° 9,2 mg/l. Der zulässige Sauerstoffgehalt  $F = 9,2 - 4 = 5,2$  mg/l. Der zulässige Sauerstoffbedarf  $BSB_5$  liegt zwischen  $1,7 \cdot 5,2 = 8,8$  mg/l (Grenzfall a) und  $3,2 \cdot 5,2 = 16,6$  (Grenzfall b).

Beispiel 2. Mittleres deutsches Abwasser ist in Absetzbecken gereinigt und hat einen  $BSB_5 = 230$  mg/l. Welche Verdünnung ist bei Beispiel 1 im Gewässer nötig?

$$\text{Die Verdünnung muß sein im Grenzfall a } \frac{230}{8,8} = 26 \text{ fach}$$

$$\text{im Grenzfall b } \frac{230}{16,6} = 14 \text{ fach.}$$

Wenn das Flußwasser selbst einen  $BSB$  hat, muß dieser erst an dem zulässigen  $BSB_5$  in Beispiel 1 abgezogen werden, bevor man dividiert.

Auf Grund des Verfahrens von Fair hat Reinhold [III, 61] verschiedene Berechnungsformeln aufgestellt, aus denen die zulässige Belastung eines Gewässers errechnet werden kann.

Im allgemeinen ist die Einleitung von Abwässern in einen Teich oder einen See ohne Zufluß unzulässig, doch kann bei Seen gegebenenfalls eine genaue Berechnung aufgestellt werden.

## 9. Organische Stoffe (Kohlenstoffverbindungen)<sup>1</sup>.

Eine direkte Feststellung der im Wasser gelösten organischen Stoffe ist zur Zeit noch nicht möglich. Man kann entweder nur bestimmte organische Stoffe ermitteln oder man führt eine Oxydation aus, durch die die organischen Stoffe zerstört werden, bestimmt also das Reduktionsvermögen des Wassers. Als Oxydationsmittel wird entweder Kaliumpermanganat genommen, das in saurer oder alkalischer Lösung Sauerstoff abspaltet (Kaliumpermanganatverbrauch oder Sauerstoffverbrauch eines Wassers) oder man läßt Chlor einwirken (s. S. 94, 95).

### a) Kaliumpermanganatverbrauch.

Die Feststellung erfolgt durch 10 Minuten langes Kochen (vom Beginn des Siedens ab) einer bestimmten Wassermenge mit einer Kaliumpermanganatlösung von genau bekanntem Gehalt.

Diese Oxydation ist jedoch nach R. Schmidt [I b] praktisch niemals vollständig, sondern geht nach der Art und dem chemischen Aufbau der organischen Stoffe mehr oder weniger weit. Der analytische Wert der Kaliumpermanganatbestimmung wird dadurch stark beeinträchtigt, und die Analysenwerte sind daher als mg/l Kaliumpermanganatverbrauch und nicht als mg/l Oxydierbarkeit anzugeben (Kaliumpermanganatverbrauch  $\cdot 0,253 =$  Sauerstoffverbrauch oder Sauerstoffverbrauch  $\cdot 4 =$  Kaliumpermanganatverbrauch). Da auch anorganische Stoffe wie Nitrit, Eisen(II)verbindungen usw. einen Sauerstoffverbrauch verursachen<sup>2</sup>, kann die Bestimmung nur annähernde Resultate geben.

Auch bei der Prüfung von Kläranlagen geben die absoluten Werte, da sowohl fäulnisfähige als auch fäulnisunfähige Stoffe erfaßt werden, keinen Aufschluß, wohl aber die Vergleichswerte. Immerhin kann aber die Kaliumpermanganatbestimmung einen ungefähren Aufschluß über die Konzentration der Abwässer geben.

<sup>1</sup> S. auch S. 32, 143.

<sup>2</sup> Sie werden bei der Berechnung (s. S. 73 Angabe der Ergebnisse) berücksichtigt.

Es kommt sehr auf die Ausführung der Bestimmung an. Die Verlängerung der Kochdauer bedingt eine Erhöhung. Auch tritt eine Erhöhung ein, je größer die zugesetzte Kaliumpermanganatmenge war.

An Ort und Stelle ist meist keine Gewähr dafür gegeben, daß die Bedingungen richtig eingehalten werden können.

Die Bestimmung ist im Laboratorium auszuführen und genau nach den angegebenen Vorschriften zu verfahren [III, 26].

Man muß sich an Ort und Stelle daher mit Vorprüfungen begnügen oder man führt die Bestimmung ohne zu erhitzen bei längerer Einwirkungszeit aus (s. unter  $\gamma$ ).

**$\alpha$ ) Anhalt durch Beurteilung der Färbung.** Einen ungefähren Anhalt gibt bereits die Farbe (s. S. 38). Wässer von 14 mg/l Kaliumpermanganatverbrauch an aufwärts zeigen in einer Literflasche eine schwach gelbliche bis gelbliche Färbung. Näheres siehe unter 10a Huminstoffe (S. 74).

**$\beta$ ) Orientierende Prüfung.** Erforderlich. Reagensgläser 16/160 mm, Schwefelsäure (1 + 3) *R. 4b* in Pipettflasche,  $\frac{1}{10}$ n-Kaliumpermanganatlösung *R. 14a* in Tropfpipettenflasche.

**Ausführung.** In 5 Reagensgläsern werden zu je 20 cm<sup>3</sup> des zu untersuchenden Wassers 0,5 cm<sup>3</sup> *R. 4b* und eine steigende Anzahl Tropfen *R. 14a* von bekannter Größe, 0,05, 0,15, 0,3, 0,45 und 0,6 cm<sup>3</sup> gegeben. Nach 10 Minuten langer Einwirkung wird festgestellt, in welchem Röhrchen noch Entfärbung eingetreten ist. Man erhält dann ganz roh einen gewissen Überblick über den Kaliumpermanganatverbrauch.

Ist nur im ersten Röhrchen Entfärbung, so ist der Kaliumpermanganatverbrauch ungefähr 25, wenn im zweiten Entfärbung 75, im dritten 150, im vierten 225 und im fünften 300 mg/l.

Enthält das Wasser, wie oben angegeben, viel anorganische oxydable Substanzen, die schneller in der Kälte einwirken als die organischen, so gibt die Überschlagsrechnung ganz unsichere Werte. Immerhin kann sie aber an Ort und Stelle Hinweise geben.

Vor allem erfährt man durch die orientierende Prüfung, wie die Proben zur Bestimmung des Kaliumpermanganatverbrauchs anzusetzen sind. Bei einem voraussichtlichen Kaliumpermanganatverbrauch unter 25 mg/l werden 2 cm<sup>3</sup> *R. 14a* und 100 cm<sup>3</sup> Untersuchungswasser, unter 75 mg/l das gleiche, nur 5 statt 2 cm<sup>3</sup>, unter 150 mg/l ebenfalls 5 cm<sup>3</sup> *R. 14a*, aber 50 cm<sup>3</sup> Untersuchungswasser, unter 225 das gleiche, aber 7 statt 5 cm<sup>3</sup> und unter 300 das gleiche, aber 10 cm<sup>3</sup> *R. 14a* genommen.

**$\gamma$ ) Bestimmung bei Zimmertemperatur.** Bei der Untersuchung z. B. von Flußläufen kann es sehr vorteilhaft sein, die Proben bereits im Boot oder Dampfer anzusetzen und nach Stehenlassen am nächsten Tage durch einfache Titration den Kaliumpermanganatverbrauch zu bestimmen. Wenn auch nicht immer die gleichen Werte wie bei 10 Minuten langem Kochen erhalten werden, so werden doch bei Anwendung der gleichen Methode gut vergleichbare Werte erzielt.

Unter Umständen kann auch eine Bestimmung schon nach 4stündigem Stehen (4 Stunden-Test) vorgenommen werden, wobei ebenfalls unter sich vergleichbare Werte gewonnen werden, die aber nicht mit denen nach den beiden obengenannten Verfahren gefundenen übereinstimmen.

**Vorbehandlung.** Störend wirken besonders Eisen(II)verbindungen, Mangan, Nitrit und Schwefelwasserstoff. Die erste Fehlerquelle kann man durch Zugabe von Natriumhydroxyd vor der Zugabe der Permanganatlösung ausschalten. Nitrit und Schwefelwasserstoff (sowie Mangan) kann durch rechnerische Abzüge (s. S. 73, Angabe der Ergebnisse) ausgeglichen werden. Bei größeren Mengen Schwefelwasserstoff kann das Sulfid mit Kadmiumkarbonat vor der Ausführung der Bestimmung gefällt werden.

Erforderlich. Eine Reihe von Glasstopfenflaschen von je 150 cm<sup>3</sup> Inhalt mit Ringmarke bei 100, Natriumhydroxydtabletten *R. 10b*,  $\frac{1}{10}$  n-Kaliumpermanganatlösung *R. 14a*, (Schwefelsäure 1 + 3 *R. 4b*,  $\frac{1}{10}$  n-Oxal säurelösung *R. 8a*) und destilliertes Wasser.

**Ausführung.** In eine Flasche werden 100 cm<sup>3</sup> der unfiltrierten oder filtrierten (bei schwebstoffreichem Wasser, z. B. bei Abwasser) Wasserprobe gegeben und 2 Tabletten *R. 10b* hinzugefügt, die durch Umschwenken gelöst werden. Durch einige Minuten langes Stehen werden die Eisen(II)verbindungen auf Kosten des gelösten Sauerstoffs oxydiert. Dann wird entsprechend der orientierenden Prüfung *R. 14a* zugesetzt. Bei voraussichtlichen Kaliumpermanganatverbrauch über 75 mg/l werden 50 cm<sup>3</sup> Untersuchungswasser genommen.

Am nächsten Tage kann dann entweder a) das jodometrische oder b) das oxydimetrische Verfahren angewendet werden.

**Zu a.** Es werden erst 3 cm<sup>3</sup> Phosphorsäure *R. 6*, dann 0,5 cm<sup>3</sup> Kaliumjodidlösung *R. 123* zugefügt und das ausgeschiedene Jod mit  $\frac{1}{100}$  n-Thiosulfatlösung *R. 13b* titriert. Die Bestimmung ist richtig ausgeführt, wenn vom Oxydationsmittel *R. 14a* nicht mehr als die Hälfte verbraucht wurde.

Bei der Einstellung mit Kaliumjodid entspricht die  $\frac{1}{10}$  n-Permanganatlösung  $\times 10$  der  $\frac{1}{100}$  n-Natriumthiosulfatlösung. Man stellt zunächst den etwaigen Faktor von *R. 14a* (vgl. Fußnote 2) und von *R. 13b* fest.

Beispiel: Wurden der 100 cm<sup>3</sup>-Wasserprobe 5 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  n-Permanganatlösung zugesetzt und 30 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{100}$  n-Natriumthiosulfatlösung gebraucht, so ist der Kaliumpermanganatverbrauch  $(50 - 30) \times 0,316 = 6,32 \times 10$  (Umrechnung auf Liter) = 63,2 mg/l.

**Zu b.** Es wird die gleiche Menge<sup>1</sup> *R. 8a* zugegeben, wie beim Ansetzen *R. 14a* zugefügt wurde, außerdem 6 cm<sup>3</sup> *R. 4b*. Nach Entfärbung wird mit *R. 14a* langsam bis zur Rosafärbung titriert.

Die angewendete Wassermenge und die Abweichung der Kaliumpermanganatlösung von der Normalität<sup>2</sup> sind bei der Berechnung zu berücksichtigen.

Beispiel für die Berechnung. Angewendete Menge der Wasserprobe: 50 cm<sup>3</sup>, zugegebene und bei der Titration verbrauchte cm<sup>3</sup> *R. 14a* = 7,2 cm<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Sind nur 2 cm<sup>3</sup> *R. 14a* beim Ansetzen zugegeben worden, so empfiehlt es sich 20 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{100}$  n-Oxal säure *R. 8b* zuzusetzen, mit  $\frac{1}{100}$  n-Permanganatlösung *R. 14b* zurückzutitrieren und die Berechnung mit  $\frac{1}{100}$  n-Permanganatlösung durchzuführen.

<sup>2</sup> Die Bestimmung des Faktors (zweckmäßig vorher im Laboratorium) erfolgt durch Erhitzen von 10 cm<sup>3</sup> des mit *R. 4b* angesäuerten *R. 8a* und Titration mit *R. 14a* bis zur bleibenden ganz schwachen Rosafärbung. Verbrauchte

cm<sup>3</sup> = *b*. Dann Faktor von *R. 14a* =  $\frac{10}{b}$ .

$7,2 \times$  Faktor *R. 14a*:  $0,9804 = 7,0588 = 7,059$  abzüglich der zugegebenen  $5 \text{ cm}^3$   
*R. 8* = 2,059. Kaliumpermanganatverbrauch der  $50 \text{ cm}^3$  Wasser somit  $2,059 \times 3,161 = 6,505$ . Umrechnung auf 1 Liter  $6,505 \times 20 = 130,1 = 130 \text{ mg/l}$ .

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

Von dem Ergebnis sind abzuziehen:

für 1 mg Fe(II) als FeO (Tabelle I S. 244) . . . . .	0,44 mg	KMnO <sub>4</sub>
„ 1 „ Mangan als Mn . . . . .	0,6 „	KMnO <sub>4</sub>
„ 1 „ Nitrit als N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1,66 „	KMnO <sub>4</sub>
„ 1 „ Schwefelwasserstoff H <sub>2</sub> S . . . . .	1,86 „	KMnO <sub>4</sub>

Beispiel. Kaliumpermanganatverbrauch (KMnO<sub>4</sub>): 28 mg/l. Es ist anzugeben, ob die Bestimmung des Wassers im filtrierten Zustand, nach dem Absetzenlassen oder nach dem Aufschütteln und nach welchem Verfahren vorgenommen wurde.

#### b) Schäumungsprobe.

Kolloidal gelöste organische Stoffe schäumen beim Schütteln (siehe S. 42 und 143).

#### c) Fäkale Verunreinigung.

##### a) Reaktion nach Griess.

Es handelt sich um eine Reaktion der p-Diazobenzolsulfosäure mit Verbindungen, die einen aromatischen Ring im Molekül enthalten, wie z. B. Phenole (vgl. S. 74), Indican, Hippursäure usw. Sie kann nach *Mahla* [I] u. a., z. B. zum Nachweis von Harn<sup>1</sup>, in Schwimmbeckenwasser benutzt werden.

Die *Griesssche* Reaktion ist jedoch mit großer Vorsicht zu beurteilen und kann nur dann bewertet werden, wenn auch andere bakteriologische und chemische Untersuchungen auf eine fäkale Verunreinigung hinweisen. Vor allen Dingen ist sehr sauber zu arbeiten, z. B. gründliches Ausspülen der Flasche, Umschütteln mit sauberem Glasstopfen usw.

Erforderlich. Eine Glasstopfenflasche von  $75 \text{ cm}^3$  Inhalt mit Ringmarke bei 50, Natriumhydroxydtabletten *R. 10b* und p-Diazobenzolsulfosäure<sup>2</sup>.

Ausführung. Die Flasche wird bis zur Marke mit der Wasserprobe gefüllt, 1 Tablette *R. 10b* aufgelöst und einige Körnchen Diazosäure hinzugefügt. Die Reaktion ist positiv, wenn die Flüssigkeit sich gelb oder bräunlichgelb färbt. Die Stärke der Färbung läßt auf die Größe der Verunreinigung schließen. Die Bewertung erfolgt am besten gegenüber einer zweiten, nur mit Wasser gefüllten gleichen Flasche.

##### β) Reaktion mit diazot. Sulfanilsäure.

Erforderlich. Eine Glasstopfenflasche von  $75 \text{ cm}^3$  Inhalt mit Ringmarke bei 50, Diazoreagens<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Genauer ist die auf S. 84 angeführte, meist im Laboratorium auszuführende Proteid-Ammoniakbestimmung. Wenn aber das Wasser mit Ammoniak und Chlor (Präammonisations-Verfahren S. 94 und 146) behandelt worden ist, kann u. U. Proteid-Ammoniak vorgetäuscht werden.

<sup>2</sup> U. a. Fa. Dr. Theodor Schuchardt, Görlitz.

<sup>3</sup>  $2,5 \text{ cm}^3$  Sulfanilsäurelösung *R. 61* werden im Mischzylinder auf  $25 \text{ cm}^3$  verdünnt und 4 Tropfen Natriumnitritlösung *R. 62* unter Umschütteln zugefügt. Nach 5 Minuten ist das Reagenz gebrauchsfertig.

**Ausführung.** Zu 50 cm<sup>3</sup> Untersuchungswasser werden 5 cm<sup>3</sup> Diazoreagenz zugegeben und unter Umschwenken tropfenweise 5 cm<sup>3</sup> n-Natriumkarbonatlösung *R. 11.* Fäkalstoffe ergeben eine Gelb- bzw. (bei sehr starker Verunreinigung) eine Rotfärbung. Phenole z. B. in Gasañstaltsabwässern geben die gleiche Reaktion.

#### d) Huminstoffe<sup>1</sup>.

Spezifische Reaktionen auf Huminstoffe sind nicht bekannt. Man muß sich daher mit der Färbung und der Ausfällung durch Flockungsmittel begnügen.

**α) Orientierende Prüfung.** Tritt bei einem gelb gefärbten Wasser nach Zusatz von Lauge eine Verdunkelung des Farbtones ein, so kann bei Abwesenheit von Schwermetallen auf Huminstoffe geschlossen werden.

**β) Bestimmung.** *Kolorimetrisches Verfahren.* Wie bei „Färbung“ angegeben, kann die Bestimmung durch Farbvergleich mit Methylorangefärbung (s. S. 38) ausgeführt werden.

*Maßanalytisches Verfahren.* Nach der Vorschrift auf S. 32 werden die Huminstoffe gefällt und abfiltriert. Der Kaliumpermanganatverbrauch (s. S. 71) vor und nach der Ausfällung (durch die Zugabe der Fällungsreagenzien ist der gefundene Wert um  $\frac{1}{10}$  zu erhöhen) gibt einen ungefähren Anhalt für die Huminstoffe, wenn keine anderen störenden, auf Kaliumpermanganat wirkenden Stoffe im Wasser enthalten sind (vgl. S. 70).

#### e) Öl<sup>2</sup>.

Die Ölbestimmung hat besonderen Wert bei der Prüfung von Kesselspeisewasser (vgl. S. 174), Brauchwasser (vgl. S. 135) und Vorflutwasser (vgl. S. 192). Bei niedrigen Temperaturen haben ölhaltige Wässer einen opaleszierenden Schimmer. Auch eisenhaltige Wässer [III, 32] können, wenn das Eisen in kolloidaler Form vorliegt, ein ähnliches Aussehen erhalten. Es bilden sich dann auf dem Wasser Schlieren, häufig z. B. auch in Trinkwasserbehältern. Werden diese Schlieren mit einem Stab zerteilt, so bleibt die zerrissene „Eisenhaut“ zackig, während die Ölhaut sich in Kreisform zusammenzieht (Zinkhaut s. S. 112).

**α) Probeentnahme.** Durch mindestens einstündiges Ablaufenlassen (bei heißem Wasser durch Kühler) wird vermieden, daß Öltropfen von einer Leitungsstelle bei der Entnahme mitgerissen werden. Wird der Probeentnahmehahn mit einem Baumwolltuch überdeckt, so darf das Tuch bei längerem Durchlaufenlassen des Wassers nicht ölfleckig werden.

**β) Nachweis durch Chemikalien.** Kleinste Körnchen von Kampher oder Paraphenyldiamin zeigen, wenn sie auf ölfreies Wasser geworfen werden, lebhaft kreisende Bewegung, die sofort aufhört, wenn das Wasser nur Spuren Öl enthält.

**γ) Bestimmung.** Die Bestimmung erfolgt im Laboratorium durch Ausschüttelung oder Extrahierung mit Äther [III, 32].

#### f) Phenole<sup>3</sup>.

Phenole sind in phenolhaltigen Abwässern<sup>4</sup> enthalten. Sie können aber auch in Verwesungsprodukten organischer Stoffe in Spuren vorkommen, z. B.

<sup>1</sup> S. auch S. 42.

<sup>2</sup> S. Fett S. 199 u. 212.

<sup>3</sup> S. auch S. 197.

<sup>4</sup> Kokerei, Hydrierwerk.

in faulem Flußschlamm. Über die schädigenden Wirkungen der Phenole s. S. 210.

Man kann die im Wasser und Abwasser enthaltenen Phenole einteilen in mit Wasserdampf flüchtige und mit Wasserdampf nicht flüchtige Phenole.

Bei der Destillation in saurer Lösung sind mit Wasserdampf flüchtig: Phenol, Kresol, Thymol, etwas Brenzcatechin und Spuren von Naphthol.

Mit Wasserdampf nichtflüchtig sind: Naphthol, Reste von Brenzcatechin, Hydrochinon, Resorcin, Pyrogallol und Phloroglucin.

Eine scharfe Trennung ist jedoch nach *Meinck* und *Horn* [I] nicht möglich. So gehen z. B. Naphthole, die zu den nichtflüchtigen Phenolen gehören, doch in geringen Mengen in Wasserdampf mit über. Das gleiche gilt von Resorcin und von Hydrochinon.

Eine Destillation des Wassers an Ort und Stelle ist nicht möglich. Man begnügt sich daher damit, daß man die Phenole fixiert, indem man zu der Probeflasche einige Tabletten Natriumhydroxyd gibt.

An Ort und Stelle kann nur eine orientierende Prüfung vorgenommen werden.

#### α) Orientierende Prüfung.

Mit **Nitranilin**. Erforderlich. 2 Glasstopfflaschen von 75 cm<sup>3</sup> Inhalt, Glasmensur von 100 cm<sup>3</sup>,  $\frac{1}{2}$ n-Natronlauge *R. 9a*, 12proz. Aluminiumsulfatlösung *R. 57*, Nitranilinlösung *R. 63*,  $\frac{1}{2}$ n-Natriumkarbonatlösung *R. 11*, Phenoltestlösung *A. 36a* und destilliertes Wasser.

Ausführung. Nach der Vorschrift auf S. 32 werden zu 200 cm<sup>3</sup> Untersuchungswasser 10 cm<sup>3</sup> *R. 9a* und nach Umschütteln 10 cm<sup>3</sup> *R. 57* zugefügt. Nach Umschütteln läßt man absetzen (evtl. Filtration durch Watte). 1 cm<sup>3</sup> *R. 63* wird in der Glasstopfenflasche mit destilliertem Wasser auf 10 cm<sup>3</sup> aufgefüllt und eine Messerspitze Natriumnitrit zugegeben. In der Mensur werden 50 cm<sup>3</sup> des durch Ausfällung geklärten Untersuchungswassers mit 20 cm<sup>3</sup> *R. 11* gemischt und diese Mischung in die farblose Nitranilinlösung gegeben. Es bilden sich je nach dem Phenolgehalt eine hellbräunliche bis blutrote Färbung. Mit gleicher Menge phenolfreien Wassers, dem je nach der im Untersuchungswasser entstandenen Färbung eine bestimmte Menge Phenoltestlösung *R. 36a* zugegeben ist, wird mit den gleichen Reagenzien ein Versuch zum Vergleich ausgeführt (1 Tropfen = 0,05 cm<sup>3</sup> *R. 36a* + 50 cm<sup>3</sup> destilliertes Wasser = 0,1 mg/l Phenole).

#### β) Bestimmung.

Die Bestimmung erfolgt im Laboratorium entweder maßanalytisch oder kolorimetrisch nach vorausgegangener Vorbehandlung und Destillation [III, 37, *Olszewski* Ig].

## 10. Schwefelverbindungen.

Die im Wasser meist vorkommende Schwefelverbindung ist Sulfat als höchste Oxydationsstufe des Schwefels. Durch Reduktionsvorgänge (organischen oder auch anorganischen Ursprungs) ist häufig Schwefelwasserstoff, in seltenen Fällen Sulfid, im Wasser vorhanden. Meist wird das Ergebnis der Bestimmung als H<sub>2</sub>S, SO<sub>4</sub> und SO<sub>2</sub> (s. S. 82) angegeben.

Bei verunreinigtem Oberflächenwasser und bei Abwässern ist es dagegen üblich die Schwefelverbindungen als Schwefel anzugeben, da man dem organischen Schwefel (s. unter Stickstoffverbindungen S. 82) keine Formel zuteilen kann. Die Angaben sind als Schwefelwasserstoffschwefel, Sulfid- und Sulfatschwefel zu machen.

<sup>1</sup> S. *Meinck* und *Horn* [1b].

### 10a. Schwefelwasserstoff.

Während bei wenig verunreinigten Gewässern die Sauerstoffbestimmung wohl die wichtigste ist, hat die Schwefelwasserstoffbestimmung ihre große Bedeutung bei stark verschmutzten Gewässern und bei Abwässern, namentlich bei häuslichen sowie bei solchen aus Seiden-, Zellwolle- und Lederfabriken, Schwelereien, Gasanstalten und vielen chemischen Fabriken. Die Untersuchung auf Fäulnisfähigkeit beruht auf dem Beginn von Reduktionserscheinungen, wodurch ein Mangel an Sauerstoff und das Auftreten von Schwefelwasserstoff bewirkt wird.

Über das Vorkommen von Schwefelwasserstoff in Trink- und Brauchwässern s. S. 145.

An Ort und Stelle wird man zuerst die qualitative Prüfung ausführen. Fällt sie positiv aus oder besteht trotz des negativen Befundes der Verdacht, daß geringe Mengen von Schwefelwasserstoff im Wasser enthalten sind, so wird man wie beim Sauerstoff die Vorbereitungen für die im Laboratorium auszuführenden Bestimmungen treffen. Nur in Ausnahmefällen wird eine direkte Bestimmung an Ort und Stelle notwendig sein.

#### a) Nachweis.

**α) Durch den Geruch.** Ein sofortiger Geruch zeigt freien Schwefelwasserstoff an. Wird der Geruch erst nach dem Ansäuern bemerkbar, so ist der Schwefelwasserstoff gebunden. Nach Zusatz von einigen Körnchen Kadmiumazetat verschwindet der Geruch (vgl. S. 36).

**β) Durch Bleiazetat.** Eine mit Wasser gefüllte Flasche schließt man leicht und klemmt dabei einen Streifen Bleiazetatpapier *R. 52* oder einen mit Bleiazetat getränkten Filtrierpapierstreifen zwischen Stopfen und Glaswand. Färbt sich das Papier gelb bis braun, so ist Schwefelwasserstoff vorhanden. Sulfid wird mit Säure zerstört und dann der frei gewordene Schwefelwasserstoff in gleicher Weise nachgewiesen.

Bei sehr geringem Gehalt füllt man das Wasser in einen Erlenmeyerkolben und erhitzt über einer Spiritusflamme.

#### b) Vorarbeiten.

Sie richten sich nach der Beschaffenheit des Wassers, vor allem nach dem Gehalt an organischen Stoffen.

**α) Mit Kadmiumazetat ohne Destillation.** Bei *geringem* Gehalt an organischen Stoffen kann Schwefelwasserstoff direkt durch Kadmiumazetat gebunden werden.

Erforderlich. Eine Glasstopfenflasche von etwa 250 cm<sup>3</sup> Inhalt mit auf 0,1 cm<sup>3</sup> genau bekanntem Inhalt, Kadmiumazetat und Essigsäure *R. 7* in Tropfflasche.

Ausführung. Die Entnahme erfolgt wie bei Sauerstoff angegeben. Nach Zugabe von einigen Körnchen Kadmiumazetat und 20 Tropfen *R. 7* wird nach Aufsetzen des Stopfens vorsichtig umgeschüttelt.

Das gebundene Kadmiumsulfid wird dann im Laboratorium nach mindestens 12stündigem Stehen auf Asbest (am besten im Goochtiigel) abfiltriert. Nach Zugabe von  $\frac{1}{100}$ n-Jodlösung *R. 12* und etwas Salzsäure *R. 2a* wird der Schwefelwasserstoff jodometrisch bestimmt (s. unter Sulfit S. 80) 1 cm<sup>3</sup> verbrauchte  $\frac{1}{100}$ n-Jodlösung = 0,16 mg Schwefel oder 0,17 mg Schwefelwasserstoff.

**β) Mit Kadmiuzetat und Destillation.** Bei größerem Gehalt an organischen Stoffen ist eine Destillation erforderlich. Der mit Natriumhydroxyd gebundene Schwefelwasserstoff wird durch Zugabe von Salzsäure in Freiheit gesetzt und nach Destillation in Kadmiuzetatlösung aufgefangen. Die Bestimmung wird dann, wie unter α) angegeben, jodometrisch ausgeführt. Die Ausführung erfolgt im Laboratorium. An Ort und Stelle sind nur Vorbereitungen zu treffen.

Erforderlich. Zwei 250 cm<sup>3</sup>-Glasstopfenflaschen mit genau bekanntem Inhalt (s. unter α) Natriumhydroxydtabletten *R. 10b*.

Ausführung. Beide Flaschen werden mit Wasser, wie bei Sauerstoff angegeben, gefüllt. Zu der einen Flasche wird *R. 10b* zugesetzt. Sie dient zur Bestimmung des Gesamtschwefelwasserstoffs (freien und gebundenen). Die zweite Flasche erhält keinen Zusatz.

Aus ihr wird der freie Schwefelwasserstoff durch Einblasen von Stickstoff ausgetrieben und der gebundene Schwefelwasserstoff bestimmt. Die Differenz beider Bestimmungen (gesamt und gebunden) ergibt den freien Schwefelwasserstoff [s. III, 37].

#### c) Bestimmung.

Sie wird höchstens bei sehr geringem Gehalt an Schwefelwasserstoff (bei Trinkwasser) an Ort und Stelle ausgeführt.

Erforderlich. Zwei 50—70 cm<sup>3</sup>-Glasstopfenflaschen mit Ringmarke bei 50, Blei-Seignettereagenz nach *Winkler R. 64* in Tropfpipettenflasche, Natriumsulfidlösung *R. 38* oder Komparator (s. Fußnote 6 S. 30).

**α) Mit Natriumsulfidvergleichslösung.** Ausführung. Eine Flasche wird mit dem zu untersuchenden Wasser, die andere mit schwefelwasserstofffreiem Wasser gefüllt und in beide Flaschen 10 Tropfen *R. 64* gegeben. Zu der Vergleichslösung wird aus einer Bürette (vgl. Abb. 5, S. 30) *R. 38* bis zur Farbgleichheit zugegeben.

**β) Im Komparator.** An Stelle der leicht verderblichen Natriumsulfidlösung empfiehlt sich die Verwendung des Komparators [am besten mit Nessleransatz (s. S. 38), da sonst die erzielten Farbtönungen zu gering sind]. Eine selbst vorzunehmende Nacheichung der Farbstufen mit Sulfidlösung ist anzuraten.

#### d) Verwendbarkeit der Verfahren.

Bei Trinkwasser die Verfahren *cα* und *cβ* sowie *bα*, für Abwasser das Verfahren *bβ*, bei Vorfluter je nach dem Gehalt an organischen Stoffen *bα* oder *bβ*.

### 10b. Prüfung auf Fäulnisfähigkeit<sup>1</sup>.

Als Bestimmung der Fäulnisfähigkeit gilt meist der Nachweis für das Auftreten von Schwefelwasserstoff und die Bestimmung der Reduktion von Farbstoffen. Die Einheitsverfahren [III, 26] geben aber die erste Bestimmung als Zersetzlichkeitsbestimmung und die zweite als Haltbarkeitsprüfung an. Die Dauer der Bestimmungen zieht sich über einige Tage hin. Die Vorbereitungen sind aber bereits an Ort und Stelle auszuführen.

#### a) Zersetzlichkeitsprüfung.

Die Zersetzlichkeitsprüfung will den bei der Aufbewahrung in geschlossener Flasche durch die Fäulnis der organischen Substanz gebildeten Schwefelwasserstoff feststellen.

<sup>1</sup> S. auch S. 73.

Es können Abwässer aus Kunstseide- und Spinnstoffabriken Schwefelwasserstoff enthalten, ohne daß sie fäulnisfähig sind. Eine Schwefelwasserstoffentwicklung kann ausbleiben, wenn 1. das Wasser zu sauer oder zu alkalisch ist (z. B. bei Zuckereiabwässern) oder 2. wenn es Substanzen enthält, die eine Schwefelwasserstoffentwicklung verhindern (z. B. Chlor, Nitrat usw.) oder Schwefelwasserstoff binden.

Im ersten Fall muß vor der Zersetzlichkeitsprüfung eine Neutralisation vorgenommen werden. Im anderen Fall muß eine Nitritbestimmung vor dem Ansetzen und nach Beendigung der Zersetzlichkeitsprobe ausgeführt werden. Bei gechlortem Wasser ist eine Abbindung des Chlors, z. B. mit Natriumthiosulfat, notwendig. Alle so behandelten Wässer sind durch Zusatz von etwa 5 cm<sup>3</sup> faulem Abwasser auf je 200 cm<sup>3</sup> Wasser zu impfen. Stark konzentrierte Wässer sind zu verdünnen und stark mit Schwebstoffen belastete Wässer im gefilterten und ungefilterten Zustand zu verwenden.

Diese Vorarbeiten sind an Ort und Stelle auszuführen.

Ausführung. Nach [III, 26] werden 200 oder 500 cm<sup>3</sup> des zu untersuchenden, notfalls vorbereiteten Wassers in mit Korkstopfen versehenen Glasflaschen unter Lichtabschluß bei 22° 10 Tage lang aufbewahrt. Täglich ist in den zwischen Korken und Flüssigkeitsoberfläche befindlichen Luftraum ein angefeuchteter Streifen Bleiazetatpapier *R. 52* einzuführen und die Probe zur Zerstörung einer etwa gebildeten Kahmhaut leicht zu bewegen. Die Schwärzung des Papiers zeigt die Schwefelwasserstoffentwicklung an.

Auf sonstige Veränderungen der äußeren Beschaffenheit des Wassers (Geruch, Färbung usw.) und seiner Reaktion sowie auf die Bildung von Nitrat und Nitrit ist hierbei stets zu achten.

Angabe der Ergebnisse. Es wird die Zeitspanne in Tagen angegeben, während welcher eine Schwefelwasserstoffentwicklung festgestellt wurde.

### b) Haltbarkeitsprüfung (Methylenblauprobe)<sup>1</sup>.

Bei trüben Wässern kann leicht eine Adsorption des Farbstoffes, z. B. durch suspendierten Ton, eintreten. In den Wässern müssen

<sup>1</sup> Die Methylenblauprobe kann mit der Feststellung des Indoltiters s. S. 125 vereinigt werden. Diese unterscheidet sich von der gewöhnlichen Methylenblauprobe dadurch, daß dem Wasser in 10 cm<sup>3</sup> Glasstopfenflasche eine Methylenblau enthaltende Tryptophannährlösung *N. II* zugegeben wird. Nach 24 Stunden im Dunkeln bei 37° tritt im verunreinigten Wasser durch bakterielle Einwirkung eine Entfärbung des Methylenblaus und eine Bildung von Indol ein. Es können z. B. bei einem städtischen Abwasser (ungereinigt und gereinigt) durch Verdünnungen kleine Mengen bis einmillionstel cm<sup>3</sup> auf Methylenblauentfärbung und Indolbildung untersucht werden:

#### Abwasser-Verdünnung I.

1 cm<sup>3</sup> Abwasser auf 100 cm<sup>3</sup> steriles Wasser; davon angesetzt:  
 10 cm<sup>3</sup> + 1 cm<sup>3</sup> *N. II* = 0,1 cm<sup>3</sup> Abwasser  
 1 „ + 1 „ *N. II* = 0,01 „ „ + 10 cm<sup>3</sup> steriles Wasser  
 0,1 „ + 1 „ *N. II* = 0,001 „ „ + 10 „ „ „

#### Abwasser-Verdünnung II.

0,1 cm<sup>3</sup> Verdünnung I auf 100 cm<sup>3</sup> steriles Wasser; davon angesetzt:  
 10 cm<sup>3</sup> + 1 cm<sup>3</sup> *N. II* = 0,0001 cm<sup>3</sup> Abwasser  
 1 „ + 1 „ *N. II* = 0,00001 „ „ + 10 cm<sup>3</sup> steriles Wasser  
 0,1 „ + 1 „ *N. II* = 0,000001 „ „ + 10 „ „ „

**biologische Vorgänge stattfinden.** Die Prüfung ist erst nach Neutralisation anzustellen.

Erforderlich. Zwei 50 cm<sup>3</sup>-Glasstopfenflaschen, 0,05proz. Methylblaulösung *R. 55* oder 0,05proz. Dichlorindolphennollösung *R. 56*.

**Ausführung.** Mit dem zu untersuchenden Wasser werden die beiden Flaschen bis zum Überlaufen gefüllt, mit 0,3 cm<sup>3</sup> *R. 55* oder *56* (s. S. 5) versetzt und unter Vermeidung einer Luftblase verschlossen.

Die bei 37°, am besten im Brutschrank, aufbewahrten Proben sind, wenn eine stärkere Verunreinigung angenommen werden muß, stündlich mit einer gleich behandelten, gleich großen Probe destillierten Wassers zu vergleichen — sonst genügt eine Beobachtung in längeren Zeitabständen — und die Veränderungen aufzuzeichnen. Der Zeitpunkt der vollständigen Entfärbung ist möglichst genau zu ermitteln.

**Angabe der Ergebnisse.** Nach den Einheitsverfahren [III, 26] werden die zu beobachtenden Veränderungen und der Zeitpunkt der Entfärbung in Stunden nach der Entnahme angegeben. Tritt eine Veränderung nicht innerhalb von 48 Stunden ein, so wird die Probe als unverändert bezeichnet.

#### c) Relative Haltbarkeit.

Die Untersuchung ist fast die gleiche wie die Methylblauprüfung, nur nimmt man 0,4 cm<sup>3</sup> *R. 55* auf 150 cm<sup>3</sup> Wasser und beobachtet die Entfärbung bei 20°.

Die relative Haltbarkeit in Prozenten wird aus folgender Gleichung errechnet:

$$S = 100 \cdot (1 - 0,794) \cdot t.$$

*S* = relative Haltbarkeit in Prozenten.

*t* = die bei 20° ermittelte Zeitdauer bis zur Entfärbung in Tagen.

### 10c. Sulfit<sup>1</sup>.

Schweflige Säure kommt in freiem und gebundenem Zustand in einigen Abwässern, z. B. den von Sulfitzellstofffabriken vor. Die Sulfitablauge enthält schweflige Säure hauptsächlich in halbgebundener Form als Kalziumbisulfit, dann in gebundener Form (Sulfit) oder in Verbindung mit organischen Stoffen. Ein kleinerer Teil (etwa 0,2–0,7%) liegt in freier Form vor. Weiter kommt schweflige Säure in den Abgängen von Leuchtgasfabriken und ähnlichen Betrieben vor. Sie wird ferner bei der Wasserbehandlung gebraucht, um im Überschuß zugegebenes Chlor zu binden. Auch in der Kesselspeisewasseraufbereitung wird schweflige Säure oder Sulfit benutzt, um den im Wasser befindlichen Sauerstoff abzubinden.

#### a) Nachweis.

Mit Kaliumjodatstärkepapier. Erforderlich. Erlenmeyerkolben, Kaliumjodatstärkepapier *R. 53*, 85proz. Phosphorsäure *R. 6* und Spiritusflamme.

**Ausführung.** Am unteren Ende eines Korkstopfens wird ein Spalt eingeschnitten und darin ein Streifen *R. 53* befestigt. Man säuert das zu untersuchende Wasser in dem Erlenmeyerkölbchen mit 1–5 Tropfen *R. 6* an und verschließt sofort mit dem präparierten Stopfen so, daß sich der unten mit destilliertem Wasser befeuchtete Streifen ungefähr 2 cm über der Flüssigkeit befindet.

<sup>1</sup> S. ferner S. 176.

Zeigt sich innerhalb von 10 Minuten keine oder eine vorübergehende Bläuung des Streifens an der Grenze des feuchten Teiles, so erhitzt man das Kölbchen bei gelockertem Verschuß vorsichtig auf der Spiritusflamme und beobachtet weiter. Blaufärbung zeigt schweflige Säure an. Bei Gegenwart von viel schwefliger Säure oder viel Sulfit verschwindet die Bläuung unter weiterer Reduktion des ausgeschiedenen Jod zu Jodwasserstoff.

#### b) Bestimmung.

**α) Direktes Verfahren.** Das direkte Verfahren ist nur anwendbar, wenn das Wasser keine oxydierbaren oder Halogene bindende Stoffe enthält, z. B. Nitrit, Sulfid, Fe(II)-ionen und größere Mengen organischer Stoffe (über 60 mg/l Kaliumpermanganatverbrauch).

Erforderlich. Eine Glasstopfenflasche von etwa 250 cm<sup>3</sup> Inhalt mit auf 0,1 cm<sup>3</sup> genau bekannten Inhalt, 85% Phosphorsäure *R. 6*, Stärkelösung *R. 65* in Tropfflasche,  $\frac{1}{10}$ n- oder  $\frac{1}{100}$ n-Jodlösung *R. 12a* und *12b* und Natriumthiosulfatlösung *R. 13a* und *13b*.

**Ausführung.** Nach [III, 26] füllt man die Glasstopfenflasche bis zum Überlaufen mit dem zu untersuchenden Wasser und setzt mit einer Pipette je nach dem zu erwartenden Sulfitgehalt 3–10 cm<sup>3</sup> *R. 12a* und 1 cm<sup>3</sup> *R. 6* hinzu, verschließt die Flasche unter Vermeidung einer Luftblase und schüttelt um. Die unverbrauchte Jodlösung ist nach Umgießen in ein geeignetes Gefäß unter Zusatz von *R. 65* durch Titration mit *R. 13a* zu bestimmen.

$b$  cm<sup>3</sup> verbrauchte *R. 12a* ergeben sich aus der Anzahl der ursprünglich zugesetzten  $a$  cm<sup>3</sup> *R. 12a* abzüglich der für die Rücktitration benötigten cm<sup>3</sup> *R. 13a*.

Bei der Berechnung auf 1 Liter ist der Flascheninhalt abzüglich der zugesetzten Menge Reagenzien zu berücksichtigen.

$b$  cm<sup>3</sup> verbrauchte *R. 12a* · 3,2 · 1000, dividiert durch Inhalt der Flasche  $-(a$  cm<sup>3</sup> *R. 12a* + 1 cm<sup>3</sup> *R. 6*) = mg/l SO<sub>2</sub>.

Bei sehr geringem Gehalt an Sulfit werden  $\frac{1}{100}$ n-Lösungen *R. 12b* und *13b* angewandt.

Ähnlich wie durch Jod kann Sulfit mit Chlor oder Wasserstoffsuperoxyd oxydiert werden. Man bestimmt nach Wegkochen das gebildete Sulfat gewichtsanalytisch (siehe nachstehend).

**β) Bestimmung durch Destillation.** Durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd. Durch die Destillation im Kohlenäurestrom ist im Laboratorium eine Trennung von störenden organischen Stoffen zu erzielen. Die überdestillierte schweflige Säure wird zu Schwefelsäure oxydiert. Man fängt das Destillat unter Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd auf. Hierauf kann die gebildete Schwefelsäure als Bariumsulfat gewichtsanalytisch bestimmt werden.

**γ) Angabe der Ergebnisse.** Für das direkte Verfahren: Es werden auf Zehntel Milligramm abgerundete Zahlen angegeben.

Beispiel. Sulfit (SO<sub>2</sub>): 18,2 mg/l.

Bei Millivalangabe entspricht 1 Millival-Schwefligsäureanhydrid (SO<sub>2</sub>) 32,03 oder Sulfition (SO<sub>3</sub>'') 40,03 mg.

Umrechnungszahlen: 1 mg SO<sub>3</sub>'' entspricht 0,8 mg SO<sub>2</sub>.

Die Angabe als SO<sub>3</sub> ohne nähere Kennzeichnung ist irreführend, da sie früher allgemein in der Wasseranalyse für Sulfat angewandt wurde.

## 10d. Sulfat.

Das Vorkommen von Sulfat in Trink- und Brauchwässern ist auf die geologische Beschaffenheit des durchflossenen Erdbodens zurückzuführen. Im Wasser ist Sulfat fast immer in Form von Kalziumsulfat (Gips) vorhanden.

Die Bestimmung des Sulfates ist besonders wichtig bei der Frage des Betonangriffes (s. S. 213), bei Kesselwässern (s. S. 174) und bei einer Reihe von gewerblichen Abwässern, z. B. Grubenabwässern, Beizereiabwässern, Kaliabwässern sowie bei Vorflutern, in die diese Abwässer eingeleitet werden (siehe S. 192), besonders da sich in diesen durch Reduktionsvorgänge Schwefelwasserstoff bilden kann. Die Bestimmung ist ferner bei gereinigten Abwässern angebracht.

## a) Orientierende Prüfung.

Erforderlich. 2 Reagenzgläser (16/160 mm mit Ringmarke bei 10 cm<sup>3</sup>), Trichter mit Wattebausch, Sulfatreagens *R. 67* in Tropfflasche, Ammoniak *R. 72* in Tropfflasche, Sulfattestlösung *R. 121* in Tropfpipettenflasche (20 Tropfen = 1 cm<sup>3</sup>) und destilliertes Wasser.

Ausführung. 10 cm<sup>3</sup> Untersuchungswasser werden mit 3 Tropfen *R. 72* (bis alkalisch) versetzt. Nach dem Umschütteln und Absetzenlassen wird durch Watte filtriert und mit den Vergleichsstufen<sup>1</sup> der Sulfatgehalt bestimmt. Genaue ist die Verwendung von Vergleichslösungen, die aus der Testlösung *R. 121* bereitet werden und die gleichen Zusätze wie das Untersuchungswasser erhalten (1 Tropfen = 0,05 cm<sup>3</sup> *R. 121* + 10 cm<sup>3</sup> destilliertes Wasser = 5 mg/l SO<sub>4</sub>).

## b) Bestimmung.

Erforderlich. Wie bei der Gesamthärte nach *Blacher* (S. 102) angegeben, außerdem  $\frac{1}{10}$ n-Bariumnitratlösung *R. 16* (5 cm<sup>3</sup> *R. 16* entsprechen 5 cm<sup>3</sup> *R. 18* oder 24 mg/l SO<sub>4</sub>).

Ausführung. Zunächst erfolgt die gleiche Bestimmung wie zur Feststellung der Karbonathärte (s. S. 101). Darauf werden nach Ansäuerung 5–10 cm<sup>3</sup> *R. 16* zugegeben und 10 Minuten mit dem Handgebläse Luft durchgepreßt<sup>2</sup>. Das Mundstück wird beim Herausnehmen mit etwas destilliertem Wasser abgespült. Dann wird unter Anwendung von 0,1 cm<sup>3</sup> *R. 44* genau wie bei der Gesamthärtebestimmung mit *R. 9b* neutralisiert und bis zur bleibenden Rotfärbung mit *R. 18* titriert.

Bei der Berechnung ist die Gesamthärte (s. S. 102) und die Menge des zugesetzten *R. 16* zu berücksichtigen.

Für 100 cm<sup>3</sup> des Untersuchungswassers wurden an *R. 18* verbraucht:

1. bei der Bestimmung der Gesamthärte . . . . . *a* cm<sup>3</sup>  
(der Zugabe von *n* cm<sup>3</sup> *R. 16* entsprechen . . . . . *n* cm<sup>3</sup>)
2. bei Durchführung der vorstehenden Untersuchung . . . . . *s* cm<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Es werden steigende Mengen  $\frac{1}{100}$ n-Kaliumchromatlösung *R. 94* je auf 10 cm<sup>3</sup> mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Es entsprechen dann 0,19 cm<sup>3</sup> Chromatlösung 10 mg/l SO<sub>4</sub>, 0,29 = 20 mg/l, 0,66 = 30 mg/l, 0,97 = 40 mg/l, 1,47 = 60 mg/l, 2,0 = 80 mg/l, 2,62 = 100 mg/l, 3,27 = 120 mg/l

<sup>2</sup> S. Fußnote 1 S. 55.

Für die Bindung des Sulfations ergibt sich daher ein Verbrauch von  $(a + n - s)$  cm<sup>3</sup>, Bei Anwendung von 100 cm<sup>3</sup> Wasser entspricht 1 cm<sup>3</sup> verbrauchtes R. 18 48 mg/l SO<sub>4</sub>.

In die Richtlinien für Wasseraufbereitungsanlagen [III, 32] ist das Verfahren nach *Mutschin* und *Pollack* in der Ausführung zur Untersuchung von Kesselwasser und für aufbereitetes Wasser übernommen worden. Nach der etwas umständlichen Methode können kleine Sulfatgehalte einwandfrei bestimmt werden. Von *Lupin* [I] gibt eine maßanalytische Sulfatbestimmung mit Bariumchlorid und Dichromat an, die für Trinkwasser empfehlenswert ist.

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

Beispiel. Sulfat (SO<sub>4</sub>): 72 mg/l.

Umrechnungszahlen:

mg/l SO <sub>4</sub> ''	(Sulfation)	= mg/l SO <sub>3</sub> · 1,200
mg/l SO <sub>3</sub>	(Schwefelsäureanhydrid)	= mg/l SO <sub>4</sub> '' · 0,834
mg/l S	(Sulfatschwefel)	= mg/l SO <sub>4</sub> '' · 0,334
mg/l H <sub>2</sub> S	(Schwefelwasserstoff)	= mg/l SO <sub>4</sub> '' · 0,354
mg/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(Schwefelsäure)	= mg/l SO <sub>4</sub> '' · 1,021
mg/l SO <sub>2</sub>	(Schwefligsäureanhydrid)	= mg/l SO <sub>4</sub> '' · 0,667

Bei Millivalangabe entspricht 1 mval = SO<sub>4</sub> 48 mg.

## 11. Stickstoffverbindungen.

Die im Wasser vorkommenden Stickstoffverbindungen sind meist Ammoniumverbindungen (Ammoniak), Nitrit (salpetrige Säure) und Nitrat (Salpetersäure).

Bei Trinkwässern und reinem Oberflächenwasser wird das Ergebnis der Bestimmungen als NH<sub>4</sub>, NO<sub>2</sub> und NO<sub>3</sub> angegeben. Nur selten kommt noch die Angabe als NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> vor.

Bei verunreinigtem Oberflächenwasser und bei Abwässern ist es dagegen allgemein üblich, den Stickstoff zu bestimmen und anzugeben. Es beruht dies darauf, daß zu den oben angeführten Verbindungen noch der organische Stickstoff hinzukommt, dem man keine Formel zuteilen kann. Die übrigen Angaben sind zweckentsprechend als Ammoniakstickstoff<sup>1</sup>, Nitrit-, Nitrat- und als Gesamtstickstoff<sup>2</sup> zu machen. Diese Bestimmungen sind aber im Laboratorium auszuführen. An Ort und Stelle kommen daher nur die Bestimmungen von Ammoniumverbindungen, Nitrit und Nitrat in Betracht.

<sup>1</sup> Geringe Mengen werden kolorimetrisch, größere maßanalytisch (in der mit Säure konservierten Probe) als Ammoniakstickstoff im Laboratorium bestimmt (nach dem Destillieren der mit Magnesia oder Phosphatpufferlösung alkalisierten Wasserprobe).

<sup>2</sup> Da sich die Bestimmung des Gesamtstickstoffes durch Destillation danach richtet, ob Nitrat (s. S. 86) oder Nitrit (s. S. 84) nachweisbar sind, ist deren Nachweis kolorimetrisch auszuführen.

**IIa. Ammoniumverbindungen** (s. auch S. 146).

(Über Entstehung und Beurteilung s. S. 4 und 146.)

**a) Orientierende Prüfung.**

Erforderlich. 2 Reagensgläser (16/160 mm) mit Ringmarken bei 20 und 10 cm<sup>3</sup>, Nessler-Reagens *R. 68* in Tropfpipettenflasche, Seignettesalzlösung<sup>1</sup> *R. 69* in Tropfpipettenflasche und Ammoniakvergleichslösung *R. 20a* in Tropfpipettenflasche.

Ausführung. 20 cm<sup>3</sup> des zu prüfenden Wassers werden mit 10 Tropfen *R. 69* und 10 Tropfen *R. 68* versetzt (Glas 1).

Ist Ammoniak zugegen, so kann man von oben gegen eine weiße Unterlage je nach der Menge des Ammoniaks sogleich oder nach kurzer Zeit eine mehr oder weniger starke Gelbfärbung<sup>2</sup> der Flüssigkeit beobachten. Bei viel Ammoniak entsteht ein orange- bis braunroter Niederschlag von Ammoniumquecksilberoxyjodid.

In das zweite Reagensglas wird 1 Tropfen (= 0,05 cm<sup>3</sup>) *R. 20a*, 20 cm<sup>3</sup> destilliertes Wasser und 10 Tropfen *R. 68* versetzt. Ist diese Färbung schwächer, so enthält das zu prüfende Wasser mehr als 0,25 mg/l NH<sub>4</sub>.

Bei schwach gelblich gefärbten Wässern, wie z. B. Moorwässern 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 drittes Reagensglas die gleiche Menge des ursprünglichen, nicht mit Nessler-Reagens versetzten Wassers bringt und die Gläser nebeneinander gegen einen weißen Untergrund hält, wodurch sich etwaige Farbenunterschiede meist ohne weiteres feststellen lassen.

**b) Bestimmung.**

Vorbehandlung. Ist das zu untersuchende Wasser gefärbt oder trüb, z. B. durch Tonteilchen, so empfiehlt es sich, die störenden Bestandteile durch Aluminiumsulfat entsprechend der Vorschrift auf S. 32 auszufällen. Nach dem Absetzen wird die überstehende, klare, farblose Flüssigkeit von dem Bodensatz vorsichtig abgossen.

Erforderlich. Zwei 75 cm<sup>3</sup> Glasstopfenflaschen mit Ringmarke bei 50, Nessler-Reagens *R. 68* in Tropfpipettenflasche, Seignettesalzlösung *R. 69* in Tropfpipettenflasche, Ammoniakvergleichslösung *R. 20a* in Tropfpipettenflasche und destilliertes Wasser.

Ausführung. Man gibt in die Flasche zu 50 cm<sup>3</sup> des evtl. vorbehandelten Wassers 20 Tropfen *R. 69* und 20 Tropfen *R. 68* und schüttelt gut um. Die Lösung läßt man ungefähr 5 Minuten stehen. In eine zweite Flasche gibt man destilliertes Wasser und die gleichen Zusätze wie zur ersten. Dann gibt man tropfenweise so lange *R. 20a* hinzu, bis Farbgleichheit erzielt wird. Aus der Tropfenzahl (von bekannter Größe) errechnet man den Ammoniakgehalt in 50 cm<sup>3</sup> bzw.

<sup>1</sup> Störend wirkt ein höherer Härtegrad des Wassers. — Setzt man einem harten oder eisenhaltigen Wasser Seignettesalz hinzu, so treten durch Nessler Reagens keine Ausscheidungen von Kalk, Magnesia und von Eisen ein.

<sup>2</sup> Von 0,2–1 mg/l NH<sub>4</sub> gelblich, 2 mg/l gelbbraun, 3 mg/l bräunlich. Schwefelwasserstoff gibt eine ähnliche Gelbfärbung, die aber auf Schwefelsäurezusatz nicht verschwindet.

in 1 Liter des untersuchten Wassers. (1 Tropfen = 0,05 cm<sup>3</sup> R. 20a + 50 cm<sup>3</sup> destilliertes Wasser = 0,1 mg/l NH<sub>4</sub>.)

Ein nachträglicher Zusatz von Ammoniaklösung gibt ungenaue Ergebnisse. Die Bestimmung ist daher mit der festgestellten Menge Ammoniumlösung nochmals zu wiederholen.

Empfehlenswert ist die Feststellung im Komparator<sup>1</sup>. Die Farbscheibe 3060/58 gibt bei der 40 mm-Küvette Ammoniakwerte von 0,2—1,8 mg/l an, die bei der Verwendung des Nesslerrohransatzes (mit 0,16) zu multiplizieren sind.

Bei stärker verunreinigten Wässern und Abwässern bestimmt man den Ammoniakgehalt nach Destillation im Laboratorium (s. Fußnote 1, S. 82).

Umrechnungszahlen. mg/l NH<sub>4</sub> (Ammoniumion) = mg/l NH<sub>3</sub> · 1,059, mg/l NH<sub>3</sub> (Ammoniak) = mg/l NH<sub>4</sub> · 0,944, mg/l N (Ammoniakstickstoff) = mg/l NH<sub>4</sub> · 0,777, mg/l N (Ammoniakstickstoff) = mg/l NH<sub>3</sub> · 0,823.

Angabe der Ergebnisse. Bei Trinkwasser als NH<sub>4</sub>, bei Abwasser als Ammoniak-N. Unter 2 mg/l werden auf <sup>1</sup>/<sub>10</sub> mg, über 2 mg/l auf ganze Milligramm abgerundete Zahlen angegeben.

Beispiel. Ammonium (NH<sub>4</sub>): 1,8 mg/l, Ammonium (NH<sub>4</sub>): 16 mg/l. Bei Millivalangabe entspricht 1 mval = NH<sub>4</sub>-Ion 18,04 g.

### 11 b. Proteidammoniak (Proteidstickstoff<sup>2</sup>).

Ein durch Abfallstoffe verunreinigtes Wasser enthält Abbauprodukte dieser Stoffe, z. B. Amine und Aminosäuren, die unter entsprechenden Bedingungen leicht Ammoniak abspalten. Die Bestimmung wird besonders bei Trink- und Brauch-(Bade-)Wasser sowie bei wenig verunreinigtem Flußwasser ausgeführt. Bei starken Trübungen ist zu filtrieren und nötigenfalls zu verdünnen. Für gefärbtes Wasser und für manganhaltiges Wasser ist die Bestimmung nicht geeignet.

Erforderlich. Ein Wasserbad mit Einsatz für Reagensgläser mit Tauchsieder<sup>3</sup>. Reagensgläser 16/160 mm, Schwefelsäure 1 + 3 R. 4a und Kaliumpersulfat (ammoniumfrei).

Ausführung. In 2 Reagensgläser werden je 20 cm<sup>3</sup> Untersuchungswasser, 1 Tropfen R. 4a und etwa 0,05 g Kaliumpersulfat gegeben. Ein Reagensglas wird 5 Minuten in das siedende Wasser des Wasserbades gestellt, dann wird es herausgenommen, das heiße Wasser durch kaltes ersetzt und das Reagensglas abgekühlt. In der gekochten und nicht gekochten Probe wird dann der Ammoniakgehalt bestimmt (siehe Vorschrift S. 83). Der Mehrgehalt in der behandelten Probe ist als Proteidammoniak<sup>4</sup> anzusprechen.

### 11 c. Nitrit (siehe S. 147).

Zum Nachweis sind eine ganze Reihe von Reagenzien vorgeschlagen worden. Kein Reagens hat jedoch bisher eine allgemeine Anerkennung gefunden<sup>5</sup>. Über das Vorkommen und die Beurteilung in Trink- und Brauchwässern s. S. 147.

#### a) Orientierende Prüfung.

Vorbehandlung. Zur Entfernung der störenden Stoffe und der organischen Substanz ist eine Vorbehandlung nach der Vorschrift auf S. 32 notwendig.

<sup>1</sup> S. Fußnote 6 S. 30. — <sup>2</sup> Nach *Winkler*.

<sup>3</sup> Hierdurch ist es möglich, das Verfahren auch unterwegs, d. h. in jedem Hotel oder Gasthof, soweit elektrischer Anschluß vorhanden ist, anzuwenden.

<sup>4</sup> S. auch Fußnote S. 73.

<sup>5</sup> Sehr empfindlich ist die Bestimmung mit Sulfanilsäure und  $\alpha$ -Naphthylamin, die am besten aber im Laboratorium auszuführen ist.

Erforderlich. Zwei Reagensgläser (16/160 mm mit Ringmarken bei 20, 10 und 5 cm<sup>3</sup>), Schwefelsäure (1 + 3) *R. 4b* in Tropfflasche, Indolreagens *R. 70* in Tropfflasche, Nitritvergleichslösung *R. 34a* in Tropfpipettenflasche oder <sup>1</sup>/<sub>100</sub>n-Kaliumpermanganatlösung *R. 14b* und destilliertes Wasser.

Ausführung. Zu 20 cm<sup>3</sup> (evtl. vorbehandeltes) Wasser werden im Reagensglas sechs Tropfen *R. 70* und 10 Tropfen *R. 4b* gegeben<sup>1</sup>. Nach 5 Minuten langem Stehen kann mit künstlicher Testlösung<sup>2</sup> oder nach Erfahrung der ungefähre Gehalt an Nitrit abgeschätzt werden. Die Feststellung des Wertes erfolgt dann durch Zugabe von Vergleichslösung *R. 34a* (entsprechend dem für 1 Liter Untersuchungswasser abgeschätzten Wert, umgerechnet für 20 cm<sup>3</sup>) in einem Reagensglas zu 20 cm<sup>3</sup> destilliertem Wasser. Nach Zugabe der gleichen Reagenzien werden die Farben verglichen. (2 Tropfen = 0,10 cm<sup>3</sup> *R. 34a* + 20 cm<sup>3</sup> dest. Wasser = 0,05 mg/l NO<sub>2</sub>.)

#### b) Kolorimetrische Bestimmung.

Vorbehandlung. Meist führt schon die Ausfällung (Vorschrift S. 32) zur Entfernung der störenden Stoffe und der gefärbten organischen Substanzen.

Erforderlich. Einige Reagensgläser (16 × 160 mm) mit Ringmarke bei 10 cm<sup>3</sup>, Naphtholreagens *R. 71*, konzentrierte Salzsäure *R. 2b*, Ammoniumkarbonatlösung *R. 72*, Nitritvergleichslösung *R. 34a* und destilliertes Wasser.

Ausführung. Zu 10 cm<sup>3</sup> Wasser werden 6 Tropfen *R. 71* und 1 Tropfen *R. 2b* zugegeben und umgeschüttelt. Dann wird etwas *R. 72* hinzugegeben, bis die Flüssigkeit danach riecht und nochmals gut umgeschüttelt. Nach der Färbung läßt sich (in 10 Sek. schwach Rosa bei 0,05–0,1 mg/l NO<sub>2</sub>, Rosafärbung bei 0,1–0,5 mg/l, bei stärkeren Gehalten Himbeerrot und Burgunderrot) der ungefähre Gehalt an Nitrit abschätzen.

Es wird in einige Reagensgläser 10 cm<sup>3</sup> Wasser und tropfenweise Vergleichslösung *R. 34a* zugesetzt. Nach Zugabe der gleichen Reagenzien werden die Farben verglichen. Aus der zur Farbgleichheit benötigten Anzahl Tropfen (von bekannter Größe) wird der Gehalt für 1 Liter berechnet. (1 Tropfen = 0,05 cm<sup>3</sup> *R. 34a* + 10 cm<sup>3</sup> dest. Wasser = 0,05 mg/l NO<sub>2</sub>.)

Oder man gibt das mit Reagenzien versetzte Wasser in die 13 mm-Küvette des Komparators<sup>3</sup>. Mit der Farbscheibe 3060/62 können N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Werte von 0,1 bis 0,9 mg/l, die nach der Gebrauchsanweisung mit 2 zu multiplizieren sind, festgestellt werden, die bei Verwendung der 40 mm-Küvette durch 3 zu divi-

<sup>1</sup> *Czerny* [II] gibt zu 5 cm<sup>3</sup> Wasser 3 Tropfen *R. 70* und 2 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure *R. 4a* und vergleicht die Färbung nach 10 Minuten in seinem Stufenkolorimeter (s. Fußnote 5 S. 30).

<sup>2</sup> Zu 20 cm<sup>3</sup> destilliertem Wasser werden aus einer Tropfpipettenflasche <sup>1</sup>/<sub>100</sub>n-Kaliumpermanganatlösung *R. 14b* tropfenweise (20 Tropfen = 1 cm<sup>3</sup>) zugegeben. Ein Tropfen entspricht etwa 0,1 mg/l NO<sub>2</sub>, 2 Tropfen = 0,2 mg/l NO<sub>2</sub>, 3 Tropfen = 0,3 mg/l NO<sub>2</sub> und 4 Tropfen = 0,4 mg/l NO<sub>2</sub>. Ist die im Untersuchungswasser entstandene Färbung dunkler, so wird nur 10 oder 5 cm<sup>3</sup> Untersuchungswasser (auf 20 cm<sup>3</sup> mit destilliertem Wasser aufgefüllt) angewendet.

<sup>3</sup> S. Fußnote 6 S. 30.

dieren sind. Durch die Multiplikation der Werte mit 1,21 wird der Nitritgehalt als  $\text{NO}_2$  ermittelt.

#### c) Maßanalytische Bestimmung.

Die maßanalytische Bestimmung vergleiche unter Nitrat S. 87.

#### d) Angabe der Ergebnisse.

Es werden bei Gehalten bis zu 2 mg/l auf  $\frac{1}{10}$  mg abgerundete Zahlen angegeben. (Über 2 mg/l ganze Milligramme.) Unter 0,02 mg/l werden als Spuren bezeichnet.

Beispiel. Nitrit ( $\text{NO}_2$ ): 0,3 mg/l, Nitrit ( $\text{NO}_2$ ): 8 mg/l. Bei Millivalangabe entspricht 1 mval =  $\text{NO}_2$ -Ion 46 mg.

Umrechnungszahlen. 1 mg/l  $\text{NO}_2$ -Ion = 0,826 mg/l  $\text{N}_2\text{O}_3$  = 0,304 mg/l N.

### 11d. Nitrat<sup>1</sup>.

Über Vorkommen und Beurteilung im Trink- und Brauchwasser s. S. 148, im Abwasser s. S. 198.

#### a) Orientierende Prüfung.

Vorbehandlung. Meist genügt eine Ausfällung entsprechend der Vorschrift auf S. 32, um die störenden Stoffe und die gefärbten organischen Substanzen zu entfernen.

Erforderlich. Ein Reagensglas 30/200 mm, ein Stopfen mit kleiner Bürette, der auf das Glas gesteckt wird, Kupfer(II)chloridlösung *R. 73*, konzentrierte Schwefelsäure *R. 4a*, Indigolösung *R. 74*.

Ausführung. 5 cm<sup>3</sup> des nach der Vorschrift auf S. 32 geklärten Wassers werden unter Umschütteln mit einem Tropfen *R. 73* versetzt. Dann werden in einer Glasmensur 5 cm<sup>3</sup> *R. 4a* abgemessen und vorsichtig vom Rand des Reagensglases aus unterschichtet. Dann wird aus der Bürette *R. 74*, zunächst unter leichtem Umschwenken, tropfenweise zugegeben. Die blaue Farbe verschwindet jedesmal. Die Titration ist beendet, wenn nach kräftigem Umschütteln eine Blaugrünfärbung während 5 Minuten bestehen bleibt. Beträgt die verbrauchte Menge Indigolösung mehr als 2,5 cm<sup>3</sup>, so ist die zu untersuchende Flüssigkeit auf das 2,5- oder 10fache zu verdünnen. Die Berechnung richtet sich nach der Titerstellung des *R. 74*, meist ergeben verbrauchte cm<sup>3</sup> *R. 74*  $\times$  23 = mg/l  $\text{NO}_3$ .

#### b) Kolorimetrische Bestimmung.

Vorbehandlung. Entsprechend der Vorschrift auf S. 32.

Erforderlich. Eine Flasche von 75 cm<sup>3</sup> Inhalt, 2 Reagensgläser (16/160 mm), konzentrierte Schwefelsäure *R. 4a*, Brucinlösung *R. 75* in Tropfflasche, Nitratvergleichslösung *R. 33a* in Tropfpipettenflasche und destilliertes Wasser oder Komparator<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Siehe Fußnote 6 S. 30.

<sup>2</sup> Eine Mischung von 14,3 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{2}$ n-Eisen(III)-chloridlösung und 0,7 cm<sup>3</sup> Kobalt(II)chloridlösung (*R. 90* u. *89*) entspricht ungefähr in der Farbe 20 mg/l  $\text{NO}_3$ . Werden von dieser Lösung 2,5 cm<sup>3</sup> abgegossen, so entspricht die Färbung (15 mg/l. Nach Abgießen von 5 cm<sup>3</sup>: 10 mg/l und nach Abgießen von 7,5 cm<sup>3</sup>: 5 mg/l  $\text{NO}_3$ . Ist die Farbe des mit Brucin versetzten Untersuchungswassers dunkler, als die Testlösung 20 mg/l, so ist die Bestimmung mit einer geringeren Wassermenge zu wiederholen.

**Ausführung.** In die 75 cm<sup>3</sup>-Flasche werden zu 5 cm<sup>3</sup> (evtl. vorbehandeltes) Untersuchungswasser 4 Tropfen *R. 75* und 10 cm<sup>3</sup> *R. 4a* unter Umschwenken gegeben, bis das Ganze gelb geworden ist. Nach 5 Minuten langem Stehen wird in ein Reagensglas umgefüllt und mit einer künstlichen Testlösung abschätzend verglichen. Zur Kontrolle werden zu 5 cm<sup>3</sup> dest. Wasser die dem abgeschätzten NO<sub>2</sub>-Wert entsprechenden Nitratvergleichsmengen *R. 33a* tropfenweise zugesetzt.

Nach Zugabe der gleichen Reagenzien und der gleichen Behandlungsweise werden die Farben verglichen. Aus der zur Farbgleichheit benötigten Anzahl Tropfen (von bekannter Größe) wird der Gehalt für 100 cm<sup>3</sup> bzw. für 1 Liter berechnet. (1 Tropfen = 0,05 cm<sup>3</sup> *R. 33a* + 5 cm<sup>3</sup> dest. Wasser = 2 mg/l NO<sub>3</sub>.)

Von dem ermittelten Nitratgehalt muß der anderweitig festgestellte Nitritgehalt nach Umrechnung in Nitrat abgezogen werden.

Oder man gibt das mit Reagenzien versetzte Wasser in die 13 mm-Küvette des Komparators. Mit der Farbscheibe 3060/60 können N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Werte von 4 bis 20 mg/l festgestellt werden, die bei Verwendung der 40 mm-Küvette durch 3 zu dividieren sind. Bei sehr häufig vorkommendem hohem Gehalt an Nitrat muß weniger Untersuchungswasser genommen und dann mit destilliertem Wasser auf 4 cm<sup>3</sup> aufgefüllt werden. Die Werte sind dann entsprechend zu multiplizieren. Die ermittelten N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Werte · 1,15 ergeben die entsprechenden Werte für Nitrat NO<sub>3</sub> (s. unter d).

#### c) Maßanalytische und volumetrische Bestimmung.

Zur Bestimmung von Nitrat- und Nitritstickstoff wird im Laboratorium eine Reduktion von Nitrat und Nitrit zu Ammoniak vorgenommen. Das gebildete Ammoniak wird überdestilliert und maßanalytisch bestimmt. In den meisten Fällen wird aber bei Abwasser der Nitrat- und Nitritstickstoff aus der Differenz von Gesamtstickstoff und Ammoniak plus organischem Stickstoff berechnet [III, 37].

Man kann aber auch den Stickstoffgehalt als Stickoxyd nach der Reduktion des Nitrates und Nitrites durch Eisen(II)chlorid volumetrisch messen.

#### d) Angabe der Ergebnisse.

Bei Trinkwasser als NO<sub>3</sub>, bei Abwasser als Nitrat-N. Es werden auf ganze Milligramm abgerundete Zahlen angegeben. Unter 2 mg/l werden als Spuren bezeichnet.

Beispiel. Nitrat (NO<sub>3</sub>): 8 mg/l.

Bei Millivalangabe entspricht 1 mval = NO<sub>3</sub> 62 mg.

Umrechnungszahlen. 1 mg/l NO<sub>3</sub> = 0,871 mg/l N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 0,226 mg/l N, 1 mg/l N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 1,148 mg/l NO<sub>3</sub>.

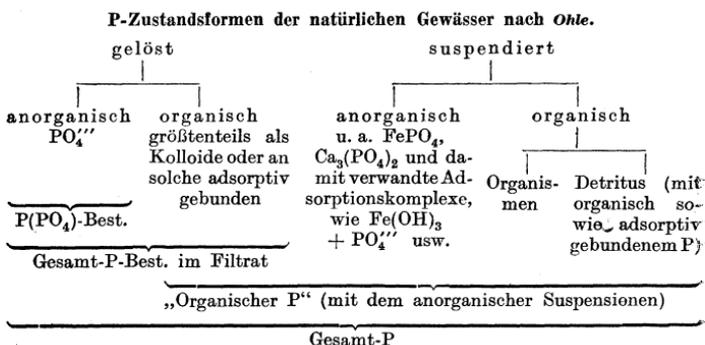
#### e) Anwendung der Verfahren.

Für Trinkwasser und wenig verunreinigte Oberflächenwässer benutzt man die unter a) und b) angegebenen Verfahren, für Abwässer das unter c) angegebene.

## 12. Phosphorverbindungen.

Im allgemeinen kommen Phosphorverbindungen im Grundwasser nicht vor. Ebenso wie von einem Sauerstoff-, Stickstoff- und Schwefelhaushalt kann man

von einem Phosphorhaushalt — einem Phosphorstoffwechsel — in den Gewässern (s. S. 192) sprechen, da der Phosphor ein Bestandteil der Nucleoproteide ist. Durch Oxydation faulender Eiweißstoffe aus der Pflanzen- und Tierwelt, aber auch durch künstliche Düngung in der Land- und Teichwirtschaft, können Phosphorverbindungen in das Wasser gelangen.



Die Phosphorsäure kann entweder anorganisch oder organisch gebunden sein, gelöst oder in Suspensoiden. Auf den organisch gebundenen Phosphor kann nach man *Ohle* [1d] schließen aus dem Phosphorgehalt, der in der von Suspensoiden durch Filtration befreiten Probe ermittelt wurde, abzüglich des durch direkte Bestimmung gefundenen gelösten anorganischen Phosphates. Der in den Suspensoiden gebundene Phosphor wird aus der Differenz der Gesamtphosphorgehalte vor und nach der Filtration der Probe festgestellt.

Da man dem organisch gebundenen Phosphor keine Formel zuteilen kann, empfiehlt es sich bei verunreinigtem Oberflächenwasser und bei Abwässern die Angabe als Phosphor P mit der Unterbezeichnung Phosphatphosphor usw. zu machen.

Eine Phosphatbestimmung kommt in Frage bei häuslichen Abwässern, die landwirtschaftlich ausgenutzt werden oder die in einen Vorfluter direkt oder aus Kläranlagen gelangen. Sie ist ferner nötig bei manchen gewerblichen Abwässern, z. B. von Stärkefabriken, Hefefabriken, Flachsröstereien usw. sowie bei Vorfluteruntersuchungen.

Es wird aber auch Phosphat in der Wasserreinigungstechnik, z. B. Trinatriumphosphat für Kesselspeisewasser usw. (s. S. 171) oder Metaphosphat<sup>1</sup> (s. S. 174 u. S. 176), sowie Di- oder Monophosphat benutzt.

#### a) Gesamtposphor.

α) Durch Aufschluß mit Säure<sup>2</sup>. β) Durch Veraschung. Man dampft im Laboratorium das (Ab-)Wasser zur Trockne ein, verascht nach Zugabe von

<sup>1</sup> 50 cm<sup>3</sup> mit Natriumhexametaphosphat (mit 69% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) behandeltes Wasser wird nach *Griebeß* (s. Fußnote 3) mit 10 Tropfen konz. Salzsäure 30 Minuten gekocht und dann nach Abkühlung auf Phosphat untersucht.

<sup>2</sup> Im Laboratorium werden in einem 50 cm<sup>3</sup>-Kjeldahl-Kolben 10 cm<sup>3</sup> Untersuchungswasser mit 0,4 cm<sup>3</sup> konzentrierter Schwefelsäure *R. 4a* aufgeschlossen und nach Abkühlen wird tropfenweise Perhydrol (bei Wässern 4 Tropfen, bei

etwas Kaliumnitrat und Natriumkarbonat, dampft nochmals nach Zugabe von Säure ein und bestimmt nach Lösung des Rückstandes mit verdünnter Säure das Phosphat.

Bei gewerblichen Abwässern, die viel Metallsalze oder Arsen enthalten, ist es angebracht, diese durch Ausfällen mit Schwefelwasserstoff zu entfernen oder besser die Phosphorsäure durch Eisen(III)salz und Ammoniak auszufällen.

#### b) Anorganisch gebundener Phosphor.

Phosphorsäure bzw. Phosphat werden meist mit Molybdat nach kolorimetrischen oder gewichtsanalytischen Methoden bestimmt.

Bei letzteren kann das gebildete Ammoniumphosphormolybdat in Ammoniak gelöst und mit Magnesiumchlorid als Magnesiumammoniumphosphat gefällt werden.

Die kolorimetrischen Bestimmungen, die sich allein zu Untersuchungen an Ort und Stelle eignen, benutzen neben Molybdat ein Reduktionsmittel,<sup>1</sup> entweder Zinnfolie<sup>1</sup>, Zinn(II)chlorid, Benzidin oder Sulfit (empfehlenswert s. unter  $\beta$  1).

Bei kieselensäurehaltigem Wasser, sehr phosphatarmen Wässern und bei Anwesenheit organischer Stoffe empfiehlt es sich, später im Laboratorium 100 cm<sup>3</sup> mit etwas Salpetersäure einzudampfen und den Rückstand mehrmals mit Salpetersäure abzurauchen. Schließlich wird der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und die Phosphatbestimmung durchgeführt, die zum Teil infolge des Säureaufschlusses auch den organisch gebundenen Phosphor anzeigt.

#### *$\alpha$ ) Orientierende Prüfung<sup>2</sup>.*

Erforderlich. Reagensgläser 16/160 mm mit Ringmarke bei 10, 5 und 2 cm<sup>3</sup> oder kleine Flaschen, Strychninmolybdänreagenz in Tropfflasche *R. 83*, Phosphattestlösung *R. 37a* in Tropfpipettenflasche (20 Tropfen = 1 cm<sup>3</sup>) und destilliertes Wasser.

Ausführung. In ein sauberes Reagensglas gibt man 20 Tropfen *R. 83* und dann schnell 10 cm<sup>3</sup> des zu prüfenden Wassers, schüttelt rasch einmal um und beobachtet die eintretende Trübung.

Nach einer Minute ist meist festzustellen bei einem Gehalt an P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> von 0,1 mg/l kaum wahrnehmbare Trübung, von 0,28 mg/l sehr schwache Trübung, von 0,5 mg/l schwache Trübung, von 1,0 mg/l schwache deutliche Trübung, von 2,0 mg/l deutliche Trübung, von 5,0 mg/l starke Trübung, setzt später etwas

Schlamm 8—10 Tropfen) zugegeben und bis zur Farblosigkeit erhitzt. Nach dem Abkühlen wird etwas destilliertes Wasser, 2 Tropfen 0,5proz. p-Nitrophenol-lösung zugegeben und mit Ammoniak bis zur Gelbfärbung titriert. Nach Zugabe von 2 cm<sup>3</sup> n-Schwefelsäure wird auf 50 cm<sup>3</sup> aufgefüllt und zentrifugiert. In einem bestimmten Quantum der klaren Flüssigkeit wird kolorimetrisch der Phosphorgehalt bestimmt.

<sup>1</sup> Nach *Griebel* (Techn. Überwachungsverein, Düsseldorf) sprechen neue Folien schlecht an und müssen kurz mit verdünnter Schwefelsäure aktiviert werden. Häufig gebrauchte können bis 0,25 mg/l P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> vortäuschen, wodurch bei stärkeren Verdünnungen ziemliche Fehler auftreten.

<sup>2</sup> Nach *DRP. 725 115 Kl. 421 v. 13. 2. 40* (Chem. Fabrik Budenheim, Mainz) wird die mit Methylorange (vgl. S. 54) austitrierte Wasserprobe mit einer (mit Ammoniak bis zum *p*<sub>H</sub>-Wert 10,5 alkalisch gemachten) Kalziumverbindung versetzt und die Trübung oder Flockenbildung je nach Phosphatgehalt beobachtet.

ab, von 7,5 mg/l sehr starke Trübung, flockt allmählich aus und von 10,0 mg/l sofortige Ausflockung.

Es empfiehlt sich die gleichen Reaktionen mit Lösungen von bekanntem Gehalt, die durch Verdünnung von *R. 37a* hergestellt wurden, zum Vergleich auszuführen. Bei höherem Gehalt an Phosphat sind nur 5 oder 2 cm<sup>3</sup> Untersuchungswasser, mit phosphatfreiem Wasser auf 10 cm<sup>3</sup> aufgefüllt, zu nehmen (1 Tropfen = 0,05 *R. 37a* + 10 cm<sup>3</sup> destilliertes Wasser = 0,25 mg/l P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

### β) Bestimmung.

**1. Verfahren mit Molybdat und Sulfit** (nach *Härich* [I]). Erforderlich: Flaschen mit Ringmarken bei 50 und 100 cm<sup>3</sup>, *R. 106a*, *R. 78b*, *R. 37a* und krist. Natriumacetat.

Ausführung. 1–50 cm<sup>3</sup> Wasser (zu 50 cm<sup>3</sup> mit dest. Wasser ergänzt) und Testlösungen (aus *R. 37a*) werden nach Zugabe von 5 cm<sup>3</sup> *R. 106a* mit *R. 78b* auf 100 cm<sup>3</sup> aufgefüllt. Nach 20 Min. wird nach Zusatz von 1,4 g Azetat verglichen.

**2. Verfahren mit Molybdat und Zinn(II)chlorid.** Vorbehandlung. Arsenat wird innerhalb einer halben Stunde durch Thioharnstofflösung *R. 76* zu Arsenit reduziert, das dann nicht mehr stört. Die Wirkung der Eisensalze wird durch Kaliumcyanid aufgehoben. Bei Gegenwart von Huminstoffen und anderen organischen Substanzen gleicht man die etwa eintretende Reduktion durch eine Parallelbestimmung ohne Zugabe von Zinn aus.

Enthält ein natürliches Wasser freie Säure, so ist diese vor Beginn der Phosphatbestimmung mit Ammoniak zu neutralisieren. Schwefelwasserstoff ist vor der Analyse durch starkes Schütteln der Wasserprobe zu entfernen.

Erforderlich. Reagensgläser (16/160 mm) mit Ringmarke bei 10 cm<sup>3</sup>, Kaliumcyanidlösung *R. 77a* in Tropfflasche, schwefelsaures Ammoniummolybdat *R. 78* in Tropfflasche, Natriumchlorid (in Substanz), 3proz. Natriumchloridlösung *R. 127*, Zinn(II)chloridlösung *R. 79*, Phosphatvergleichslösung *R. 37a* in Tropfpipetten.

Ausführung. Zu 10 cm<sup>3</sup> der Probe wird bei einem Eisengehalt über 0,05 mg/l Fe 1 Tropfen Kaliumcyanidlösung *R. 77b* zugefügt.

Nach Zugabe von etwa 0,3 g Natriumchlorid wird das Wasser mit 3 Tropfen *R. 78* und 0,015 cm<sup>3</sup> *R. 79* versetzt. Man läßt 10 Minuten lang stehen. In gleicher Weise stellt man sich eine Reihe von Vergleichsfarben in Verdünnungen von *R. 37a* (mit *R. 127*) durch Zugabe der gleichen Reagenzien her.

Entspricht die auftretende blaue Farbe mehr als 2,7 mg/l PO<sub>4</sub> = 2 mg/l P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, so ist der Versuch mit einer entsprechend geringeren Wassermenge unter Zusatz von 3proz. Natriumchloridlösung zu wiederholen. Die Vergleichslösungen sind jeweils frisch herzustellen. (1 Tropfen = 0,05 cm<sup>3</sup> *R. 37a* + 10 cm<sup>3</sup> *R. 127* = 0,25 mg/l P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.)

Man kann auch Kolorimeter mit Testlösungen oder mit entsprechend gefärbten Gläsern, s. S. 28 (Fußnote 6 u. 5 S. 30) verwenden.

**3. Verfahren mit Molybdat und Benzidin**<sup>1</sup>. Erforderlich. Reagensgläser (16/160 mm) mit Ringmarke bei 10 cm<sup>3</sup>, Pipette zu 1 cm<sup>3</sup> in  $\frac{1}{10}$  cm<sup>3</sup> eingeteilt, Ammoniummolybdatlösung *R. 80*, Benzidinlösung *R. 81*, Azetatlösung *R. 82*, Phosphattestlösung *R. 37a* in Tropfpipettenflasche und destilliertes Wasser.

<sup>1</sup> Nach *Demberg* [I].

Ausführung. 2–5 cm<sup>3</sup> des Untersuchungswassers, das alkalisch reagieren darf, werden in einem Reagensglas mit 0,5 cm<sup>3</sup> R. 80 und 0,3 cm<sup>3</sup> R. 81 versetzt und mit R. 82 auf 10 cm<sup>3</sup> aufgefüllt. Die sofort entstandene Blaufärbung ist ein Maß für den Phosphatgehalt des Wassers und wird mit Phosphatvergleichslösung (s. unten 1) oder mit einem Spezialkolorimeter<sup>1</sup> verglichen. Das Verfahren ist auch mit ölhaltigem Wasser brauchbar. Die Wartezeit beim Ablesen fällt fort. (1 Tropfen = 0,05 R. 37a + 2 cm<sup>3</sup> dest. Wasser = 1,25 mg/l P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.)

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

Beispiel. Phosphat (PO<sub>4</sub>): 37 mg/l.

Bei Millivalangabe entspricht 1 Millival = PO<sub>4</sub>-Ion 31,67 mg.

Umrechnungszahlen:

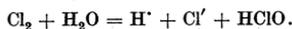
mg/l HPO <sub>4</sub> ' (Hydrophosphation)	= mg/l P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> · 1,352
mg/l PO <sub>4</sub> ''' (Phosphation)	= mg/l P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> · 1,338
mg/l P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (Phosphorsäureanhydrid)	= mg/l PO <sub>4</sub> ''' · 0,7475
mg/l P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (Phosphorsäureanhydrid)	= mg/l HPO <sub>4</sub> ' · 0,4396.

### 13a. Chlor (freies Chlor, unterchlorige Säure, Hypochlorit, Chloramine<sup>2</sup>).

Das gebräuchlichste Entkeimungsmittel ist Chlor. Chlor wird aber durch manche organische und anorganische Stoffe gebunden. Die Geschwindigkeit der Chlorbindung der verschiedenen Stoffe ist verschieden. Jedes Wasser hat somit seinen Chlorbedarf (vgl. S. 94).

Norcom [I] stellt fest, daß viele im Wasser enthaltene stickstoffhaltige organische Stoffe komplexe Chlorverbindungen geben, die nur noch eine sehr schwache, wenn überhaupt noch sterilisierende Wirkung besitzen, trotzdem bei der Chlorprüfung durch das Ansäuern (o-Tolidinprobe) deutlich freies überschüssiges Chlor nachgewiesen wird.

Durch Einwirkung von Chlor auf Alkalikarbonate<sup>3</sup> oder Kalziumkarbonat<sup>4</sup> bildet sich unterchlorige Säure<sup>5</sup>. Durch Hydrolyse entsteht aber auch in jedem Chlorwasser etwas unterchlorige Säure:



Es bildet sich ein Gleichgewichtszustand, der sich, je mehr ein Wasser Kalziumbikarbonat enthält, nach rechts verschiebt. Die Salze der unterchlorigen

<sup>1</sup> Fa. A. Dargatz, Hamburg.

<sup>2</sup> S. S. 94.

<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 2 Cl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O = 2 HOCl + 2 NaCl + CO<sub>2</sub> (DRP. 306 193, Deutsche Solvaywerke A.-G.) somit auf 142 g Chlor, 106 g Natriumkarbonat.

<sup>4</sup> U. a. läßt z. B. die Fa. Chlorator, Berlin, konzentriertes Chlorwasser durch gekörntes Marmor material fließen.

<sup>5</sup> Der Geruch ist durchdringend aber verschieden von dem des Chlors, der Geschmack ist nicht sauer. Durch Sonnenlicht tritt eine Zersetzung ein. Im Dunkeln können mäßigkonzentrierte Lösungen aufbewahrt werden. Bei den meisten Reaktionen der wässrigen Lösung mit organischen Stoffen tritt oxydative Spaltung ein.

Säure sind Hypochlorite z. B. Natrium oder Kalzium-Hypochlorit<sup>1</sup>. Während Lösungen in destilliertem Wasser von Chlor eine hohe Azidität (s. S. 56) zeigen ( $p_{\text{H}} 1-2$ ), haben die der unterchlorigen Säure<sup>2</sup> eine mittlere ( $p_{\text{H}} 4-6$ )<sup>3</sup> und die der Hypochlorite eine hohe Alkalität<sup>3,2</sup>.

Unter Chloramin versteht man meist das in einer organischen Bindung vorhandene Chloramin und Dichloramin Heyden. Das einfachste anorganische Chloramin ist, Monochloramin  $\text{NH}_2\text{Cl}$ . Über die Entkeimung mit Ammoniak (oder Ammoniumsalzen) + Chlor (s. *Olszewski* Ia oder Präammonisationsverfahren).

#### a) Nachweis.

Die gebräuchlichsten Reaktionen<sup>4</sup> sind der Nachweis mit: Kaliumjodidstärkelösung in neutraler oder angesauerter Lösung, o-Tolidin, Benzidin und Dimethylparaphenyldiamin.

Nähere Angaben sind unter Bestimmung zu ersehen.

#### b) Bestimmung.

**c) Mit Kaliumjodid.** Eine 500 cm<sup>3</sup> fassende weithalsige Flasche mit Glasstopfen wird mit 0,5 g Kaliumjodidlösung *R. 123* und Stärkelösung *R. 65* beschickt. Sodann gibt man vorsichtig vom Rande aus das zu untersuchende Wasser hinzu, Man titriert mit Natriumthiosulfatlösung *R. 13c* (1 cm<sup>3</sup> = 0,5 mg Cl). Der Chlorgehalt wird auf 1 Liter Wasser (also 1 cm<sup>3</sup> *R. 13c* = 1 mg Cl) umgerechnet. Die Empfindlichkeitsgrenze der Reaktion liegt bei 0,1 mg/l.

Es empfiehlt sich eine schwache Ansäuerung mit Phosphorsäure, um halbgebundenen Chlor, z. B. in Chloraminen, mitzubestimmen. Nach *Skopintzev* und *Warfolumejeva* [I] sollen Nitrit und Eisen(III)salze nicht stören, wenn der  $p_{\text{H}}$ -Wert nicht unter 5-5,5 liegt. Sie geben daher eine Azetatpufferlösung zu.

<sup>1</sup> Damit eine Natrium- oder Kalziumhypochloritlösung nicht schon durch die Kohlensäure der Luft zerstört wird, werden den Hypochloritlösungen etwas Natrium- oder Kalziumhydroxyd zugesetzt.

<sup>2</sup> *L. W. Haase* stellt (bei nicht zu geringen Gehalt) HOCl dadurch fest, daß er zu 10 cm<sup>3</sup> der Lösung 25 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure *1b* und 1 cm<sup>3</sup> Kaliumjodidlösung *R. 123* zugibt und ohne Stärkezusatz mit  $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung *R. 13a* auf farblos titriert (Oxydationswert a). Nach Austreiben der vorhandenen Kohlensäure, durch Kochen (und Abkühlung) oder durch Lüften mittelst Handgebläse (s. S. 55) wird die vorgelegte Salzsäure mit  $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge *R. 9b* unter Verwendung eines Mischindikatoren *R. 111* bis zum Farbumschlag zurücktitriert. Verbrauchte cm<sup>3</sup> *R. 9b* = *b*. Dann  $10 - b = \frac{1}{2}a$ , wenn HOCl vorliegt ( $10 - b = 0$  wenn freies Chlor,  $10 - b$  größer als *a* wenn Hypochlorit).

<sup>3</sup> Sind nicht spezifisch für Chlor, sondern ein Anzeichen für oxydierende Substanzen.

<sup>4</sup> Bei der Bestimmung von Chlorwasser ist der Verbrauch von Kaliumjodid zu groß. Sie erfolgt besser mit arseniger Säure. S. Tabelle 19 S. 254. Zu einer Mischung von 50 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$ n-arseniger Säure und 5 cm<sup>3</sup> 15proz. Natronlauge werden 25 cm<sup>3</sup> Chlorwasser gegeben. Nach einer Minute wird mit Wasser auf 100 cm<sup>3</sup> verdünnt, mit 10 cm<sup>3</sup> 25proz. Salzsäure angesäuert und der Überschuß an arseniger Säure nach Zugabe von 0,05 cm<sup>3</sup> Methylorangelösung *R. 43* bei 70-80° mit  $\frac{1}{10}$ n-Kaliumbromidlösung zurücktitriert. 1 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$ n-arsenige Säure = 0,00355 g aktives Chlor.

Am besten titriert man eine Probe von 500 cm<sup>3</sup> Wasser nach Zugabe von Methylrotlösung *R. 112* mit einer im Verhältnis 1:100 verdünnten Phosphorsäurelösung *R. 6*, bis Farbumschlag erfolgt, und gibt die gleiche Menge Phosphorsäure bei der jodometrischen Chlorbestimmung hinzu.

### β) Mit o-Tolidin.

Über die Reaktion mit o-Tolidin besteht eine umfangreiche, besonders amerikanische Literatur. Die Gelbfärbung wird nicht allein durch Chlor hervorgerufen, sondern auch durch oxydierend wirkende Stoffe, wie Nitrit, Mangan(III)- und Eisen(III)verbindungen. Ligninverbindungen stören. Eisen- und manganhaltige Wässer sind nach *Winkler* durch Watte zu seihen. Man legt in einen 100 cm<sup>3</sup> fassenden Glasrichter einen etwa 0,5 g schweren Wattebausch, den man mit 100 cm<sup>3</sup> warmer verdünnter Salzsäure und darauf mit Wasser auswäscht. Es wird etwa 1 Liter des zu untersuchenden Wassers durchgeseiht und dann erst direkt von der Schöpfstelle Wasser in das mit o-Tolidinlösung beschickte Kolorimeterrohr durch den Wattebausch gefüllt.

**Ausführung.** 50 cm<sup>3</sup> des zu prüfenden Wassers versetzt man mit 0,5 cm<sup>3</sup> *R. 113*. Man läßt einige Zeit (möglichst im Dunkeln 5 Minuten) stehen und vergleicht die eingetretene Färbung mit Vergleichslösungen (s. Tabelle 16 S. 253).

Zum Vergleich können auch Dauertestlösungen<sup>1</sup>, Kolorimeter nach *Meinck-Horn*<sup>2</sup> oder Komparatoren mit gefärbten Gläsern<sup>3</sup> bei oft vorkommenden Bestimmungen benutzt werden.

Die Empfindlichkeitsgrenze von o-Tolidin ist 0,02 mg/l freies Chlor.

γ) **Mit Benzidin nach Olszewski [1h].** Benzidin reagiert in neutraler Lösung auf die praktisch im Wasser vorkommenden Eisen(III)verbindungen nicht. Sehr geringe Mengen Mangan(III)verbindungen stören nicht. Bei etwas größerem Gehalt kann eine Blaufärbung vermieden werden, wenn das der abgemessenen Wasserprobe zugefügte Reagens durch sofortiges Umschütteln nicht unverdünnt reagieren kann. Nitrit gibt eine ganz abweichende gelbbraune Färbung.

Die Empfindlichkeitsgrenze ist 0,02 mg/l freies Chlor.

**Herstellung der Reagenslösung.** Es ist notwendig, die Karbonathärte des zu untersuchenden Wassers festzustellen (s. S. 101). Die Herstellung der Lösung ergibt sich aus nachstehender Tabelle, in der die Vorschriften je nach der Karbonathärte des Wassers verzeichnet sind.

Die Lösungen werden mit destilliertem Wasser auf 1 Liter aufgefüllt. Wässer mit einer Karbonathärte von über 14° kommen relativ selten vor. Bei Steigerung der Karbonathärte um 0,4° erhöht sich der Mehrbedarf an  $\frac{1}{11}$ n-Salzsäure um 15–20 cm<sup>3</sup>, durchschnittlich um 17,5 cm<sup>3</sup>.

**Ausführung der Reaktion.** In eine Flasche von 500 cm<sup>3</sup> Inhalt werden 5 cm<sup>3</sup> Reagens und dann das zu untersuchende Wasser gegeben. Je nach dem Chlorgehalt tritt eine Grün-, Grünblau- bis Blaufärbung ein. Soll die Reaktion quantitativ gestaltet werden, so werden in 2 × 500 cm-Flaschen (am besten Steilbrustflaschen) 5 cm<sup>3</sup> Reagens und in die eine Flasche 1 Tropfen und in die andere 3 Tropfen Natriumthiosulfatlösung *R. 13c* mit Hilfe einer Tropfpipettenflasche (20 Tropfen = 1,0 cm<sup>3</sup>) gegeben und nach Durchmischung die Flasche mit dem zu prüfenden Wasser gefüllt.

<sup>1</sup> S. Tabelle 16, S. 253.

<sup>2</sup> S. Fußnote 1, S. 26.

<sup>3</sup> S. Fußnote 6, S. 30.

Karbonat- härte in d°	Benzidin- Stamm- lösung R. 114 cm <sup>2</sup>	Norm. Salzsäure R. 1a cm <sup>2</sup>	20% Ka- lumbro- midlösung R. 115 cm <sup>2</sup>	Karbonat- härte in d°	Benzidin- Stamm- lösung R. 114 cm <sup>2</sup>	Norm. Salzsäure R. 1a cm <sup>2</sup>	20% Ka- lumbro- midlösung R. 115 cm <sup>2</sup>
0,5	30	0	250	7,5	150	170	250
1,0	50	0	250	8,0	150	185	250
1,5	70	0	250	8,5	150	205	250
2,0	90	0	250	9,0	150	220	250
2,5	130	0	250	9,5	150	240	250
3,0	150	0	250	10,0	150	255	250
3,5	150	20	250	10,5	150	275	250
4,0	150	40	250	11,0	150	295	250
4,5	150	60	250	11,5	150	310	250
5,0	150	80	250	12,0	150	330	250
5,5	150	95	250	12,5	150	345	250
6,0	150	115	250	13,0	150	365	250
6,5	150	135	250	13,5	150	380	250
7,0	150	150	250	14,0	150	400	250

Tritt in der ersten Flasche eine deutliche Grünfärbung und in der zweiten keine Färbung ein, so wird das überschüssige Chlor mindestens von 3 Tropfen R. 13c abgebunden. Der Gehalt an freiem Chlor beträgt demnach 0,1–0,15 mg/l. Bei höherem Chlorgehalt wird eine entsprechend höhere Tropfenzahl (z. B. 2 und 4) R. 13c bei niedrigem 0–2 Tropfen zugesetzt.

5) Angabe der Ergebnisse. Es werden auf Zehntel Milligramm abgerundete Zahlen angegeben.

Beispiel. Chlor: 0,2 mg/l.

### 13b. Chlorbedarf.

#### a) Begriffsbestimmungen.

Nach *Olszewski* [Ic] hat der Ausdruck „Chlorbindungsvermögen“ oft verwirrend gewirkt. Unter Chlorbindungsvermögen wird z. B. verstanden:

1. Die Bestimmung des freien Chlors bei steigendem Chlorzusatz nach 5 oder 10 Minuten.

2. Die Zugabe von Chlor im Überschuß und die Bestimmung des Restchlors nach 10 oder 30 Minuten und

3. das Kochen mit Chlorlauge oder anderen Chlorpräparaten.

Naturgemäß geben sämtliche drei Verfahren ganz verschiedene Werte und die Beurteilung ist eine andere.

Zweckmäßig nennt man *Chlorbedarf* die Menge Chlor, die bei der Temperatur des betreffenden Wassers direkt gebunden wird. Wenn dagegen dem Wasser bei der Eigentemperatur Chlor im Überschuß zugesetzt wird und dann der Restgehalt an freiem Chlor nach einer gewissen Zeit bestimmt wird, so wird das durch das Wasser gebundene Chlor die *Chlorzehrung* genannt (s. S. 95).

Beim Kochen mit Chlorlauge werden die organischen Stoffe durch Chlor stärker angegriffen als in der Kälte. Das hierbei verbrauchte Chlor, die *Chlorzahl*, dient, ähnlich wie der Sauerstoffverbrauch (Kaliumpermanganatverbrauch) zur analytischen Bewertung des Wassers.

## b) Ausführung.

Der Chlorbedarf ist nicht nur abhängig von der Einwirkungsdauer, sondern auch von der Temperatur, dem  $p_{\text{H}}$ -Wert, der Anfangskonzentration usw.

Es werden einige reinweiße Flaschen von 500 cm<sup>3</sup> Inhalt mit dem zu untersuchenden Wasser (bei gefärbten oder verunreinigten Wässern kann man auch 200 cm<sup>3</sup> nehmen) gefüllt und von *R. 23a*, von dem jeder Tropfen etwa 0,01 mg Chlor enthält, zu den einzelnen Zylindern eine steigende Tropfenzahl zugefügt. Nach 10 Minuten langem Stehen im Dunkeln gibt man zu jedem Zylinder der so gewonnenen Skala 5 cm<sup>3</sup> von dem auf die Karbonathärte des Wassers eingestellten Benzidinreagens. s. S. 94. In einigen Zylindern wird keine Färbung, in anderen eine Färbung entstehen. Man prüft, in welchem Glase die erste schwache, aber noch sichtbare Färbung eingetreten ist. Aus der diesem Zylinder zugegebenen Anzahl Tropfen Chlorklösung, vermindert um einen Tropfen  $\times 2$ , ergibt sich der Chlorbedarf des Wassers in mg/l.

*Folperts* [Ia] sowie *Plücker* und *Gautsch* [I] empfehlen, um bei der Wasserchlorung in der Praxis richtig arbeiten zu können, obige Bestimmung des Chlorbedarfes.

Nach *Kroschkin* und *Spektor* [I] haben Stoffe pflanzlichen Ursprunges ein bedeutendes Chlorbindungsvermögen (und somit einen hohen Chlorbedarf). Ammoniak und Ammoniumverbindungen bewirken eine beträchtliche Herabsetzung des Chlorbindungsvermögens (s. S. 94).

In normalen Abwässern mit einem Chlorbedarf von 5–40 mg/l ist eine Kontaktzeit von 15 Minuten bis zur vollständigen Erfassung des Bedarfes notwendig. Bei einem Chlorbedarf von 3–5 mg/l genügen 10 Minuten Kontaktzeit.

Angabe der Ergebnisse. Es werden auf  $\frac{1}{10}$  mg abgerundete Zahlen sowie Temperatur und Einwirkungszeit angegeben.

## 13c. Chlorzebrung.

Physikalische Faktoren, wie Licht, Wärme, aber auch Reaktionszeit, Höhe des Chlorüberschusses und Trübungen, sind von Einfluß auf die Chlorzebrung. Die Zusammensetzung der organischen und auch der anorganischen Körper spielen eine große Rolle im Hinblick auf die Größe und Schnelligkeit der Chlorzebrung. (Feststellung nach von *Olszewski* abgewandeltem Verfahren.)

Erforderlich. 500 cm<sup>3</sup> Glasstopfenflaschen *Javell'sche Lauge*<sup>1</sup>, Salzsäure *R. 2a* in Tropfflasche, Kaliumjodidlösung *R. 123* in Tropfflasche, Stärkelösung *R. 65*, Thiosulfatlösung *R. 13c*.

Ausführung. Zu 500 cm<sup>3</sup> Wasser werden 8 Tropfen *R. 2a* und 1 cm<sup>3</sup> *Javell'sche Lauge* gegeben. Nach etwa 10 Minuten langem Stehen wird nach Zugabe von 10 Tropfen *R. 123* und etwas *R. 65* mit *R. 13c* die nicht absorbierte Chlormenge (s. S. 91) zurücktitriert (s. S. 92). Sie soll mindestens 10 mg/l Cl betragen<sup>2</sup>. Die

<sup>1</sup> Liquor Natrii hypochlorosi (Fa. Schering-Kahlbaum, Berlin).

<sup>2</sup> Sonst sind zu 500 cm<sup>3</sup> Wasser 9 Tropfen *R. 2a* und 1,5 *Javell'sche Lauge* oder 10 Tropfen *R. 2a* und 2,0 *Javell'sche Lauge* oder mehr zuzusetzen.

Differenz zwischen der zugesetzten (Blindversuch<sup>1</sup>) und der zurücktitrierten Chlormenge ist die Chlorzehrung des Wassers.

Die Chlorzehrung gibt einen guten Anhalt zur Beurteilung des Wassers besonders hinsichtlich der organischen Stoffe.

### 13d. Chlorid<sup>2</sup>.

Ganz chloridfreie natürliche Wässer kommen kaum vor. Die Untersuchungen an Ort und Stelle sind namentlich notwendig zur Feststellung des Einflusses von Salzquellen (s. S. 133), bei Salzungsversuchen (s. S. 13) und bei der Feststellung von korrespondierenden Proben bei Abwässern (s. S. 23). Eine genaue Nachprüfung der Ergebnisse im Laboratorium ist stets zu empfehlen.

#### a) Nachweis.

20 cm<sup>3</sup> des zu untersuchenden Wassers werden in einem Reagenzglas mit 6 Tropfen Salpetersäure *R. 5* und Silbernitratlösung *R. 40* versetzt. Aus der Stärke der Reaktion läßt sich die Menge des Chlorions schätzen.

Man erhält bei einem Chloridgehalt von 3–10 mg/l Cl Opaleszenz, 10 bis 15 mg/l Cl opalisierende Trübung, 15–20 mg/l Cl schwache Trübung, 20–30 mg/l Cl Trübung, 30–80 mg/l Cl starke Trübung, noch durchsichtig, 80–150 mg/l Cl starke Trübung, undurchsichtig, 150–300 mg/l Cl flockige, Trübung, undurchsichtig, allmählich käsige Zusammenballung, über 300 mg/l Cl sofort käsiger Niederschlag.

Zum Vergleich dient eine ebenso behandelte Lösung von 1 Tropfen (= 0,05 cm<sup>3</sup>) *R. 127* und 20 cm<sup>3</sup> destilliertes Wasser (= 45,5 mg/l) Cl.

#### b) Bestimmung.

##### a) Bei Trink-, Fluß- und Abwässern (s. S. 149).

Vorbehandlung. Sauer reagierende Wasser müssen mit Natriumkarbonat oder Magnesiumoxyd, alkalisch reagierende mit Schwefelsäure *R. 4b* gegen Lackmuspapiere (s. S. 47) neutralisiert werden.

Sulfid und Sulfid zerstört man nach [III, 26] in der Kälte durch tropfenweises Zufügen von Permanganat *R. 14a* bis zur bleibenden Rotfärbung, die durch Zusatz eines Tropfens 3proz. Wasserstoffsuperoxydlösung wieder beseitigt wird.

Bei eisenreichem Wasser schüttelt man zur Entfernung des Eisens 100 cm<sup>3</sup> mit etwa 1 g Zinkoxyd, stark manganhaltiges Wasser mit 0,5 g Magnesiumoxyd und benutzt das Filtrat nach Neutralisation.

Bei gefärbten Wässern wird eine Ausflockung mit Aluminiumsulfat *S. 32* vorgenommen. Zur Bestimmung wird ein Teil der geklärten Probe, die nötigenfalls durch Watte filtriert wird, verwendet. Sollte bei Abwässern kein genügend gereinigtes Filtrat erzielt werden, so kocht man die Probe kurz mit Kaliumpermanganat *R. 14a*, entfärbt mit Alkohol, kocht wieder und filtriert [III, 37].

Erforderlich. Zwei 75 cm<sup>3</sup> Glasstopfenflaschen mit Ringmarke bei 50, Silbernitratlösung *R. 40* in Tropfpipettenflasche und Kaliumchromatlösung *R. 85* in Tropfflasche.

Ausführung. 50 cm<sup>3</sup> Wasser werden mit 5 Tropfen *R. 85* versetzt. Dann trüpfelt man solange *R. 40* hinzu, bis unter Beob-

<sup>1</sup> In 500 cm<sup>3</sup> destilliertes oder an organischen Stoffen armes Grundwasser (Fe u. Mn frei) werden 8 Tropfen *R. 2a* sowie 1 cm<sup>3</sup> *Javell*'scher Lauge gegeben und nach 10 Minuten mit *R. 13c* zurücktitriert. Verbrauchte cm<sup>3</sup> ergeben (bei Chlorzehrung = 0) die mg/l zugesetztes Chlor.

<sup>2</sup> Siehe auch S. 149.

achtung auf einer Unterlage die gelbe Flüssigkeit nach dem Umrühren eben dunkler geworden ist, also ein Farbumschlag von Gelb in Hellbraun eingetreten ist, der mindestens 3 Minuten bestehen bleibt.

Der Vergleich der Farbe mit der in einer zweiten Flasche, welche dieselbe Menge des Indikators in 50 cm<sup>3</sup> destilliertem Wasser enthält, erleichtert die Feststellung des Reaktionsendpunktes. Dieser wird besonders gut erkannt bei Beobachtung mit Brillen, die mit gelben Gläsern versehen sind.

Namentlich bei geringen Mengen an Chlorid wird leicht ein wenig mehr Chlor-Ion gefunden, als wirklich vorhanden<sup>1</sup>.

Da 1 Tropfen (wenn 20 = 1 cm<sup>3</sup>) 0,1 mg Cl' anzeigt und 50 cm<sup>3</sup> verwendet werden, so gibt 1 Tropfen 2 mg/l Chlorid an. An Stelle der Tropfenpipettenflasche kann man auch, namentlich bei größerem Chloridgehalt, eine kleine Bürette auf die Untersuchungsflasche setzen (s. Abb. 5 S. 30).

Von chloridreichem Wasser, z. B. Kesselwasser, werden 10 cm<sup>3</sup> genommen, die mit destilliertem Wasser auf 50 cm<sup>3</sup> verdünnt werden. Die Probe muß auf unter 25° abgekühlt werden.

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

Beispiel: Chlorid (Cl'): 26 mg/l.

#### b) Bei Meerwasser.

Erforderlich. Spezialbürette nach *Knudsen* mit automatischer Nullpunkteinstellung und Einteilung in Grade<sup>2</sup>, Pipette mit Nullpunkteinstellung (Schwanzhahnpipette), dickwandiges Becherglas mit am Ende abgerundeten Glasstab, destilliertes Wasser, 10proz. Kaliumchromatlösung *R. 85*, Silbernitratlösung *R. 40a* und Normalwasser *R. 117*.

Ausführung. 15 cm<sup>3</sup> mit der Schwanzhahnpipette entnommenes Meerwasser werden mit 35 cm<sup>3</sup> destilliertem Wasser verdünnt. Nach Zugabe von 5 Tropfen *R. 85* wird unter ständigem Rühren mit *R. 40a* bis zum beginnenden Umschlag titriert. Eine Kontrolle mit dem Normalwasser ist mindestens bei Einstellung der Silbernitratlösung erforderlich. Aus dem Chloridgehalt kann das spezifische Gewicht aus den Tabellen von *Knudsen* [I] oder *Kalle* und *Thorade* [I] für die verschiedenen Temperaturen, sowie der Salzgehalt (*S*), abgelesen werden. Der Salzgehalt kann auch in Gewichtspro mille nach der Formel  $S = 0,030 + 1,8050 \text{ Cl}'$  berechnet werden.

#### c) Bei Brackwasser.

Da im Brackwasser wechselnde Mengen Süßwasser enthalten sind, besteht keine feste Beziehung zwischen Chlorid und Salzgehalt. Man nimmt daher für das Süßwasser einen durchschnittlichen Wert von 0,02 prom. Cl' an<sup>3</sup>, der einem

<sup>1</sup> Es können 0,1 cm<sup>3</sup> einer genau 3proz. Natriumchloridlösung *R. 127* der 50-cm<sup>3</sup>-Probe zugegeben und von dem Untersuchungsergebnis 36,4 mg/Cl abgezogen werden.

<sup>2</sup> Jeder Grad = 2 cm<sup>3</sup>. Diese entsprechen bei den gewählten Konzentrationen ein Promill Cl.

<sup>3</sup> Zweckmäßig werden die einmündenden Süßwasserflüsse dahin kontrolliert, ob die wirklichen Cl-Werte nicht zu sehr von dem angenommenen Durchschnittswert abweichen.

Salzgehalt von 0,07 prom. entspricht. Von dem aus der Titration nach der Formel  $S_{Cl} = 0,030 + 1,8050 Cl$  berechneten  $S$ -Wert wird der mittlere Flußwassersalzgehalt von 0,07 abgezogen und man erhält dann den Wert  $S_I$ . *Knudsen* [I] versteht unter  $S_I$  die Anzahl Gramm Meerwassersalz, die in 1000 g einer Brackwasserprobe enthalten sind.

#### 14. Arsenverbindungen.

In vielen natürlich vorkommenden Wässern, Mineralquellen und auch Grundwässern findet sich Arsen meist in 5wertiger Form als Arsenation. Durch künstliche Verunreinigung, z. B. durch Abwässer aus Hütten oder Gewerbebetrieben, aber auch durch Auslaugung von Schutthalden, Flugasche usw., können Arsenverbindungen meist in 3wertiger Form als Arsenition gelangen. Oft liegt das Arsen aber auch in organischer Bindung vor. Näheres sowie über Entstehung und Beurteilung und Beseitigung des Arsens s. S. 150.

Zur Prüfung auf Arsen sind zahlreiche Verfahren bekannt, die gestatten, das Arsen in äußerst geringen Mengen nachzuweisen.

Für die Wasserpraxis dürfte sich zum einfachen und auch sicheren Nachweis kleinster Arsenmengen das Verfahren nach *Gutzeit* in der Ausführungsform von *G. Lockemann* [I] und *Bülow* [I] eignen, sowie das unten angegebene Verfahren von *Beck* und *Merres* in der Modifikation von *Schröder* und *Lühr* [I].

Meist erfolgt eine Vorbehandlung im *Laboratorium* durch Eindampfen mit Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure oder durch Schwefelsäure und Perhydrol<sup>1</sup>. Das so erhaltene 5wertige Arsen wird dann mit Hydrazinsulfat<sup>2</sup> reduziert.

Soll das Wasser an Ort und Stelle auf Arsen untersucht werden, wo ein Erhitzen über der Flamme schwer möglich ist, kann man sich mit folgendem Untersuchungsgang als Vorprüfung behelfen.

Vorbehandlung. Störend wirken organische Stoffe (mehr als 60 mg/l Kaliumpermanganatverbrauch). Da bei der Prüfung Karbonat, Nitrat, Nitrit und Sulfid die Entwicklung von Arsenwasserstoff erschweren oder ganz verhindern können, so müssen diese vorher aus dem Wasser entfernt werden.

Die Untersuchungsprobe wird zunächst mit konzentrierter Schwefelsäure *R. 4a* 20 cm<sup>3</sup> auf 100 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt. Durch die Säure und die entwickelte Wärme werden die sich

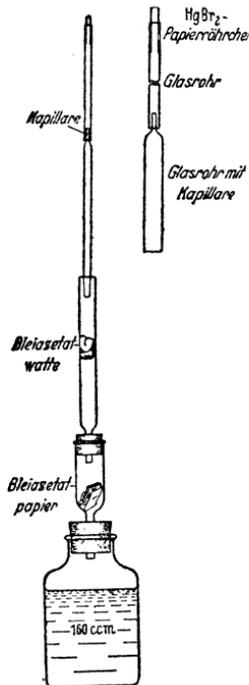


Abb. 6. Bestimmung des Arsens nach *Beck* und *Merres* in der Modifikation von *Schröder* und *Lühr*.

<sup>1</sup> Z. B. 100 cm<sup>3</sup> Untersuchungswasser + 4 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure *R. 4a* und 8 cm<sup>3</sup> Perhydrol.

<sup>2</sup> Nach Zusatz von 0,3 g Hydrazinsulfat wird die Säure 15 Minuten lang im Sieden erhalten.

bildenden Gase wie Kohlensäure usw. entfernt. Vor der Weiterbehandlung muß auf Zimmertemperatur abgekühlt werden.

Apparatur. Als Entwicklungsgefäß dient ein 200 cm<sup>3</sup> fassendes Pulverglas. Das kurze Rohr (vgl. Abb. 6) enthält ein zusammengeknäultes, mit 5 proz. Bleiacetatlösung getränktes Filterpapier *R. 52*, das längere Rohr einen Wattenbausch, der mit einer 1 proz. Bleiacetatlösung getränkt und getrocknet ist. Das längere *Allihsche* Rohr ist zu einer Kapillare ausgezogen und mündet in ein Filterpapierröhrchen, das mit einem 15 cm langen und 2 cm breiten, mit Quecksilberbromid *R. 113* getränkten und an der Luft getrockneten Filterpapierstreifen (der Fa. Schleicher u. Schüll, Nr. 606, extra hart) beschickt ist. Der Streifen wird mit Hilfe eines dünnen Drahtes in ein Glasrohr von 15 cm Länge und 5 mm Weite eingeführt. Vor Beginn der Wasserstoffentwicklung wird dieses Rohr über die Kapillare gestülpt, die etwa 1 cm in das Papierröhrchen hineinragt.

Ausführung. Das Pulverglas wird mit der bei der Vorbehandlung gewonnenen Säure, die durch Zusatz von Wasser<sup>1</sup> auf 160 cm<sup>3</sup> gebracht wurde, gefüllt, und 10 g verkupfertes Zink<sup>2</sup> zugegeben. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung bzw. nach dem Auflösen des Zinks werden die Quecksilberbromidpapierröhrchen auseinandergerollt. An der Farbintensität einer Vergleichskala kann die Arsenmenge ermittelt werden. Die Skala besteht aus Färbungen, die unter den gleichen Versuchsbedingungen (Chemikalienmengen, Temperatur usw.) mit Arsentestlösungen *R. 21a* erzielt wurden. Nach der Menge des enthaltenen Arsenwasserstoffs zeigen die Farbstreifen Längen von: bei 2  $\gamma$  As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,5 cm und bei 160  $\gamma$  As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> von 12 cm. Die Länge der Farbstreifen kann daher neben der Farbintensität zur quantitativen Bestimmung herangezogen werden.

*Stooff* und *Haase* [I] haben ihre Arsenbestimmungen nach diesem Verfahren durchgeführt.

Angabe der Ergebnisse. Bei Mengen unter 1 mg/l Arsenverbindungen sind die auf  $\frac{1}{100}$  mg/l abgerundeten Mengen anzugeben.

Beispiel. Arsen (As): 0,06 mg/l.

## 15. Kieselsäure und -verbindungen<sup>3</sup>.

### a) Orientierende Prüfung.

Das Wasser wird mit Salzsäure angesäuert und dann mit einer Messerspitze Ammoniummolybdat versetzt. Beim Umschwenken entsteht in Gegenwart von Silikat eine Gelbfärbung.

### b) Bestimmung.

Soll auch die Kieselsäure in kolloider Form erfaßt werden, so wird das Wasser zunächst mit Natriumbikarbonat 1 Stunde lang erhitzt und danach

<sup>1</sup> Je schwächer die Säure, desto langsamer die Entwicklung und genauer die Bestimmung.

<sup>2</sup> Anstatt mit Zink kann die Wasserstoffentwicklung elektrolytisch mit Hilfe eines 2-Volt-Akkumulators (als -Pol Bleidraht, als +-Pol Platin-, Silber- oder Zinn Draht) vorgenommen werden (Apparatur: Fa. Kauhausen, Berlin-Dahlem).

<sup>3</sup> S. auch S. 151.

mit n-Schwefelsäure gegen Phenolphthalein neutralisiert. Die Behandlung muß in Platin- oder V 2 A-Schalen erfolgen, da sonst eine Aufnahme von Kieselsäure eintritt. Die Ausführung kann erst im Laboratorium erfolgen.

Bei der Untersuchung an Ort und Stelle wird man sich mit der Ermittlung des *Silikats* in ionisierter Form begnügen müssen.

Vorbehandlung. Störend wirken Eisen und Phosphat. Der Phosphat-einfluß kann durch Oxalsäure (*Zimmermann* [I]) beseitigt werden. Ist das Wasser gefärbt, so ist es mit Entfärbungskohle vorher zu schütteln und zu filtrieren.

Erforderlich. Zwei 75-cm<sup>3</sup>-Flaschen mit Ringmarke bei 50 (oder Komparator mit 40-mm-Küvette) Ammoniummolybdatlösung, 25proz. *R. 78b* in Tropfflasche, konzentrierte Salzsäure *R. 2a* in Tropfflasche, 10proz. Oxalsäurelösung *R. 84*, Vergleichslösung, entweder destilliertes Wasser + Pikrinsäure *R. 86*, 0,5proz. Boraxlösung *R. 116* + Kaliumchromatlösung (6,3 g/l) *R. 85a*.

Ausführung. 50 cm<sup>3</sup> Wasser werden mit 20 Tropfen *R. 78b* und 10 Tropfen *R. 2a* versetzt<sup>1</sup> und 3 Minuten stehen gelassen. Dann werden 5 cm<sup>3</sup> *R. 84* zugefügt und 3 Minuten lang geschüttelt. In der zweiten Flasche werden 55 cm<sup>3</sup> Wasser und tropfenweise so viel *R. 86* gegeben, bis beide Flaschen die gleiche Gelbfärbung zeigen. 1 cm<sup>3</sup> *R. 86* entspricht 20 mg/l SiO<sub>2</sub> in dem zu untersuchenden Wasser.

Gibt *R. 86* keinen guten Farbvergleich, so kann in die zweite Flasche *R. 116* gefüllt und bis zur Farbgleichheit *R. 85a* zugegeben werden. Auch hier entspricht bei Verwendung von 50 cm<sup>3</sup> Wasser 1 cm<sup>3</sup> *R. 85a* 20 mg/l SiO<sub>2</sub>.

Ist kein Phosphat enthalten, kann der Zusatz von *R. 84* fortfallen. Zum Vergleich brauchen dann nur 50 cm<sup>3</sup> Wasser genommen werden.

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

Beispiel. Kieselsäure (SiO<sub>2</sub>): 14 mg/l.

## 16. Erdalkalien.

Kalzium ist der häufigste Bestandteil des natürlichen Wasser. Magnesiumverbindungen kommen meist auch ständig vor. Im allgemeinen überwiegt aber der Gehalt an Kalziumverbindungen.

Die Härte eines Wassers wird durch Kalzium- und Magnesiumverbindungen bewirkt. Da die Härte durch Schnellverfahren am einfachsten zu bestimmen ist, genügt meist die Bestimmung der Härte und des Magnesiums, um den Gehalt an Kalziumverbindungen zu ermitteln. Soll die Härte aber genau bestimmt werden, so werden zweckmäßig Kalzium und Magnesium gewichtsanalytisch bestimmt und die Härte aus den gefundenen Werten errechnet.

### 16a. Härte.

Man unterscheidet Karbonathärte (KH), Nichtkarbonathärte (NKH) und Gesamthärte (GH). (Näheres s. S. 152.) Die Ermittlung der Härte ist nicht nur

<sup>1</sup> Der  $p_{\text{H}}$ -Wert soll etwa 1,1 betragen. Bei alkalischem Kesselwasser muß daher etwas mehr Säure genommen werden.

wichtig bei Trink-, Brauch-, Kesselwässern und Korrosionsfragen, sondern auch bei der Untersuchung von Fluß- und Abwässern, z. B. bei den Abwässern aus Salinen, Ammoniak-, Soda-, Kali- und einigen weiteren chemischen Fabriken. Die ursprüngliche, im Vorfluter enthaltene Härte wird dann mit natürlicher Härte und die durch Salzwasser bewirkte erhöhte Härte mit Zusatzhärte bezeichnet.

Bei warmer Witterung kann durch die Assimilation der pflanzlichen Organismen (Algen usw.) durch Störung des Kalziumkarbonat-Kohlensäure-Gleichgewichtes Kalziumkarbonat ausgeschieden werden. Ein längeres Aufbewahren der Proben ist daher in solchen Fällen unsachgemäß.

#### a) Orientierende Prüfung.

Tritt, wie bereits beim Ammoniaknachweis (s. S. 84) erwähnt wurde, bei Zusatz von *Nesslers* Reagens — natürlich ohne Zufügen von *Seignette*-Salzlösung — zu dem zu untersuchenden Wasser zugleich oder innerhalb 1—2 Minuten eine weißliche Trübung oder Flockenbildung ein, so sind in der Regel mehr als 18 Härtegrade vorhanden.

Bei einiger Übung kann aus dem Grade der Trübung oder Flockenbildung auch ein gewisses Urteil über höher vorkommende Härtegrade gebildet werden.

Ob ein Wasser hart oder weich ist, erkennt man auch schon häufig beim Händewaschen mit Seife. Bei hartem Wasser ist die Schaumbildung weit geringer als beim weichen.

Man kann auch im Reagensglas das Wasser mit einigen Tropfen Seifenlösung schütteln, wobei sich, je nach der Härte und nach dem Zusatz, ein beständiger Schaum bildet (s. nachstehend unter *cβ*).

#### b) Bestimmung der Karbonathärte<sup>1</sup> (KH).

Die Bestimmung der Karbonathärte deckt sich mit der auf S. 57 angegebenen Bestimmung der gebundenen Kohlensäure (bzw. des *m*-Wertes in natürlichen Wässern). Bei aufbereiteten Wässern ist die Ätzalkalität (s. S. 52) zu berücksichtigen und der *p*-Wert mit zu bestimmen.

Bei Anwendung von 100 cm<sup>3</sup> Wasser entspricht 1 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$ N-Salzsäure 28 mg/l CaO oder 2,8° dKH. (s. Tabelle 7 S. 248).

Von dem Ergebnis in Härtegraden sind für 1 mg/l an gelösten Eisen- und Manganverbindungen 0,1 °d abzuziehen.

Die Karbonathärte setzt sich zusammen aus den Bikarbonaten des Kalziums und Magnesiums. Sie wird also im wesentlichen aus der Kalkkarbonathärte (KH<sub>Ca</sub>) und der Magnesiakarbonathärte (KH<sub>Mg</sub>) gebildet. Es ist somit: KH = KH<sub>Ca</sub> + KH<sub>Mg</sub> (vgl. DIN 8103).

Angabe der Ergebnisse. Es werden auf Zehntelgrade deutsche Härte (°d) abgerundete Zahlen angegeben.

Beispiel. Karbonathärte: 10,4 °d KH.

#### c) Bestimmung der Gesamthärte.

##### α) Nach dem Verfahren von *Blacher*.

Namentlich bei der Untersuchung von Trink- und Brauchwässern sowie von Vorflutwasser hat sich dies Verfahren durchgesetzt. Sind Ammoniumsalze in größerer Konzentration vorhanden (Abwässer aus Kokereien, Schwelereien und

<sup>1</sup> Früher temporäre oder transitorische Härte oder auch Kohlensäurehärte genannt.

Hydrieranlagen), so werden fehlerhafte Werte gefunden. In solchen Fällen errechnet man am besten die Gesamthärte (s. unter  $\delta$ ).

Vorbehandlung. Da Bikarbonate, Karbonate und freie Kohlensäure stören, müssen sie entfernt werden. Meist erfolgt dies nach Ansäuerung durch Kochen, an Ort und Stelle durch Einblasen von Luft. Eisen- und Manganverbindungen sind bei der Berechnung in Abzug zu bringen.

Erforderlich. Eine Glasstopfenflasche von 150 cm<sup>3</sup> Inhalt mit Ringmarke bei 100, ein Stopfen mit Bürette, der auf diese Flasche gesetzt werden kann, (s. Abb. 5), ein Handgebläse, Phenolphthaleinlösung *R. 44* in Pipettflasche,  $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge *R. 9b*,  $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure *R. 1b*,  $\frac{1}{10}$ n-Kaliumpalmitatlösung *R. 18*.

Ausführung. Man verfährt zunächst genau wie bei der Karbonathärte angegeben. Es kann somit die austitrierte Flüssigkeit weiter benutzt werden. Es werden einige Tropfen *R. 1b* zugegeben, bis die Färbung von Bräunlichgelb in Erdbeerrot übergeht. Dann wird mit dem Handgebläse 10 Minuten lang Luft zur Entfernung der freigewordenen Kohlensäure durchgeblasen. Nach Zugabe von 0,1 cm<sup>3</sup> *R. 44* wird tropfenweise *R. 9b* bis zur Phenolphthaleinalkalität (schwache Rosafärbung) zugesetzt. Mit Hilfe der aufgesetzten Bürette<sup>1</sup> wird mit *R. 18* titriert, bis eine kräftige Phenolphthaleinrotfärbung bestehen bleibt.

Diese Rotfärbung muß nach [III, 26] durch Zusatz von 0,3 cm<sup>3</sup> *R. 1b* verschwinden, andernfalls ist der Mehrverbrauch an *R. 1b* von der zur Titration verbrauchten Menge *R. 18* abzuziehen.

Bei Anwendung von 100 cm<sup>3</sup> Wasser entspricht 1 cm<sup>3</sup> *R. 18* 28 mg/l CaO oder 2,8° dGH.

Von dem Ergebnis sind für je 1 mg/l an gelösten Eisen- und Manganverbindungen 0,1° d abzuziehen.

Die Genauigkeit beträgt bei Anwendung von 100 cm<sup>3</sup> Wasser bei mehr als 2° d GH etwa 0,3—0,5° d.

Wird weniger als 0,7 cm<sup>3</sup> *R. 18* entsprechend 2,1° d GH verbraucht, so führt man die Bestimmung nach  $\beta$  oder  $\gamma$  aus. Werden mehr als 10 cm<sup>3</sup> *R. 18* entsprechend 28° d GH benötigt, so ist die Probe vorher mit destilliertem Wasser zu verdünnen.

Angabe der Ergebnisse. Es werden auf Zehntelgrade deutsche (° d) GH abgerundete Zahlen angegeben.

Beispiel. Gesamthärte: 15,2° d GH.

$\beta$ ) Bestimmung mit Seifenlösung bei Härten von über 0,5° d. Erforderlich. Ein Mischzylinder 50 Denog 51 (vgl. DIN 8104), ein Meßrohr H Denog 1000, Seifenlösung nach *Boutron-Boudet* (DIN 8104) *R. 39*, Phenolphthaleinlösung *R. 44* in Pipettflasche DIN Denog 1000.

Ausführung [III, 32]. Bei einer voraussichtlichen Härte des Untersuchungswassers bis zu 15° d werden 40 cm<sup>3</sup>, bei 15—30° d 20 cm<sup>3</sup> und bei Härten über 30° d 10 cm<sup>3</sup> Untersuchungswasser sowie 0,1 cm<sup>3</sup> *R. 44* in den Mischzylinder gefüllt. In den beiden letzten

<sup>1</sup> 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.

Fällen muß mit destilliertem Wasser auf 40 cm<sup>3</sup> aufgefüllt werden. Je nach der Reaktion des Wassers gegen Phenolphthalein wird entweder mit Lauge oder mit Säure bis zum Auftreten einer sichtbaren Rosafärbung abgestumpft. Aus dem bis zur Füllmarke (Strich über der Nullmarke) mit der Seifenlösung gefüllten Meßrohr wird *R. 39* unter jedesmaligem kräftigen Umschütteln zugetropft, bis ein bleibender, kleinblasiger, nicht mehr knisternder Schaum entsteht. Bei magnesiumreichen Wässern verschwindet der Schaum bei weiterer Zugabe. Man gibt jedoch noch so lange zu, bis der kleinblasige Schaum erneut stehenbleibt und beim Anhalten des geöffneten Gefäßes an das Ohr beim Entweichenlassen der eingeschüttelten Luftblasen nicht mehr knistert. Der Stand des *R. 39* in dem Meßrohr gibt die Gesamthärte GH in °d an. Bei vorgenommener Verdünnung des Wassers ist der gefundene Wert mit 2 oder 4 zu vervielfachen.

Die Genauigkeitsgrenze liegt bei Anwendung von 40 cm<sup>3</sup> bei Wässern bis zu 2° zwischen 0 und 0,2, bei 2–12° zwischen 0,2 und 0,5 und bei Wässern von über 12° zwischen 0,5 und 1.

Bei Anwendung von 20 oder 10 cm<sup>3</sup> Wasser verdoppeln oder vervierfachen sich auch die Genauigkeitsschwankungen.

**γ) Bestimmung mit Seifenlösung bei Härten von unter 0,5° d.**  
Die Bestimmung erfolgt nach dem Verfahren von *Boudron-Boudet-Seyb* (III, 32).

Erforderlich. Schüttelfläschchen nach *Boudron-Boudet*, Meßrohr H Denog 1000, Phenolphthaleinlösung *R. 44*, 1/10 n-Salzsäure *R. 1b*, 1/10 n-Natronlauge *R. 9b*, verdünnte *Boudron-Boudetsche* Seifenlösung *R. 39a* und Natriumchlorid.

**Ausführung.** 40 cm<sup>3</sup> des Untersuchungswassers (bei reinen Kondensaten nach Zusatz von etwas Natriumchlorid) wird in das Schüttelfläschchen gegeben und nach Zusatz von 1 Tropfen *R. 44* mit *R. 1b* oder *R. 9b* bis zur schwachen Rosafärbung versetzt. Dann wird aus dem Meßrohr so lange in Anteilen von etwa 2 Tropfen *R. 39a* zugesetzt, bis ein bleibender, am Glase haftender, feinblasiger Seifenschaum entsteht. Die am Meßrohr abgelesenen Zahlenwerte geben nach Division mit 10 die Anzahl der Härtegrade an.

Ein anderes Verfahren (nach *Spittgerber-Mohr* [III, 32] verwendet verdünnte *Clarksche* Seifenlösung und 500 cm<sup>3</sup> Untersuchungswasser.

**δ) Bestimmung durch Berechnung.** Die Berechnung der durch die Analyse ermittelten Werte für CaO und MgO erfolgt nach der Formel:

$$\text{GH}^{\circ} \text{d} = \frac{\text{CaO} + (\text{MgO} \cdot 1,4)}{10}.$$

**d) Nichtkarbonathärte.**

Gesamthärte (GH) in °d minus Karbonathärte (KH) in °d = Nichtkarbonathärte (NKH) in °d.

### 16b. Magnesium<sup>1</sup>.

Magnesiumsalze sind ein ständiger Bestandteil der natürlichen Wässer, wenn auch im allgemeinen der Gehalt an Kalziumverbindungen überwiegt.

Enthält ein Vorfluter viel Magnesium und größere Mengen Chlorid und Sulfat, so kann eine Beeinflussung aus chemischen Fabriken der Kaliindustrie oder aus Salinen vorliegen.

Über die Beurteilung von Magnesiumverbindungen in Trink- und Brauchwässern s. S. 152.

Die sichersten Untersuchungswerte, namentlich bei Vorflutwasser, ergibt das Verfahren von *Froboese* in der Abänderung von *Kolthoff*<sup>2</sup> [III, 37]. Einen guten Überblick besonders bei Trink- und Brauchwasser gibt die Bestimmung mit Titangelb in der Vorschrift von *Kolthoff* in der Bearbeitung von *R. Schmidt* und *Gad* [I].

#### a) Orientierende Prüfung.

Erforderlich. Reagensgläser 16/160 mm mit Ringmarke bei 10 cm<sup>3</sup>, ein Handgebläse, 0,1proz. Titangelblösung *R. 108* in Tropfflasche, 1proz. Kalziumchloridlösung *R. 109*,  $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure *R. 1a* in Tropfflasche,  $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge *R. 9a*, Magnesiumtestlösung *R. 31* in Tropfpipettenflasche und destilliertes Wasser.

Ausführung. Zu 10 cm<sup>3</sup> Untersuchungswasser werden 2 Tropfen *R. 1a* zugegeben und mit dem Handgebläse Luft<sup>3</sup> durchgepreßt. Dann werden unter jedesmaligem Umschwenken 2 Tropfen *R. 9*, 2 Tropfen *R. 108* und 5 Tropfen *R. 9a* zugesetzt. Je nach dem Magnesiumgehalt entsteht eine gelborange (etwa 1 mg/l MgO), orange (etwa 2 mg), gelbrötlich (etwa 5 mg), hellrot (etwa 10 mg) und rote (etwa 20 mg), bei 30, 40 und 50 mg/l findet eine langsame bis schnelle Ausflockung statt. Nach 2–3 Minuten kann mit gleichartig vorhandener Testlösung, die aus *R. 31* hergestellt sind, verglichen werden. (2 Tropfen = 0,1 cm<sup>3</sup> *R. 31* + 10 cm<sup>3</sup> destilliertes Wasser = 1 mg/l MgO.)

#### b) Bestimmung.

Vorbehandlung. Zweiwertiges Eisen wird durch Belüftung unschädlich gemacht. Mangan<sup>4</sup> muß durch Zusatz eines Tropfens *R. 14a* und Schütteln mit Aktivkohle (Hydraffin) mit anschließender Filterung entfernt werden. Aluminium ist bei einem Gehalt von über 0,2 mg/l mit Hilfe von Eisenchlorid und Kaliumbikarbonat auszuscheiden. Beim Vorhandensein von Zink und Kupfer ist das Verfahren nicht anwendbar.

Erforderlich. Glasstopfenflaschen von 75 cm<sup>3</sup> Inhalt mit Ringmarke bei 50, im übrigen wie bei der orientierenden Prüfung angegeben.

Ausführung. Das Untersuchungswasser ist mit soviel destilliertem Wasser zu mischen, daß die Verdünnung entsprechend der orientierenden Prüfung 2 bis 4 mg/l MgO aufweist.

<sup>1</sup> S. auch S. 152.

<sup>2</sup> Zu 200 cm<sup>3</sup> Untersuchungswasser werden  $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure *R. 1b* bis zur sauren Reaktion gegen Methylorange *R. 43* gegeben. Nach Erhitzung zum Sieden werden tropfenweise 5 cm<sup>3</sup> 10proz. Kaliumoxalatlösung zugesetzt. Nach Abkühlen wird gegen Phenolphthalein *R. 44* (bis zur eben erkennbaren Rötung) neutralisiert, ein Tropfen *R. 1b* im Überschuß zugegeben und mit  $\frac{1}{10}$ n-Kaliumpalmitatlösung *R. 18* bis zur bleibenden Rosafärbung titriert. Vom Verbrauch werden 0,3 cm<sup>3</sup> abgezogen. 1 cm<sup>3</sup> *R. 18* entspricht 2,02 mg MgO.

<sup>3</sup> Zur Entfernung der Kohlensäure.

<sup>4</sup> Mangan darf im verdünnten Untersuchungswasser höchstens in einer Menge von 0,1 mg/l vorhanden sein.

50 cm<sup>3</sup> des verdünnten Untersuchungswassers werden mit 10 Tropfen *R. 1a* versetzt. Nach Durchlüftung werden unter Umschwenken 10 Tropfen *R. 109*, 10 Tropfen *R. 108* und 20 Tropfen *R. 9a* zugegeben. Nach 2–3 Minuten kann mit gleichartig vorbehandelten Vergleichslösungen kolorimetriert werden. Die Herstellung der Vergleichslösungen erfolgt mit Hilfe des *R. 31*. (10 Tropfen = 0,5 cm<sup>3</sup> *R. 31* + 50 cm<sup>3</sup> dest. Wasser = 1 mg/l MgO.)

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

Beispiel. Magnesium (Mg): 16,8 mg/l.

Umrechnungszahlen:

$$\begin{aligned} \text{mg/l Mg}^{++} \text{ (Magnesiumion)} &= \text{mg/l MgO} \cdot 0,603 \\ \text{mg/l MgO (Magnesiumoxyd = Magnesia)} &= \text{mg/l Mg}^{++} \cdot 1,658 \\ \text{mval/l Mg}^{++} &= \frac{\text{mg/l MgO}}{20,16} = \text{mg/l MgO} \cdot 0,0496 \text{ oder} \\ &= \frac{\text{mg/l Mg}^{++}}{12,16} = \text{mg/l Mg}^{++} \cdot 0,0822 \end{aligned}$$

Berechnung der Magnesiahärte.

$$\begin{aligned} \text{Magnesiahärte (MgH) in d.H.}^\circ &= \frac{\text{mg/l MgO} \cdot 1,4}{10} = \text{mg/l MgO} \cdot 0,14 \text{ oder} \\ &= \text{mg/l Mg}^{++} \cdot 0,2321. \end{aligned}$$

### 16c. Kalzium<sup>1</sup>.

Die Bestimmung des Kalziumgehaltes eines Wassers ist von Bedeutung für seine Verwendung zu landwirtschaftlicher Nutzung sowie für die Beurteilung der Abflüsse aus Lederfabriken, aus Fabriken zur Herstellung von Soda nach dem Ammoniak-Soda-Verfahren, zur Herstellung von Kalziumchlorat nach *Liebig* und zur Ammoniakgewinnung aus Gewässern und Kokereien. Die Bestimmung des Kalziumgehaltes ist ferner bei den Abwässern erforderlich, die wie die Zuckerfabrikabwässer mit Kalk behandelt werden oder bei denen, die mit Chlorkalk versetzt werden [III, 37].

Eine Bestimmung an Ort und Stelle ist nicht notwendig. Sie kann im Laboratorium ausgeführt werden. Als Überschlag genügt bei Trink- und Brauchwässern die Berechnung aus der Härte.

Diese wird ungenau, wenn die Magnesiahärte größer ist als die Kalkhärte (s. unten).

$$\text{Kalkhärte (CaH)} = \text{Gesamthärte (GH)} \text{ minus Magnesiahärte (MgH)}$$

$$\text{Kalkhärte} \cdot 7,15 = \text{Ca mg/l}$$

$$\text{Kalkhärte} \cdot 10 = \text{CaO mg/l.}$$

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

Beispiel. Kalzium (Ca): 52,4 mg/l.

<sup>1</sup> S. auch S. 152.

Umrechnungszahlen:

$$\text{mg/l Ca}^{++} \text{ (Kalziumion)} = \text{mg/l CaO} \cdot 0,715$$

$$\text{mg/l CaO (Kalziumoxyd = Kalk)} = \text{mg/l Ca}^{++} \cdot 1,399$$

$$\text{Kalkhärte (CaH) in d. }^\circ = \frac{\text{mg/l CaO}}{10} \text{ oder}$$

$$\frac{\text{mg/l Ca}^{++}}{7,15} = \text{mg/l Ca}^{++} \cdot 0,14$$

$$\text{mval/l Ca}^{++} = \frac{\text{mg/l CaO}}{28} = \text{mg/l CaO} \cdot 0,0357 \text{ oder}$$

$$\frac{\text{mg/l Ca}^{++}}{20} = \text{mg/l Ca}^{++} \cdot 0,05.$$

## 17. Aluminium.

Aluminiumverbindungen gelangen in das Wasser beim Durchfließen durch verwitternde Gesteine.

Auch auf die Behandlung mit Aluminiumsalzen in der Reinigungstechnik und auf den Durchfluß durch Aluminiumrohre kann ein Aluminiumgehalt zurückzuführen sein.

### Bestimmung.

Für die Bestimmung bei Gegenwart von Fluor haben *Gad* und *Naumann* [10] die von ihnen angegebene Bestimmung mit Hämatoxylin (durch Vorbehandlung mit KCN) umgeändert.

Erforderlich. Einige 75-cm<sup>3</sup>-Glasstopfenflaschen mit Ringmarke bei 50 cm<sup>3</sup>, 10proz. Kaliumcyanidlösung *R. 77a* in Tropfflasche, Hämatoxylinlösung *R. 88* in Tropfflasche, 20proz. Ammoniumkarbonatlösung *R. 72a* in Tropfflasche, Aluminiumvergleichslösung *R. 19* in Tropfpipettenflasche und destilliertes Wasser.

Ausführung. 50 cm<sup>3</sup> der Wasserprobe<sup>1</sup> versetzt man mit drei Tropfen *R. 77a*, schüttelt um und läßt 5 Minuten stehen. Darauf fügt man 6 Tropfen *R. 88* und 10 Tropfen *R. 72a* hinzu und schwenkt um. Ebenso behandelt man eine Reihe mittels *R. 19* hergestellten Lösungen von 0,05–0,4 mg/l Aluminium. Nach 4 Minuten langem Stehen vergleicht man die entstehenden Färbungen, die je nach dem Aluminiumgehalt von Rot in Blauviolett übergehen. (1 Tropfen = 0,05 cm<sup>3</sup> *R. 19* + 50 cm<sup>3</sup> dest. Wasser = 0,05 mg/l Al.)

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

Beispiel. Aluminium (Al): 0,2 mg/l.

Umrechnungszahlen:

$$\text{mg/l Al}^{+++} \text{ (Aluminiumion)} = \text{mg/l Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,529$$

$$\text{mg/l Al}_2\text{O}_3 \text{ (Aluminiumoxyd)} = \text{mg/l Al}^{+++} \cdot 1,890$$

$$\text{mval/l Al}^{+++} = \frac{\text{mg/l Al}^{+++}}{8,99} = \text{mg/l Al}^{+++} \cdot 0,111$$

<sup>1</sup> Bei höherem Aluminiumgehalt weniger.

## 18. Schwermetalle.

Schwermetalle können vor allem in bestimmten gewerblichen Abwässern vorkommen. In natürlichen Wässern kommen meist in nachweisbaren Mengen nur Eisen und Mangan vor. Blei, Silber, Kupfer, Zink und evtl. Chrom können entweder durch Wasserbehandlung oder durch die Fortleitung oder Speicherung des Wassers aufgenommen werden. Gewöhnlich sind nur ein oder zwei der genannten Schwermetalle im Wasser enthalten.

### 18a. Eisen<sup>1</sup>.

Eisen ist in den meisten Wässern in kleineren und größeren Mengen enthalten. Über das Vorkommen und die Beurteilung s. S. 155.

Eisen in organischer Bindung, also im entionisierten Zustand, läßt sich einwandfrei erst nach Zerstörung der organischen Stoffe nachweisen.

Bei einem Wasserwerk ist nicht nur eine Eisenbestimmung des reinen und des Rohwassers notwendig, sondern es ist auch zweckmäßig, namentlich bei geringem Eisengehalt, eine Untersuchung des Filterspülwassers vorzunehmen, wenn eine Filterung des Wassers vorgenommen wird (s. *Beger* und *Haase* [I]).

Eisen ist ferner ein häufiger Bestandteil von Abwässern aus Beizeereien und chemischen Fabriken. Eine Bestimmung des Eisengehaltes ist auch erforderlich bei Untersuchungen der Abläufe aus Kläranlagen und bei der Untersuchung von Vorflutern.

In den meisten Fällen ist die Eisenbestimmung, z. B. bei Vorflutern und bei Abwässern, in der unfiltrierten Probe auszuführen, wenn vorausgesetzt werden kann, daß die etwa ausgeschiedenen Eisenverbindungen ursprünglich gelöst waren. Andernfalls ist die Bestimmung in der filtrierten und unfiltrierten Probe notwendig.

Das gleiche gilt, wenn anzunehmen ist, daß durch unsachgemäße Probenentnahme eine Aufwühlung von Eisenschlamm eingetreten ist, der normalerweise im Wasser nicht gelöst enthalten ist.

**Schüttelprobe.** Mit dem zu untersuchenden Wasser wird eine Literflasche zur Hälfte gefüllt und das Wasser in der Flasche mehrmals mit Luft kräftig durchgeschüttelt. Man läßt dann die Flasche ruhig stehen. Ist Eisen in leicht ausscheidbarer Form vorhanden (und dieses interessiert vom hygienischen und technischen Standpunkt<sup>2</sup> aus in erster Linie), so trübt sich bald (oft — namentlich bei geringem Eisengehalt — aber erst innerhalb von Stunden bis zu einigen Tagen) das Wasser, und es scheidet sich weiterhin ein brauner Niederschlag von Eisen(III)-hydroxyd aus.

Man kann ihn auf einem Filter sammeln, in verdünnter Salzsäure lösen und diese Lösung auf Eisen prüfen.

#### a) Nachweis.

Tritt in der mit Salzsäure angesäuerten Probe nach Zusatz von Kaliumrhodanid eine Rotfärbung ein, so sind Eisen(III)-verbindungen vorhanden. Wird das Wasser vorher einer Oxydation (s. unter c) unterworfen und dann mit Kaliumrhodanid versetzt, so zeigt die Rotfärbung das Gesamteisen an.

Aus der Stärke der Rotfärbung beim Nachweis des Gesamteisens gegen-

<sup>1</sup> S. auch S. 155 und 223.

<sup>2</sup> S. auch S. 155.

über dem der Eisen(III)verbindungen kann man auf den Gehalt an Eisen(II)-verbindungen schließen, die besser aber direkt bestimmt werden.

Für eine einwandfreie Eisenbestimmung ist die möglichst vollständige Zerstörung der organischen Stoffe notwendig. Zu diesem Zweck dampft man etwas Wasser, meist 100 cm<sup>3</sup>, in einer Platinschale auf dem Wasserbad zur Trockne, gibt eine Messerspitze Kaliumpersulfat oder 2 cm<sup>3</sup> konzentrierte Schwefelsäure auf den Rückstand und schmilzt bei kleinstellter Flamme, bis keine Schwefelsäuredämpfe mehr entweichen. Diese Untersuchung wird (namentlich bei an organischen Stoffen reichen Wässern, z. B. Abwässern) im Laboratorium ausgeführt.

Es wird aber meist vorteilhaft sein, sich an Ort und Stelle über den ungefähren Eisengehalt Kenntnis zu verschaffen. Die Untersuchung erfolgt entweder kolorimetrisch (siehe nachstehend) oder maßanalytisch (s. S. 109).

#### b) Bestimmung der Eisen(II)verbindungen.

Sie sind von besonderer Wichtigkeit.

Ein Wasser mit hohem Gehalt an Fe(II)verbindungen kann farblos aussehen, bis durch allmähliche Oxydation eine Braunfärbung durch Rostbildung eintritt. (Vgl. auch die oben angegebene Schüttelprobe.) Eisen(II)haltige Abwässer können in einem Vorfluter durch starken Sauerstoffverbrauch schädigend einwirken.

Früher war es allgemein üblich, Eisen(II)verbindungen mit Natriumsulfid nachzuweisen. Die Reaktion ist aber sehr unspezifisch, da auch andere Metalle eine grünschwarze Färbung ergeben.

##### α) Orientierende Prüfung.

Erforderlich: Reagensgläser 16/160 mm mit Ringmarke bei 10 und 20 cm<sup>3</sup>, Phenanthrolinlösung *R. 87* in Tropfflasche, Eisen(II)testlösung *R. 25* in Tropfpipettenflasche (20 Tropfen = 1 cm<sup>3</sup>) und destilliertes Wasser.

Ausführung: 20 cm<sup>3</sup> Untersuchungswasser werden mit 2 Tropfen *R. 87* versetzt. Nach 4—5 Minuten wird die entstandene Färbung mit einer verdünnten Testlösung verglichen. In ein Reagensglas werden 20 cm<sup>3</sup> destilliertes Wasser gefüllt, 2 Tropfen *R. 87* und tropfenweise *R. 25* bis zur Farbgleichheit zugegeben. Aus der Tropfenzahl (von bekannter Größe) ergibt sich der Eisengehalt in 20 cm<sup>3</sup> und daraus umgerechnet in einem Liter Untersuchungswasser (1 Tropfen = 0,05 cm<sup>3</sup> *R. 25* + 20 cm<sup>3</sup> destilliertes Wasser = 0,25 mg/l Fe<sup>++</sup>).

##### β) Bestimmung.

Erforderlich: Zwei 75-cm<sup>3</sup>-Glasstopfenflaschen mit Ringmarke bei 50, Phenanthrolinlösung *R. 87* in Tropfflasche, Eisen(II)testlösung *R. 25* in Tropfpipettenflasche und destilliertes Wasser.

Ausführung. Die evtl. gefilterte Wasserprobe wird bis zur Ringmarke abgegossen und mit 5 Tropfen *R. 87* versetzt. Nach 5 Minuten langer Einwirkung wird eine zweite gleiche Glasstopfenflasche mit destilliertem Wasser gefüllt, 5 Tropfen *R. 87* und so lange tropfenweise *R. 25* zugegeben, bis die gleiche Färbung erzielt ist. Aus der Anzahl der verbrauchten Tropfen (von bekannter Größe) kann man den Gehalt an Eisen(II)verbindungen in 50 cm<sup>3</sup> und daraus im Liter berechnen. (1 Tropfen = 0,05 cm<sup>3</sup> *R. 25* + 50 cm<sup>3</sup> dest. Wasser = 0,1 mg/l Fe<sup>++</sup>.)

Unter Umständen kann sogar die Farbscheibe für Eisen(III)kaliumrhodanid vom Heilige-Komparator<sup>1</sup> (Nr. 3060/50) benutzt werden. Die mit dieser Scheibe gefundenen Werte sind bei Verwendung einer 40-mm-Küvette (statt einer von 13 mm) bei Rhodanid durch 3 und bei Phenanthrolin ungefähr durch 5 zu dividieren, um mg/l zu erhalten. Eine eigene Nachprüfung ist zweckmäßig.

**γ) Maßanalytische Bestimmung.** Erforderlich. 1 Glasstopfenflasche mit Ringmarke bei 100, verdünnte Schwefelsäure *R. 4b*, Mangan(II)sulfat in Substanz,  $\frac{1}{10}$ n-Kaliumpermanganatlösung *R. 14a*.

**Ausführung** (III, 37]. Zur unbehandelten Abwasserprobe wird etwas *R. 4b* und eine Messerspitze Mangan(II)sulfat gegeben und mit *R. 14a* bis zur bleibenden Rosafärbung titriert (s. Abb. 5, S. 30).

Das Verfahren ist jedoch ungenau, da auch andere Stoffe, vor allem die organischen Bestandteile, auf Kaliumpermanganat — aber langsamer — reagieren.

#### c) Bestimmung des Gesamteisens.

Das Eisen (II) muß oxydiert werden.

Eine wirksame Oxydation ist aber meist erst nach Zerstörung der organischen Substanzen, wie unter  $\alpha$  angegeben, möglich. Wie bereits ausgeführt, bietet die Zerstörung an Ort und Stelle aber Schwierigkeiten. Am bequemsten ist die Oxydation mit Bromat-Bromidlösung<sup>2</sup>. In manchen Fällen reicht sie jedoch nicht aus.

##### *α) Orientierende Prüfung.*

Erforderlich. Reagensgläser 16/160 mm mit Ringmarke bei 10 und 20 cm<sup>3</sup>, konzentrierte Salzsäure *R. 2a* in Tropfflasche, Bromat-Bromidlösung *R. 95* in Tropfflasche, 50proz. Kaliumrhodanidlösung *R. 96* in Tropfpipettenflasche, Eisen(III)testlösung *R. 26* in Tropfpipettenflasche.

**Ausführung.** Zu 20 cm<sup>3</sup> Untersuchungswasser werden 2 Tropfen *R. 95* und 6 Tropfen *R. 2a* gegeben. Nach 10 Minuten langer Einwirkung werden 6 Tropfen<sup>3</sup> *R. 96* zugegeben.

In ein zweites Reagensglas wird destilliertes Wasser, die gleichen Reagenzien und tropfenweise *R. 26* bis zur Farbgleichheit zugesetzt. Aus der Tropfenzahl (von bekannter Größe) ergibt sich der Eisengehalt in 20 cm<sup>3</sup> und daraus umgerechnet in einem Liter Untersuchungswasser. [1 Tropfen = 0,05 *R. 26* + 20 cm<sup>3</sup> destilliertes Wasser = 0,25 mg/l Fe (III).]

##### *β) Bestimmung.*

Erforderlich. Zwei 75-cm<sup>3</sup>-Glasstopfenflaschen mit Ringmarke bei 50 cm<sup>3</sup>, die gleichen Reagenzien wie unter  $\alpha$  angegeben.

**Ausführung.** Zu 50 cm<sup>3</sup> Wasser werden die gleichen Reagenzien wie unter  $\alpha$ ) in  $2\frac{1}{2}$ facher Menge zugesetzt.

Aus den bis zur Farbgleichheit verbrauchten cm<sup>3</sup> *R. 26* ergibt sich der Eisengehalt in 50 bzw. in einem Liter Untersuchungswasser. (1 Tropfen = 0,05 *R. 26* + 50 cm<sup>3</sup> dest. Wasser = 0,1 mg/l Fe(III).)

Man kann auch unter Anwendung obiger Vorschrift den Komparator mit der Farbscheibe 3060/50 benutzen. Nach Division: bei Nesslerrohransatz durch 20

<sup>1</sup> 20 Tropfen = 1 cm<sup>3</sup>.

<sup>2</sup> Nach einem Vorschlage von *Czensny* [II].

<sup>3</sup> Entsprechend dem starken Rhodanidzusatz von *L. W. Haase* und *Priegnitz* [I].

(für 0,05—0,27 mg/l Fe), bei 40-mm-Küvette durch 3 (für 0,33—1,8 mg/l Fe) und bei 13-mm-Küvette ohne Division (für 1,0—5,5 mg/l Fe) erhält man den Eisengehalt.

#### d) Bestimmung der Eisen(III)verbindungen.

Die Bestimmung ist die gleiche wie unter c) angegeben. Eine Oxydation mit Bromat-Bromidlösung darf aber nicht erfolgen. Meist bestimmt man die Eisen(III)verbindungen als Differenz von Gesamteisen minus Eisen(II)verbindungen.

#### e) Angabe der Ergebnisse.

Es werden auf  $\frac{1}{10}$  mg/l abgerundete Zahlen angegeben.

Beispiel. Eisen(FeIII): 0,2 mg/l. Bei Millivalangabe entspricht I mval = FeII 27,9 mg = FeIII 18,6 mg.

Umrechnungszahlen:

$$\text{mg/l Fe}^{++} \text{ (Eisen(II)ion)} = \text{mg/l FeO} \cdot 0,777,$$

$$\text{mg/l FeO (Eisen(II)oxyd)} = \text{mg/l Fe}^{++} \cdot 1,287,$$

$$\text{mg/l Fe}^{+++} \text{ (Eisen(III)ion)} = \text{mg/l Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,6994,$$

$$\text{mg/l Fe}_2\text{O}_3 \text{ (Eisen(III)oxyd)} = \text{mg/l Fe}^{+++} \cdot 1,430.$$

#### f) Anwendung der Verfahren.

Bei Trinkwässern, die arm an organischen Stoffen sind, können die Verfahren unter bz, b $\beta$ , c und d benutzt werden. Bei wenig verschmutzten Vorflutern geben die Bestimmungen unter c $\beta$  oder auch  $\alpha x$  einen Überblick; genaue Werte für das Gesamteisen sind aber erst im Laboratorium möglich. Bei Abwässern kann man das Verfahren by benutzen, im übrigen sind die Bestimmungen im Laboratorium auszuführen.

### 18b. Mangan<sup>1</sup>.

Bevor in Breslau 1906 ein plötzliches Auftreten von Mangan im geförderten Trinkwasser in katastrophaler Weise erfolgte, wurde das Wasser sehr selten auf Mangan untersucht. Es ist mehr im Wasser enthalten als man früher annahm. Näheres über Vorkommen und Beurteilung s. S. 158.

Zur Bestimmung führt man die Mangan(II)verbindungen in höhere Oxydationsstufen des Mangans über. Diese gehen mit einigen — organische Stoffe enthaltenden — Reagenzien gefärbte Verbindungen ein und machen aus Kaliumjodid Jod frei. Unter bestimmten Bedingungen kann man das Mangan in Kaliumpermanganat überführen. Dies Verfahren ist für Mangan beweisend, während die beiden ersten Reaktionen auch durch andere oxydierende Stoffe hervorgerufen werden können.

#### a) Nachweis.

Nach Tillmans [II]. Die gleiche Reaktion, aber umgekehrt, wird zum Nachweis von Ozon verwendet.

50 cm<sup>3</sup> Untersuchungswasser werden etwa 1 Minute in einer 75 cm<sup>3</sup> fassenden Flasche mit Glasstopfen und Ringmarke bei 50 cm<sup>3</sup> mit etwas festem Kaliumperjodat kräftig geschüttelt. Die Flüssigkeit wird nun mit 5 Tropfen einer wein-sauren Lösung von Tetramethylbase R. 98 versetzt und abermals durchgeschüttelt. Bei Gegenwart von Mangan tritt sofort Blaufärbung ein.

Bei 0,1 mg/l Mn ist sie schwach, bei 0,2 deutlich grünblau und bei höherem Gehalt reinblau. Sie verblaßt bald. Ein hoher Eisengehalt gibt leicht eine Mischfarbe. Aktives Chlor bläut ebenfalls.

<sup>1</sup> S. auch S. 158.

## b) Bestimmung.

**α) Nach R. Schmidt [1a].** Erforderlich. Reagensgläser 16/160 mm mit Ringmarke bei 10 cm<sup>3</sup>, ein Handgebläse, 5proz. Natriumazidlösung *R. 99* in Tropfflasche,  $\frac{1}{4}$ n-Salzsäure *R. 1a* in Tropfflasche,  $\frac{1}{4}$ n-Natronlauge *R. 9a* in Tropfflasche, 2proz. Lösung von Dimethylparaphenyldiaminchlorhydrat *R. 100* in Tropfflasche, 20proz. Weinsäurelösung *R. 97* in Tropfflasche und Methylrotvergleichslösung *R. 32a* in Tropfpipettenflasche<sup>1</sup>.

Ausführung. 10 cm<sup>3</sup> Wasser werden mit einem Tropfen<sup>2</sup> *R. 99* versetzt und mit 2 Tropfen *R. 1a* angesäuert. Nach Durchblasen von Luft wird die Flüssigkeit mit 4 Tropfen *R. 9a* alkalisiert und wiederum etwa 3 Minuten lang Luft durchgeleitet. Nach Zugabe von 1 Tropfen *R. 100* wird solange *R. 97* zugetropft, bis eben eine Färbung auftritt.

(Bei Gegenwart von Mangan mehr oder weniger stark rotviolett.)

Das 2. Reagensglas wird mit 2 Tropfen *R. 1a* und mit destilliertem Wasser auf 10 cm<sup>3</sup> aufgefüllt. Mit der Tropfpipettenflasche wird solange *R. 32a* zugegeben, bis der gleiche Farbton wie bei der manganhaltigen Wasserprobe erreicht wird.

Es entsprechen ungefähr bei Anwendung von 10 cm<sup>3</sup> Wasser 7 Tropfen *R. 32a* 0,1 mg/l Mangan, 10 Tropfen 0,3 mg/l, 15 Tropfen 0,5 mg/l und 23 Tropfen 1,0 mg/l Mangan.

Eine Kontrolluntersuchung mit manganfreiem Wasser ohne und mit Zusatz einer bestimmten Menge Mangantestlösung *R. 30* ist möglichst auszuführen.

Mehr als 50 mg/l Magnesiumsalze setzen die Intensität der durch Mangan entstandenen Färbung herab.

Die Bestimmung eignet sich für die Kontrolle von Entmanganungsanlagen (im nicht gechlorten Wasser), da nicht gekocht werden braucht und kleine Manganmengen gut angezeigt werden.

**β) Nach Marshall.** Vorbehandlung. Störend wirken Chlorid und organische Stoffe. Chlorid bis zu 300 mg/l zerstört man durch Salpetersäure und Silbernitrat. Organische Stoffe werden vor Fällen des Chlorid durch 5 Minuten langes Kochen nach Zusatz konzentrierter Salpetersäure zerstört.

Die Benachteiligung durch Eisen<sup>3</sup> hebt man durch Zusatz von Natriumphosphat auf.

Erforderlich. Reagensgläser, Spiritusflamme, konzentrierte Salpetersäure *R. 5* in Tropfflasche, Silbernitratlösung *R. 40* in Tropfpipettenflasche, kristallisiertes Kaliumpersulfat und  $\frac{1}{100}$ n-Kaliumpermanganatlösung *R. 14b*.

Ausführung (an Ort und Stelle). Entsprechend einem Vorschlag von *Tillmans* und *Mildner* kann man mit geringen Wassermengen in Reagensgläsern arbeiten. In einer etwas abgeänderten Arbeitsweise füllt man bei einem Mangan Gehalt bis zu 0,5 mg/l in ein Reagensglas 20 cm<sup>3</sup> Wasser sowie 16 Tropfen *R. 5*, erhitzt auf der Spiritusflamme unter Drehen 5 Minuten und fügt so viele Tropfen *R. 40* wie ungefähr dem Chloridgehalt entspricht und darüber

<sup>1</sup> 20 Tropfen = 1 cm<sup>3</sup>.

<sup>2</sup> Kann bei Nichtvorhandensein von Nitrit fortfallen.

<sup>3</sup> Wenn soviel vorhanden, daß die Probe nach Zusatz von Salpetersäure deutlich gefärbt ist.

hinaus noch 1 Tropfen mehr hinzu. Dann gibt man etwa Kaliumper-sulfat (etwa eine kleine Messerspitze) zu, erhitzt bis zum Klarwerden der Lösung und kühlt sofort ab. In ein zweites Reagensglas gibt man 20 cm<sup>3</sup>, wie oben angegeben, behandeltes destilliertes Wasser und fügt aus einer in  $\frac{1}{100}$  cm<sup>3</sup> eingeteilten Pipette R. 14b zu und kolorimetriert. 0,02 cm<sup>3</sup> R. 14b bei Anwendung von 20 cm<sup>3</sup> Wasser entsprechen 0,1 mg/l Mn. Bei einem Gehalt von über 0,5 mg/l Mn nimmt man 10 cm<sup>3</sup> Wasser und die Hälfte der Zusätze.

**Ausführung (im Laboratorium).** Es werden zu 100 cm<sup>3</sup> Untersuchungs-wasser in 300 cm<sup>3</sup> Erlenmeyerkolben die gleichen Zusätze, aber in 5fach großer Menge gegeben und auf einem Drahtnetz erhitzt, bis in der argewordenen Flüssigkeit eine violette Färbung auftritt. Nach Abkühlung wird in ein Kolori-meterrohr gegossen. In ein zweites Rohr werden 100 cm<sup>3</sup> destilliertes Wasser, die mit Salpetersäure abgekocht waren, gefüllt. Bis zur Farbgleichheit wird R. 14b zugefügt. 0,1 cm<sup>3</sup> R. 14b entsprechen bei Anwendung von 100 cm<sup>3</sup> Wasser 0,11 mg/l Mn.

**γ) Prüfung der Wirksamkeit von Entmanganungskies.** Durch Braunstein findet eine katalytische Zersetzung von Wasserstoffsperoxyd unter Freiwerden von Sauerstoff statt. Der freiwerdende Sauerstoff ist abhängig von der Ober-fläche des Braunsteins und liefert nach *Tillmans* [Ib] somit ein Mittel, die Wirksamkeit von Entmanganungsmaterial schnell im laufenden Betriebe zu kontrollieren.

**δ) Angabe der Ergebnisse.** Es werden auf Zehntel Milligramm abgerun-dete Zahlen angegeben.

Beispiel. Mangan (Mn): 0,3 mg/l.

Umrechnungszahlen:

$$\begin{aligned} \text{mg/l Mn}^{\cdot\cdot} \quad (\text{Manganion}) &= \text{mval/l Mn}^{\cdot\cdot\cdot} \cdot 27,47 = \text{mg/l MnO} \cdot 0,774 \\ \text{mg/l MnO} \quad (\text{Mangan(II)oxyd}) &= \text{mg/l Mn}^{\cdot\cdot} \cdot 1,291 \\ \text{mg/l MnO}_2 \quad (\text{Mangansperoxyd}) &= \text{mg/l Mn}^{\cdot\cdot} \cdot 1,58 = \text{mg/l Mn}_2\text{O}_3 \cdot 1,10 \\ \text{mg/l Mn}_2\text{O}_3 \quad (\text{Mangan(III)oxyd}) &= \text{mg/l Mn}^{\cdot\cdot} \cdot 1,44 = \text{mg/l MnO}_2 \cdot 0,91 \end{aligned}$$

### 18c. Zink<sup>1</sup>.

Durch Angriff des Wassers auf verzinkte Materialien, z. B. auf verzinkte Rohre usw., kann es Zink enthalten.

Läßt man zinkkarbonathaltiges Leitungswasser einen Tag lang bedeckt stehen, so bemerkt man auf der Wasseroberfläche ein dünnes Häutchen, das man mit etwas Fließpapier abfehlen kann und das sich von einem etwaigen Ölhäutchen durch seine Löslichkeit in Säure unterscheidet.

In etwas größeren Mengen kommt es in den Abwässern von Beizereien, Galvanisieranstalten usw. meist neben Kupfer und Nickel vor. Ein Gehalt an Zink wird außerdem in Abwässern von Vulkanfaserfabriken und von Zink-aufbereitungsanlagen gefunden. Meist kommt es als Zinksulfat in Abwässern aus Zinkblendegruben und Zinkblendezechwerken vor.

#### a) Nachweis.

Andere Schwermetalle usw. stören den Nachweis, der dann nach geeigneter Vorbehandlung im Laboratorium geführt werden muß. Zu einem Teil der Wasserprobe gibt man etwas Natriumazetat und setzt Natriumsulfid in Sub-stanz hinzu. Es fällt weißes, in verdünnter Salzsäure lösliches Zinksulfid aus.

<sup>1</sup> S. auch S. 229.

Etwa ausgeschiedener Schwefel ist unlöslich. Zum anderen Teil der Probe gibt man Kaliumeisen(II)zyanid<sup>1</sup> *R. 103* zu. Es fällt weißes Zinkeisen(II)zyanid aus.

#### b) Bestimmung.

**α) Mit Dithizon (Diphenylthiokarbazon)<sup>2</sup>.** *Gad* und *Naumann* [Ib] geben eine Methode zur Zinkbestimmung in Wässern an. Vorbehandlung. Bei Anwendung von 5 cm<sup>3</sup> Wasser stört ein Gehalt an Eisen bis zu 10 mg/l Fe, an Blei bis zu 10 mg/l Pb und an Mangan bis zu 3 mg/l Mn die Bestimmung nicht. Ebenso wirkt Kupfer bis zu einem Gehalt von etwa 1 mg/l Cu nicht störend. Bei Gegenwart von Kupfer erhält man keine reinen Rotfärbungen, sondern ins bräunliche gehende Mischfarben. Man fügt daher den anderweitig ermittelten Kupfergehalt auch den Vergleichslösungen vor Zusatz der Reagenzien zu, oder man schüttelt das Kupfer nach Ansäuern mit Schwefelsäure mit einer Tetra-chlorkohlenstofflösung und Dithizon aus. Bei größeren Kupfermengen beseitigt man das Kupfer wie in der Vorbehandlung für das maßanalytische Verfahren (s. unten) notwendig.

Erforderlich. Reagensgläser 16/160 mm mit Ringmarken bei 5, 10 und 20 cm, Seignettesalzlösung in Pipettenflasche *R. 59*, 20proz. Kaliumbikarbonatlösung *R. 106*, Dithizonlösung *R. 102* in Tropfflaschen, Zinkvergleichslösung *R. 41a* in Tropfpipettenflasche und destilliertes Wasser.

**Ausführung.** Zu 20 cm<sup>3</sup> Untersuchungswasser werden in einem Reagensglas unter jedesmaligem Umschütteln 4 Tropfen *R. 59*, 10 Tropfen *R. 101* und 2 Tropfen *R. 102* zugegeben. In der gleichen Weise wird eine Reihe von Verdünnungen des *R. 41a*, die einem Gehalt von 0,1, 0,5, 1,0, 2,0 und 5,0 mg/l Zink entsprechen. Man erhält unterscheidbare Färbungen, die mit zunehmendem Zinkgehalt von Reingelb über Orange gelb, Orangerot nach Blaustichrot übergehen. Bei einem Gehalt über 1,0 mg/l Zn wiederholt man die Untersuchung zweckmäßig mit 5 cm<sup>3</sup> Untersuchungswasser, die auf 20 cm<sup>3</sup> verdünnt werden.

Wenn angängig, nimmt man für die Vergleichslösungen ein zinkfreies Wasser derselben Herkunft wie das Untersuchungswasser.

#### β) Mit Kaliumeisen(II)zyanid (Blei und Kupfer sind vorher zu entfernen).

Erforderlich. Zwei 75-cm<sup>3</sup>-Glasstopfenflaschen mit Ringmarke bei 50, Schwefelsäure 1 + 3 *R. 4b*, 10proz. Kaliumeisen(II)zyanidlösung *R. 103* in Tropfflasche und Zinkvergleichslösung *R. 41* in Tropfpipettenflasche.

**Ausführung.** Man füllt in eine Flasche 20 Tropfen *R. 4b*, das zu untersuchende Wasser (50 cm<sup>3</sup>) und 10 Tropfen *R. 103*, schüttelt und kolorimetriert mit gleich behandelten Zinklösungen, die aus *R. 41* hergestellt sind<sup>3</sup>. Bei einem Zinkgehalt von 1 mg/l tritt innerhalb einiger Minuten eine schwache Opaleszenz, bei 5 mg/l Zn eine sofortige starke Trübung auf.

#### γ) Maßanalytisches Verfahren. Für die Bestimmung größerer Mengen Zink

<sup>1</sup> Kaliumferrozyanid.

<sup>2</sup> Die meisten Dithizon-Metallverbindungen werden bei neutraler oder saurer Reaktion gebildet und sind nur in organischen Lösungsmitteln löslich. Eine Ausnahme ist die Zink-Dithizonverbindung, die in schwach alkalischer Lösung entsteht und in alkalisch reagierendem Wasser löslich ist.

<sup>3</sup> 2 Tropfen = 0,1 *R. 41a* + 20 cm<sup>3</sup> destilliertes Wasser = 0,1 mg/l Zn.

in gewerblichen Abwässern hat u. a. *Gad* [Ia] ein Verfahren ausgearbeitet, das im Laboratorium auszuführen ist.

8) Angabe der Ergebnisse. Es werden auf Zehntel Milligramm abgerundete Zahlen je Liter angegeben.

Beispiel. Zink (Zn): 1,2 mg/l.

### 18d. Chrom.

Chrom kommt besonders in Abwässern von Färbereien, Gerbereien (Chromgerbereien), Lederfabriken usw. in Form von Chromsalzen oder als Chromat vor. Eine Bestimmung ist wegen der Schädigungen, die Chrom infolge seiner Giftigkeit hervorbringen kann, notwendig.

Namentlich bei Niederdruckheizungsanlagen hat sich der Zusatz von Chromat als Korrosionsschutz bewährt. Eine Kontrollbestimmung des Chromates an Ort und Stelle ist erwünscht.

#### a) Nachweis.

Man geht im Laboratorium vom Abdampfrückstand aus und weist Chrom entweder spektralanalytisch nach oder chemisch in der Schmelze des Abdampfrückstandes mit Soda und Salpeter.

#### b) Bestimmung<sup>1</sup> des Chromates<sup>2</sup>.

Vorbehandlung. Färbende Stoffe, Chrom(III)verbindungen usw. können mit Aluminiumsulfat ausgeschieden werden.

Erforderlich. Reagensgläser 16/160 mm mit Ringmarke bei 10 cm<sup>3</sup>, Phosphorsäure *R. 6*, Diphenylkarbazidlösung *R. 110* in Tropfflasche, Chromtestlösung *R. 24a* in Tropfpipettenflasche und destilliertes Wasser.

Ausführung. Die Wasserprobe (10 cm<sup>3</sup>) oder nach Vorbehandlung das Filtrat wird mit 2 Tropfen *R. 6* angesäuert und 2 Tropfen *R. 110* zugegeben. In einem zweiten Reagensglas werden zu 10 cm<sup>3</sup> chromfreiem Wasser (evtl. dest.) nach Zugabe der gleichen Reagenzien tropfenweise *R. 24a* bis zur Farbgleichheit<sup>3</sup> zugefügt. (1 Tropfen = 0,05 cm<sup>3</sup> *R. 24a* + 10 cm<sup>3</sup> dest. Wasser = 0,05 mg/l Cr.)

Die Empfindlichkeitsgrenze liegt bei 0,05–1,0 mg/l, bei höherem Gehalt muß verdünnt werden.

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

Beispiel. Chrom (Cr): 0,2 mg/l.

Umrechnungszahlen:

$$\text{mg/l Cr} = \text{mg/l CrO}_3 \cdot 0,52,$$

$$\text{mg/l CrO}_3 = \text{mg/l Cr} \cdot 1,92.$$

### 18e. Silber.

Silber ist zur Zeit neben Chlor in der Wasserreinigungstechnik das am meisten eingebürgerte Entkeimungsmittel. In experimentellen Arbeiten haben u. a.

<sup>1</sup> Meist wird der Gesamtchromgehalt im Laboratorium maßanalytisch nach Reduktion, Fällung und Trocknung in der Schmelze festgestellt.

<sup>2</sup> Nach *Lapin, Hein* und *Sorin* [I].

<sup>3</sup> Die richtige Farbtönung stellt sich erst nach 5 Minuten ein. Zweckmäßig wird daher die Bestimmung nochmals unter Vergleichen mit Testlösung (bereitet aus *R. 24a*) wiederholt.

*Olszewski* [1<sup>1</sup>] sowie *Werner*<sup>1</sup> die Wirkung der Silbersalze und des Katagdynsilbers dargelegt.

Für die Entkeimung ist die gebräuchlichste Silberzugabe 25–200  $\gamma$  pro Liter<sup>2</sup> Wasser. Für die Untersuchung des behandelten Wassers auf seinen Silbergehalt ist meist eine Einengung nach Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure notwendig. Der Nachweis erfolgt mit p-Dimethylamidobenzylidenrhodanin nach *Feigl* und die Bestimmung nach *Jendrossik* und *Papp* [I] in Abänderung nach *Olszewski* [I g].

### 18f. Kupfer.

Kupfer ist in natürlichen Wässern (z. B. gelegentlich in Moorwässern) höchstens in Spuren vorhanden. Da es nicht nur zur Algenbekämpfung, sondern auch zur Entkeimung ebenso wie Silber verwendet wird, kann es allein oder neben Silber im Wasser enthalten sein. Auch bei der Verwendung von kupfernen Rohren (häufig als Abzweig von eisernen Rohren) kann Kupfer neben Eisen im Wasser gelöst auftreten. In manchen gewerblichen Abwässern, z. B. in den Abwässern von Kupferhütten, Beizereien, Galvanisieranstalten, Messingziehereien, Verkupferungsanstalten usw. findet es sich in verhältnismäßig größeren Mengen.

#### Nachweis und Bestimmung.

**Kolorimetrisches Verfahren mit Pyridin und Rhodan nach *Spaku*.** Die Blaufärbung von Kupfersalzen auf Zusatz von Ammoniak ist nicht empfindlich genug (die Grenze des deutlichen Nachweises liegt bei etwa 5 mg/l Cu). Etwas weiter herunter kommt man bei Verwendung von Pyridin (20 Tropfen je 10 cm<sup>3</sup>) an Stelle von Ammoniak (bis 0,5 mg/l Cu). Auch die Reaktion mit Kalium-eisen(II)zyanid (braunroter Niederschlag bzw. Färbung) besitzt etwa dieselbe Empfindlichkeitsgrenze. Die Reaktion tritt auch nur innerhalb gewisser  $\eta_{II}$ -Grenzen in der Nähe des Neutralpunktes ein, und die geringsten Mengen von Eisen wirken äußerst störend. Viel weiter herunter kommt man mit der Reaktion von *Spaku* [vgl. *Analyst* 49, 275 (1924)], die auf der Bildung des in Chloroform löslichen, intensiv grün gefärbten Kupfer-Pyridin-Rhodanid-Komplexes beruht (noch 0,02 mg/l Cu ohne Einengung des Wassers deutlich nachweisbar).

Die meisten farblosen Salze, insbesondere die natürlichen Bestandteile des Wassers, stören die Reaktion nicht. Selbst Blei-, Mangan- und Quecksilbersalze üben keinen schädlichen Einfluß aus. Auch Zyanide beeinträchtigen die Reaktion kaum, lassen sich überdies durch Kochen der mit Salzsäure angesäuerten Probe leicht entfernen. Von den gefärbten Salzen stört hauptsächlich *Nickel* durch Violettfärbung, aber erst bei größeren Mengen (von 50 mg/l an). *Kobalt* stört schon bei etwas geringeren Mengen. Am störendsten wirkt *Eisen*. Es gibt mit dem Rhodanid zunächst die bekannte Rotfärbung, die aber durch das Pyridin unter Gelbfärbung langsam zersetzt wird. Dann wird die Flüssigkeit langsam farblos, und es scheidet sich das Eisen als Hydroxyd ab. Beim Eisen stört also nur die Niederschlagsbildung, die bereits von 2 mg/l Fe ab die Reaktion undeutlich macht.

Erforderlich. Zwei 75-cm<sup>3</sup>-Glasstopfenflaschen mit Marke bei 50, in Tropfflaschen: 40proz. Ammoniumrhodanidlösung *R. 104*, Pyridin, Chloroform und Kupfersulfatvergleichslösung *R. 29* [Tropfpipettenflasche (20 Tropfen = 1 cm<sup>3</sup>)].

<sup>1</sup> Dissertation Dresden 1933.

<sup>2</sup> 1  $\gamma$  = 1/1000 mg.

**Ausführung.** Am empfindlichsten wird nach *Czensny* [Ic] die Reaktion, wenn man folgende Verhältnisse der Reagenzien innehält: Auf 50 cm<sup>3</sup> Wasser kommen 15 Tropfen *R. 104*, 20 Tropfen Pyridin und 20 Tropfen Chloroform.

Als Vergleichslösung dient destilliertes Wasser (auf Abwesenheit von Kupfer prüfen, evtl. aus Glasgefäßen nochmals destillieren!), welches denselben Zusatz an Reagenzien bekommt, setzt hierzu so lange tropfenweise *R. 29* zu, bis nach erneutem Durchschütteln und Absetzenlassen beide Chloroformfärbungen übereinstimmen. Aus dem Verbrauch an Kupferlösung berechnet sich dann der Cu-Gehalt im Liter der untersuchten Probe. (2 Tropfen = 0,1 cm<sup>3</sup> *R. 29* + 50 cm<sup>3</sup> dest. Wasser = 0,04 mg/ Cu.)

**Kupfernachweisapparat.** Um nach dem Verfahren von *Spaku* aus 500 cm<sup>3</sup> Wasser durch Ausschüttlung Kupfer bestimmen zu können, hat *Kroke* [Ib] einen Transportkasten zusammengestellt mit Vergleichsampullen.

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

Beispiel. Kupfer (Cu): 0,1 mg/l.

Umrechnungszahlen. mg/l Cu'' (Kupriion) = Millival/l Cu'' × 31,785 = mg/l CuO × 0,799.

### 18g. Blei.

Über Entstehung und Beurteilung eines Bleigehaltes im Wasser und über den Angriff auf Blei s. S. 159.

Das Bleilösungsvermögen ist am zweckmäßigsten experimentell zu bestimmen (siehe Bestimmung des Bleilösungsvermögens).

Da sich Blei leicht an den Gefäßwänden abscheidet, ist die Probeflasche, deren Inhalt auf Blei untersucht werden soll, bei der Füllung anzusäuern. Bei eingesandten, nicht angesäuerten Wasserproben ist es notwendig, das Wasser zuvor mit Essigsäure anzusäuern, da sonst zu wenig Blei gefunden wird.

Wenn Schwermetalle wie Blei, Kupfer und Zink in Trinkwässern vorkommen, so rühren sie meist von dem Angriff des Wassers auf die Leitungsrohre her. Es wird daher selten der Fall sein, daß sie gleichzeitig alle drei zusammen vorhanden sind.

#### a) Nachweis.

Sind keine anderen Metalle als Eisen und Mangan im Wasser enthalten, kann Essigsäure zum Ansäuern benutzt werden. Gibt man nun Natriumsulfid hinzu, so ist die bei einem Wasser, welches 0,5 mg/l Blei enthält, eintretende bräunliche Färbung bei Anwendung von 100 cm<sup>3</sup> Wasser schon ziemlich kräftig. Bei einiger Übung läßt sich in dieser Weise noch ein Bleigehalt von 0,3 mg je Liter nachweisen.

#### b) Bestimmung.

Störend wirken gefärbte organische Stoffe, die durch Eindampfen mit Salpetersäure im Laboratorium zerstört werden können.

*Bruns* und *Tänzler* [I] haben das Verfahren nach *L. W. Winkler* in essigsaurer und alkalischer Lösung geprüft und bei letzterer Bestimmungsart einen

doppelt so tiefen Farbton erhalten, der auch bei geringen Bleimengen bis 0,08 mg/l deutlich zu erkennen ist. Bei noch kleineren Bleigehalten sind größere Wassermengen unter Zusatz von etwas verdünnter Salpetersäure im Laboratorium auf dem Wasserbad zur Trockne einzudampfen und der Rückstand mit destilliertem Wasser aufzunehmen.

Man beseitigt den störenden Einfluß des Eisens durch Zusatz 50proz. Seignettesalzlösung. Aluminium und Zink werden durch starke Natronlauge in lösliches Aluminat bzw. Zinkat umgewandelt. Kupfer wird mit einigen Tropfen Kaliumzyanidlösung in eine nicht mehr reagierende komplexe Verbindung überführt.

Erforderlich. 75-cm<sup>3</sup>-Flaschen mit Ringmarke bei 50, ein kleiner Meßzylinder, 50proz. Seignettesalzlösung *R. 59*, Natriumhydroxydtabletten Merck *R. 10b*, 10proz. Kaliumzyanidlösung *R. 77* (nicht zu alt) in Tropfflasche sowie Natriumsulfidlösung *R. 105* in Tropfflasche, Bleitestlösung *R. 22* in Tropfpipettenflasche (20 Tropfen = 1 cm<sup>3</sup>), destilliertes Wasser.

**Ausführung.** Zu 50 cm<sup>3</sup> des, wie oben angegeben, bei der Entnahme vorher angesäuerten Wassers gibt man nacheinander 3 cm<sup>3</sup> *R. 59* mit Meßzylinder, 5 Tabletten *R. 10b*, die vorher im Reagensglas in etwas destilliertem Wasser gelöst werden, und 2 Tropfen *R. 77* zu. Nach jedem Zusatz wird gut umgeschüttelt. Dann gibt man 2 Tropfen *R. 105* zu und mischt durch Umschwenken. Nach 1–2 Minuten kann die bei einem Bleigehalt auftretende bräunliche Färbung mit bleifreiem Wasser<sup>1</sup>, dem die gleichen Reagenzien zugesetzt sind und zu dem tropfenweise *R. 22* zugegeben wird, bis Farbgleichheit entsteht, verglichen werden. (1 Tropfen = 0,05 cm<sup>3</sup> *R. 22* + 50 cm<sup>3</sup> dest. Wasser = 0,1 mg/l Pb.)

Aus den benötigten Tropfen (von bekannter Größe) wird der Bleigehalt in 50 cm<sup>3</sup> und daraus in einem Liter Untersuchungswasser berechnet.

**Angabe der Ergebnisse.** Es werden auf Zehntel Milligramm abgerundete Zahlen angegeben.

Beispiel. Blei (Pb): 0,2 mg/l.

Umrechnungszahlen:

mg/l Pb<sup>++</sup> Bleiion) =  $mval/1 \text{ Pb}^{++} \cdot 103,605 = \text{mg/l PbO} \cdot 0,928$

mg/l PbO (Bleioxyd) =  $\text{mg/l Pb}^{++} \cdot 1,075$ .

### c) Prüfung eines Wassers auf Bleilösungsvermögen.

Bleiepidemien, wie 1930 in Leipzig, werden zu vermeiden sein, wenn man den Bleigehalt des Wassers durch regelmäßige Untersuchungen von dem in Bleileitungen, besonders in neu gelegten, über Nacht stagnierendem Wasser feststellt. Außerdem ist das Bleilösungsvermögen des Leitungswassers durch Laboratoriumsversuche an neuen Bleirohren dauernd zu überwachen.

Hat man das Wasser einer zentralen Wasserversorgung zu prüfen, so läßt man ein neues Bleirohr von mindestens 3 m Länge und 20 mm lichte Weite, das an den beiden Enden Absperrhähne hat, anschließen. In der Nähe des einen Absperrhahns wird ein Abflußhahn angebracht. Man läßt das Wasser zunächst einige Stunden durchströmen, schließt dann die beiden Absperrhähne und läßt das Wasser 12 Stunden im Rohr stehen. Darauf öffnet man den Absperrhahn (bei dem kein Abflußhahn angebracht ist), läßt 100 cm<sup>3</sup> Wasser

<sup>1</sup> Wenn irgend angängig, bleifreies Wasser derselben Herkunft wie die zu untersuchende Probe oder destilliertes Wasser.

durch den Hahn (am anderen Ende des Rohres) ablaufen, entnimmt dann in einer Flasche 250 cm<sup>3</sup> Wasser und säuert mit 5–10 Tropfen Essigsäure an.

Viele Wässer bilden bald eine Schutzschicht, die die Bleilöslichkeit erheblich verringert. Man läßt daher das Wasser ständig durch das Versuchsrohr durchlaufen, läßt das Wasser von Zeit zu Zeit 12 Stunden im Rohr stehen und bestimmt den Bleigehalt. Nach einiger Zeit zerschneidet man das Rohr und sieht nach, ob es angegriffen ist oder ob sich ein Schutzbelag gebildet hat.

Bei Wässern, die mit einer Handpumpe gefördert werden, kann man nur den Angriff des Wassers auf blankes Bleirohr wie folgt feststellen:

Man stellt in einen mit schräg abgeschnittenem Glasstopfen verschließbaren Standzylinder von ungefähr 1 Liter Inhalt ein der Höhe des Zylinders entsprechendes Stück eines halbierten, etwa 1–2 cm starken Bleirohres ein, nachdem seine Oberfläche mit stark verdünnter Salpetersäure gereinigt, in destilliertem Wasser sorgfältig längere Zeit abgewaschen und darauf mit einem sauberen Tuch abgetrocknet und blank poliert worden ist. Dann wird das zu untersuchende Wasser in den Zylinder längere Zeit unter Vermeidung des Eintritts von Luft eingeleitet (bis sich der Inhalt des Zylinders mehrere Male erneuert hat). Der Zylinder wird dann mit dem Glasstopfen so geschlossen, daß keine Luft zwischen dem Stopfen und dem Wasser mit eingeschlossen wird. Nach frühestens 12 Stunden wird der Zylinder geöffnet, das mit einer reinen Pinzette gefaßte Bleirohr mehrere Male durch das Wasser auf- und niedergezogen, um etwa anhaftende ungelöste Bleisalze von dem Bleirohr abzuschütteln, und das — unfiltrierte — Wasser nach den oben geschilderten Methoden auf seinen Bleigehalt untersucht.

Soll in einem bereits fertig installierten Hause das Wasser auf Blei untersucht werden, so sperrt man die Leitung von abends 7 Uhr bis zum anderen Morgen 7 Uhr unter Plombierung ab. Es wird das zuerst abfließende Wasser in einer Menge von 1 Liter zweckmäßig in vier 250-cm<sup>3</sup>-Flaschen abgefüllt. Zu jeder Flasche gibt man 5–10 Tropfen Essigsäure. Nach mindestens 2 Minuten langem Abfließen des Wassers (bei vollständig geöffnetem Hahn) wird gegebenenfalls eine zweite Probeserie, die ebenso behandelt wird, entnommen.

Es kann auch in einigen Fällen zweckmäßig sein, Wasser zu untersuchen, das längere Zeit in der Hausleitung gestanden hat (bei Schulgebäuden am Ende der Schulferien). Bei Werkshallen mit besonders langer Zuleitung ist zwischen der ersten und den weiteren Proben ein etwas längeres Abfließen erforderlich.

## 19. Radioaktivität.

Neuere Untersuchungen haben ergeben, daß fast alle Grund- und Quellwässer mehr oder weniger radioaktiv sind. So berichtet *Hannemann* [1b] über die Untersuchung eines Wassergewinnungsgebietes durch Radioaktivitätsmessung und *Link* [1] über die Bedeutung der Zerfallserscheinungen radioaktiver Stoffe<sup>1</sup> für die Wasserwirtschaft.

Die Radioaktivität eines Wassers wird im wesentlichen durch den Gehalt an gasförmigen Emanationen (meistens des Radiums [Radon], mitunter des Thoriums [Thoron], selten des Aktiniums [Aktinon]) 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.

<sup>1</sup> Durch Messung der vom Untergrund ausgehenden harten  $\gamma$ -Strahlen mit dem Zählrohrgerät von Dr. *W. Lutz*, Stuttgart, und dem  $\gamma$ -Strahlenmeßgerät von *F. Futterknecht*, Stuttgart.

a) Probeentnahme. Es sind die gleichen Vorsichtsmaßnahmen wie für die Bestimmung des Sauerstoffs (S. 61), der Kohlensäure (S. 57) und der sonstigen Gase zu beobachten.

b) Bestimmung. Die Bestimmung der Radioaktivität kommt für gewöhnlich bei Trink- und Wirtschaftswässern 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  $\alpha$ -Strahlen (Heliumatome) aussenden. Durch diese Strahlen werden die in der Umgebung befindlichen 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 eine Elektroskop nachgewiesen, dessen Metallblättchen oder Quarzfäden bei zugeführter elektrischer Ladung (z. B. durch ein Trockenelement) auseinanderspreizen, 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*<sup>1</sup>, *H. Mache* und *St. Meyer*<sup>2</sup>, *H. W. Schmidt*<sup>3</sup>, *H. Greinacher*, *Th. Wulf*, *A. Becker*<sup>4</sup>.

Für die Beurteilung, welche der genannten Emanationen vorliegt, ist die Kenntnis ihrer Halbwertszeit wichtig, d. h. der Zeit, bis das im Zerfall begriffene Element zur Hälfte in das nächste übergegangen ist; sie beträgt für Radon 3,82 Tage, für Thoron<sup>5</sup> 54,5, für Aktinon 392 Sekunden.

Beträgt die Aktivität der sofort untersuchten Probe  $a$  Mache-Einheiten (s. unten) und die nach  $t$  Tagen  $b$ , so ist die Halbwertszeit:

$$T = \frac{0,30103 \cdot t}{\log a - \log b}$$

(Stunden sind in Tagesdezimalteilen anzugeben [1 Stunde = 0,04 Tag].)

Ist die ermittelte Halbwertszeit (innerhalb der Fehlergrenzen) gleich der des Radons (3,82 Tage), so ist in dem Wasser das Radon als selbständiger Bestandteil zugegen.

Ist der Wert aber höher, so enthält das Wasser auch Radium-Restaktivität (gelöste radioaktive Salze des Radiums, Thoriums und Aktinums), die durch ihren weiteren Zerfall Emanationen liefern.

Angabe der Ergebnisse. Eine Mache-Einheit (ME.) = 0,001 elektrostatische Einheit für 1 Liter Wasser. Ein Wasser hat somit eine Mache-Einheit, wenn die in 1 Liter vorhandene Emanation in einem Meßapparat unter Aus-

<sup>1</sup> Fontaktoskop Fa. Günther u. Tegetmeyer, Braunschweig. Die Genauigkeit wird für manche Zwecke genügen. Die Emanation wird durch Ausschütteln des Wassers direkt in der Zerstreuungskammer (der „Meßkanne“) der Messung zugeführt.

<sup>2</sup> Fontaktometer. Ein „verbessertes Fontaktoskop“, das vom Diffusionsfehler frei ist.

<sup>3</sup> Elektrometer Fa. Spindler u. Hoyer, Göttingen. Die Ausschüttelung des Wassers wird nicht in der Ionisierungskammer vorgenommen. Die Ablesung erfolgt mit Mikroskop.

<sup>4</sup> Emanometer. Zum Transport an den Quellenort weniger geeignet.

<sup>5</sup> Beim raschen Arbeiten gelingt im Apparat *Schmidt* der Nachweis.

nutzung ihrer  $\alpha$ -Strahlung einen Sättigungsstrom von  $1 \cdot 10^{-3}$  elektrostatischer Einheiten unterhält.

1 Curie = Menge Radon, die mit 1 g Radium im Gleichgewicht steht. Es werden aber zweckmäßig kleinere Einheiten benutzt, z. B. ein Millimikrocurie oder ein Nanocurie ( $nC$ ) =  $10^{-9}$  Curie (1  $nC$  ist also die Emanationsmenge, die im radioaktiven Gleichgewicht mit  $1 \cdot 10^{-9}$  g Radium steht).

Dann ist eine Mache-Einheit = 0,364 Nanocurie ( $nC/l$ ) und 1 Nanocurie = 2,75 Mache-Einheiten.

Die Angabe in Eman (1 Mache-Einheit = 3,64 Eman) hat sich nicht allseitig durchgesetzt (1 Eman = 0,275 ME.).

## VI. Bakteriologische Untersuchung des Wassers.

### A. Allgemeines.

Die Feststellung der Bakterien, die in der Familie des Desmobakteriazeen (Chlamydobakteriazeen, höhere Fadenpilze) zusammengefaßt sind und zu denen der Pilz *Sphaerotilus* sowie Eisen- und Manganbakterien gehören, wird allgemein der biologischen Untersuchung (s. S. 128) vorbehalten.

Wie bereits angegeben, handelt es sich bei der bakteriologischen Untersuchung um die Ermittlung der Spaltpilze, die als feinste suspendierte Teilchen im Wasser enthalten sind. Der Querschnitt dieser Bakterien bleibt gewöhnlich unter  $1 \mu$  (=  $\frac{1}{1000}$  mm). Das Typhusbakterium hat z. B. eine Länge von 1–3,2  $\mu$  und eine Breite von 0,6–0,8  $\mu$ . Ein Milligramm frischer (von einer Agar-Schräggkultur abgenommener) Bakterienmasse enthält etwa 100 Millionen bis zu einer Milliarde Bakterienzellen. Das spezifische Gewicht beträgt durchschnittlich 1,05.

Im Gegensatz zur biologischen Untersuchung hat sich nach *Spitta* [Ia] der naheliegende Gedanke, die im Wasser vorhandenen Bakterien unter dem Mikroskop auszuzählen, leider nur in beschränktem Maße wirklichlich lassen, ganz gleich, ob man die Bakterien im lebenden, also ungefärbten, oder im gefärbten, also abgestorbenen Zustand betrachtet. Es muß vielmehr der Umweg der Vermehrung der einzelnen Bakterien durch Kulturen eingeschlagen werden. Es muß dann abgewartet werden, bis durch fortwährende Teilungsvorgänge die Vermehrung eine so große geworden ist, daß die hierdurch hervorgerufenen Erscheinungen, z. B. Trübung des Mediums, Koloniebildung usw., schon für das unbewaffnete Auge oder bei schwacher Vergrößerung beobachtet werden können.

Nach ihrer Form kann man die Bakterien hauptsächlich einteilen in Coccaceen (Kugelbakterien), Spirillazeen (Schraubenbakterien) und Bacteriaceen (Stäbchenbakterien). Die letzteren zerfallen in die Gattungen: Bakterium ohne Sporenbildung und Bazillum mit Sporenbildung (widerstandsfähige Dauerform).

Nach ihrem Sauerstoffbedürfnis kann man die Bakterien einteilen in solche, die nur bei Luftzutritt wachsen (aërob), und solche, die besser ohne Luftzutritt gedeihen (anaërob). Daneben gibt es aber auch fakultative Anaërobier, die sowohl bei Luftzutritt als auch ohne Luft gedeihen. Zu diesen gehört das *Bacterium coli* (s. S. 124 u. 126).

Hinsichtlich ihrer Wirkung auf den menschlichen Organismus kann man die Bakterien einteilen in krankheitserregende (pathogene) und nicht krankheitserregende Bakterien (Saprophyten). Die Ermittlung der ersteren ist Aufgabe des hygienisch und bakteriologisch geschulten Mediziners. In der Wasserbakteriologie begnügt man sich meist mit der Feststellung der Keimzahl ohne

weitere Differenzierung der auf festen Nährböden gewachsenen Kolonien und auf die Feststellung des *Bacterium coli* als Indikator für Verunreinigungen.

Es besteht ein grundsätzlicher Unterschied zwischen chemischen und bakteriologischen Untersuchungsarbeiten darin, daß bei den letzteren stets steril gearbeitet werden muß. Durch das Hereinbringen fremder Bakterien können sonst Verunreinigungen eintreten, die das Untersuchungsergebnis illusorisch machen. Die Entkeimung aller vom Bakteriologen benutzten Geräte usw. hat ausschließlich auf thermischem Wege (also durch Hitze) zu erfolgen. Chemische Desinfektionsmittel, die höchstens nur unter umsichtiger und vorsichtiger Anwendung beim Arbeiten mit infektiösen Keimen in Betracht kommen, sind in der Wasserbakteriologie zu vermeiden.

## B. Die Probeentnahme.

An alle Gläser und Entnahmegefäße sind mattierte Schilder zu ätzen, auf die nach der Entnahme eine Bezeichnung geschrieben werden kann. Es sind möglichst Glasstopfenflaschen zu verwenden, die entweder ganz oder von denen mindestens der Flaschenhals mit Pergamentpapier umwickelt werden. Senkflaschen sind in Haltern und Büchsen aus Messing oder Kupfer zu befestigen (s. Abb. 4 S. 29).

Sämtliche Geräte sind zu sterilisieren, und zwar zweimal bei 130°.

Bei der Entnahme der 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.

Am einfachsten gestaltet sich die Probeentnahme an einer *Wasserleitung*.

Hier flammt man den Hahn mit einer kleinen Lötlampe oder mit einem in einer Pinzette festgehaltenen, mit Spiritus getränkten Wattebausch ab und läßt das Wasser zunächst in mäßigem Strom etwa 10 Minuten ablaufen.

Bei *Pumpbrunnen* ist ebenfalls ein 10 Minuten langes Abpumpen des Wassers notwendig (s. S. 18).

Das heraufgepumpte Wasser muß sorgfältig daran gehindert werden, in den Brunnen wieder zurückzuffießen (s. S. 18).

Soll eine Wasserprobe aus einer *Wasseransammlung* (*Behälter, See, Talsperre usw.*) freihändig entnommen werden, so muß man sich besonderer Entnahmevorrichtungen bedienen.

Bei dem Apparat von *Sclavo-Czaplewski*<sup>1</sup> wird die umgebogene Spitze eines evakuierten Gläschens durch ein Fallgewicht zertrümmert. Diese Abschlagvorrichtung ist allerdings außen nicht keimfrei. Um diesen Nachteil möglichst auszuschalten, verwendet man selbstfüllende Geräte, von denen der sog. *Taucher* nach *Kruse*<sup>1</sup> und der Entnahmeapparat (Abb. 4 S. 29) nach *Olszewski*<sup>1</sup> die bekanntesten sind.

## C. Transport.

Es wäre erwünscht, wenn man die im Wasser vorhandenen Bakterienmengen durch ein Mittel fixieren könnte, um zu verhindern, daß ein Absterben oder

<sup>1</sup> S. *Ohlmüller-Spitta* [II].

eine Vermehrung in der entnommenen Probe eintritt. In ganz beschränktem Maße ist dies mit Hilfe der Kälteeinwirkung möglich.

Ist es nicht angängig, die Untersuchung bereits an Ort und Stelle auszuführen oder einzuleiten, so muß der Versand der Wasserproben möglichst mit Eiskühlung erfolgen.

Nur bei baldiger Einbringung der Proben ins Laboratorium kann hiervon Abstand genommen werden.

Wenn es sich um gechlorte Wässer handelt, ist durch Zusatz eines Tropfens steriler Natriumthiosulfatlösung *R. 13b* eine weitere nachträgliche Einwirkung des Chlors zu verhindern.

Auch wenn an Ort und Stelle Kulturen angesetzt werden, so sind diese in Transportkästen unter Eiskühlung so rasch als möglich ins Laboratorium zu senden.

## D. Untersuchung an Ort und Stelle.

Es ist stets daran festzuhalten, daß die bakteriologische Untersuchung eines Wassers, mindestens soweit es sich um die Feststellung der Keimzahl handelt, an Ort und Stelle durch Ansetzen von Plattenkulturen eingeleitet werden soll.

Am zweckmäßigsten geschieht dies in einem geeigneten Raum in der Nachbarschaft.

Meist wird man sich zur Vornahme dieser Untersuchungen die notwendigen Geräte, Nährböden usw. nach seinem Geschmack zusammenstellen.

*Ohlmüller* und *Spitta* [II] schlagen eine Reihe von mitzunehmenden Vorrichtungen und Transportkästen vor.

### 1. Keimzahl.

Da man je nach dem verwendeten Nährboden, dem Wärmegrad, 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.

#### a) Gelatinekeimzahl.

Als Vorbild kann das nach Übereinkunft der beteiligten Stellen vom Reichsgesundheitsamt ausgearbeitete Verfahren zur Herstellung von Gelatineplatten dienen.

**Anlegen der Kulturen.** Erforderlich. Petrischalen von 9 cm Durchmesser mit mattiertem Schild auf der oberen Schale, Büchse mit sterilisierten Pipetten von 1 cm<sup>3</sup> mit Einteilung in 0,01 cm<sup>3</sup> und Röhrchen mit Nährgelatine N 1.

**Ausführung.** Für die Untersuchung von keimreichem Wasser

ist die Bereitung mehrerer Platten erforderlich, da es zahlreiche Keime gibt, die die Gelatine verflüssigen.

Von der in steriler Flasche entnommenen Wasserprobe gibt man je 1 cm<sup>3</sup>, unter Umständen auch 0,1 oder 0,01 cm<sup>3</sup> (letzteres nach Verdünnung mit sterilisiertem Wasser), in die Petrischalen. Dann wird der bei etwa 35° verflüssigte Inhalt eines Gelatineröhrchens<sup>1</sup> hinzugegeben und vorsichtig mit der Wasserprobe gemischt. Die Platten werden auf eine waagerechte Unterlage gestellt und evtl. unter Eiskühlung zum Erstarren gebracht.

**Weiterbearbeitung der Kulturen.** Die Platten werden unter Eiskühlung ins Laboratorium gesandt. Dort werden sie 48 Stunden bei 22° in Brutschränken bebrütet.

Die bei 22° zu haltende Probe kann unter Umständen bei Zimmertemperatur stehenbleiben. Bei dem Untersuchungsbefund ist dies aber anzugeben.

Nach der angegebenen Bebrütungszeit ist die Zahl der Keime mit Hilfe der Lupe<sup>2</sup> oder einer Zählplatte, z. B. in der Vorrichtung von *Brinkhaus*<sup>3</sup>, festzustellen.

#### b) Silikatkeimzahl.

Die Beschaffung von Gelatine und Fleischextrakt, die zur Bereitung des Nährbodens notwendig ist, sind z. Z. äußerst schwierig. Über die Verwendung von Ersatznährböden haben u. a. *Olszewski* und *Köhler* [Ib] mit Angabe einer Literaturübersicht berichtet.

Die größte Aussicht, sich durchzusetzen, hat der Kieselsäurenährboden. Besonders *Hettche* und *Münch* [I] haben eingehende Wasseruntersuchungen durchgeführt. Für die nach ihrem Verfahren hergestellten Nährböden und für die damit ermittelten Zahlen haben sie die Abkürzung „Kiebo“<sup>4</sup> vorgeschlagen. *Olszewski* und *Köhler* [I b u. c] wenden die vorherige Dialyse des Wasserglases an und schlagen für die nach diesem Verfahren hergestellten Nährböden die Bezeichnung „Silikatnährböden“ vor.

Die Silikatnährböden haben einige Vorzüge vor den Gelatinenährböden. Das Ansetzen der Platten an Ort und Stelle ist einfach. Die Gelatine verflüssigenden Keime sind ohne Einwirkung. Auch kann dieser Nährboden nicht nur einer Bebrütung von 22°, sondern auch einer von 37°) sonst üblich Agar) ausgesetzt werden. Die Keimzahlen sind meist höher als die auf Agar- und oft etwas niedriger als die auf Gelatinenährböden ermittelten.

*Olszewski* und *Rathgeber* [I] geben eine ausführliche Vorschrift. Sie ist bei Trinkwasser nur orientierend anzuwenden, wenn es sich um einen beschränkten Verbraucherkreis handelt. Eine spätere Bestimmung mit dem Gelatine-nährboden ist notwendig. Besonders kann das Verfahren für orientierende Untersuchungen des Abklingens einer Verschmutzung in Flüssen und Seen angewendet werden.

Nach *Hettche* und *Münch* [I] wird Bierfilzpappe<sup>4</sup> von 2 mm Dicke so zugeschnitten, daß sie unter Abschragung der Ecken in dem Deckel der Petrischale festhaftet. Die Bierfilzpappe wird dann im Trockenschrank 1 Stunde

<sup>1</sup> Zur Verflüssigung nimmt man ein transportables mit Spiritus zu heizendes Blechgefäß mit.

<sup>2</sup> Sechsfach vergrößernd.

<sup>3</sup> Sybri-Apparate-Vertrieb, Fa. Feddeler, Essen.

<sup>4</sup> Fa. F. Herb, München.

auf 100° erhitzt. Ein Vorrat an sterilisierten Filzen wird in einem Exsikkator aufbewahrt. Nach dem Gebrauch können die Filze 20 Minuten bei 100° nachgetrocknet und ungefähr 2–3mal wieder benutzt werden.

Bei der Arbeit im Laboratorium wird der Filz erst nach dem Erstarren des Nährbodens eingelegt und die Platte umgekehrt. Beim Arbeiten an Ort und Stelle ist es aber doch als praktischer zu erachten, wenn schon Schalen mit eingelegtem Filz mitgenommen und verwendet werden.

**Ansetzen der Kulturen.** Erforderlich. 2 Petrischalen von 9 cm Durchmesser mit mattiertem Schild auf der oberen Schale (zur Kennzeichnung der Probe) und mit eingelegtem Filz, Büchse mit sterilisierten Pipetten<sup>1</sup> zu 1 cm<sup>3</sup>, Fläschchen mit Wasserglasdialysat N 2 und Fläschchen mit Nährlösung N 8.

**Ausführung.** Von der in steriler Flasche entnommenen Wasserprobe gibt man je 1 cm<sup>3</sup> in zwei Petrischalen (bei voraussichtlicher hoher Keimzahl, ungefähr über 500, wird entsprechend weniger genommen). Dann werden 2 cm<sup>3</sup> N 8 in die Flasche mit N 2 gegeben, umgeschüttelt und das Gemisch in eine Petrischale gegossen und vorsichtig mit der Wasserprobe gemischt.

Mit der zweiten Platte wird in gleicher Weise verfahren. Die Platten werden auf eine waagerechte Unterlage gestellt, dann läßt man den Inhalt langsam erstarren. Meist werden 5–10 Minuten bei ganz frischem Dialysat etwas mehr dazu benötigt. Nach dem Erstarren wird die Schale umgekehrt, so daß der Deckel mit der Filzpappe nach unten kommt. Das austretende Quetschwasser fließt dann in den präparierten Filz.

**Weiterbearbeitung der Kulturen.** Sie erfolgt wie bei Gelatineplatten angegeben, nur wird noch eine zweite Platte 24 Stunden bei 37° bebrütet.

Dauert der Transport einige Tage oder ist das Ansetzen von sehr vielen Platten notwendig, so ist es zweckmäßig, einen transportablen Brutschrank zur Bebrütung bei 37° (unter Umständen mit einer Vorrichtung der Heizung mit einer Petroleumlampe) mitzunehmen.

## 2. *Bacterium coli*.

Die wissenschaftliche Abgrenzung des echten, d. h. wirklich den Fäkalien entstammenden *Bacterium coli* gegen die koliähnlichen Keime macht nach Spitta [Ia] gewisse Schwierigkeiten, die man versucht hat, durch verschiedene Reaktionen und Kulturverfahren zu überwinden. U. a. haben *Olzowski* und *Köhler* [Ia u. b] sich bemüht, einen Beitrag zu dieser Frage zu liefern.

### a) Kolizahl.

Die Feststellung kann auf 3 Nährböden erfolgen:

1. Auf Endoagar. Meist wird die Kolizahl durch Verdunstung von 1 bis 10 cm<sup>3</sup> Wasser auf Endoagarplatten im Laboratorium durchgeführt.

2. Auf Milchzucker-Fuchsin-Gelatine. Für die Verarbeitung der Wasserproben an Ort und Stelle hat *Bürger* [II] eine Milchzucker-Fuchsin-Gelatine angegeben. Dies Verfahren bereitet aber Schwierigkeiten bei Vorhandensein vieler Gelatine verflüssigender Keime.

<sup>1</sup> Mit Einteilung in 0,01 cm<sup>3</sup>.

**3. Auf Gassner-Silikat.** Einfacher ist die Verwendung von Silikatnährböden, N 9, die entsprechend der für Agar vorgesehenen Gassnerschen Vorschrift bereitet wird.

Die Vorbereitung der Kulturschalen ist die gleiche wie bei Silikatkeimzahl (s. S. 123) angegeben.

**Ansetzen der Kulturen.** Für kleine Wassermengen bis zu 2 cm<sup>3</sup>. Erforderlich: 1 Petrischale von 9 cm Durchmesser mit mattiertem Schild auf der oberen Schale und eingelegtem Filz, Büchse mit sterilen Pipetten von 2 cm<sup>3</sup>, Fläschchen mit 10 cm<sup>3</sup> Wasserglasdialysat N 2 und Fläschchen mit 10 cm<sup>3</sup> Nährlösung für Gassner-Silikat zu N 9.

**Ausführung.** 2 cm<sup>3</sup> Wasser werden (wie bei der Keimzahlfeststellung) in die Petrischale gegeben. Zu 10 cm<sup>3</sup> N 2 werden 2 cm<sup>3</sup> N 9 zugefügt, umgeschüttelt und in die Platte gegossen. Nach vorsichtigem Mischen erstarrt die Platte ungefähr in der gleichen Zeit wie für die Keimzahl angegeben.

Für größere Wassermengen (20 cm<sup>3</sup>). Der Vorteil des Silikatnährbodens liegt darin, daß man ohne Abblasen Wasser dem Nährboden einverleiben kann. Eine gute Durchmischung ist aber zweckmäßig, daher wird am besten wie folgt verfahren:

Erforderlich. 2 Petrischalen von 15 cm Durchmesser mit mattiertem Schild auf der oberen Schale und eingelegtem Filz, Büchse mit sterilen Pipetten zu 10 cm<sup>3</sup>, 50-cm<sup>3</sup>-Flaschen mit 10 cm<sup>3</sup> Wasserglasdialysat N 2, sowie Fläschchen mit 6 cm<sup>3</sup> Nährlösung für Gassner-Silikat N 9.

**Ausführung.** In eine Flasche mit 30 cm<sup>3</sup> N 2 wird 6 cm<sup>3</sup> N 9 gegeben, umgeschwenkt und dann 10 cm<sup>3</sup> des zu untersuchenden Wassers hinzugefügt, gemischt und in die eine Petrischale gegossen. Die zweite Petrischale wird genau so beschickt. Die Erstarrungszeit ist naturgemäß etwas länger. Meist dauert sie 15–30 Minuten.

**Weiterbearbeitung der Kulturen.** Die Bebrütung erfolgt 24 Stunden bei 37°. Nach dieser Zeit sind die blaugewachsenen Keime zu zählen. Eine Abbildung einer Kulturplatte mit blauen (und mit blauem Hof umgebenen) Keimen findet sich im *Ohlmüller-Spitta* [II] auf Tafel 7. Die Summe dieser Keime ist die Kolizahl.

**Anfertigung von Ausstrichen.** Ist die Bebrütung mit Hilfe eines mitgenommenen Brutschrankes erfolgt, so kann es in Zweifelsfällen zweckmäßig sein, von den auf Gassner-Nährboden gewachsenen coliverdächtigen Kolonien eine mit Hilfe einer ausgeglühten Platinöse herausgenommene Kolonie in wenig sterilem Wasser zu verteilen und dann auf mitgenommenen fertigen Endosilikatplatten N 10 auszustreichen.

### b) Indoltiter.

Bereits *Neisser* [I] empfahl eine einfache Probe, die in dem Nachweis bestand, ob in einer tryptophanhaltigen Nährlösung nach Zusatz von 1–3 cm<sup>3</sup> des zu untersuchenden Wassers bei 35–40° indolbildende Bakterien wachsen oder nicht. Die Feststellung des Indoltiters, d. h. die geringste Wassermenge, in der noch Indol gebildet wird, läßt sich nach Vereinfachung der Nährlösung sehr gut zur Ergänzung der Kolizahlbestimmung und in Verbindung mit der Kolititerfeststellung (s. S. 127) verwenden.

**Ansetzen der Kulturen.** Wenn nichts über die voraussichtliche bakteriologische Beschaffenheit des Wassers bekannt ist, wird zweckmäßig eine Reihe Wasserproben angesetzt, und zwar 100 cm<sup>3</sup> (2 × 50), 25 cm<sup>3</sup>, 10 cm<sup>3</sup>, 1 cm<sup>3</sup>, 0,1 cm<sup>3</sup> und 0,01 cm<sup>3</sup>. Bei voraussichtlich nicht allzu schlechtem Wasser<sup>1</sup> genügen Proben von 100 bis 10 cm<sup>3</sup>, bei voraussichtlich ziemlich schlechtem Wasser<sup>2</sup> von 10 bis 0,01 cm<sup>3</sup>.

Erforderlich. 3 sterile Glasstopfenflaschen zu 50 cm<sup>3</sup> (*a*–*c*), die vorher mit 5 cm<sup>3</sup> Tryptophanbrühe N 11 beschickt wurden, sowie 4 sterile Glasstopfenflaschen zu 10 cm<sup>3</sup> (*d*–*g*) mit 1 cm<sup>3</sup> Tryptophanbrühe, Büchse mit sterilen Meßpipetten zu 25 cm<sup>3</sup> (mit Marke bei 10 cm<sup>3</sup>) und 1 cm<sup>3</sup> (mit Einteilung in 0,01 cm<sup>3</sup>) und eine Flasche mit sterilem Wasser.

**Ausführung.** Von der in steriler Flasche entnommenen Wasserprobe werden in Flaschen *a* und *b* 50 cm<sup>3</sup>, in Flaschen *c* 25 cm<sup>3</sup> + 25 cm<sup>3</sup> steriles Wasser, in Flasche *d* 10 cm<sup>3</sup>, in Flasche *e* 1 cm<sup>3</sup> + 10 cm<sup>3</sup> steriles Wasser und in Flasche *f* 0,1 cm<sup>3</sup> + 10 cm<sup>3</sup> steriles Wasser gegeben, der Stopfen aufgesetzt und der Inhalt gemischt. In Flasche *g* wird dann 1 cm<sup>3</sup> des Inhaltes von Flasche *f* + 10 cm<sup>3</sup> steriles Wasser gefüllt und gemischt.

**Weiterbearbeitung der Kulturen.** Die Proben werden entweder unter Eiskühlung in das Laboratorium und dort in den Brutschrank gebracht oder an Ort und Stelle in den Brutschrank gestellt. Die Flaschen bleiben 16–24 Stunden bei 37° stehen. Nach dieser Zeit wird zunächst festgestellt, in welchen Kulturen eine vollkommene Reduktion des Methylblaus, d. h. ein Verschwinden der grünen Färbung eingetreten ist. Besonders von diesen verdächtigen Kulturen, aber auch von den nichtentfärbten, werden dann 2,5 cm<sup>3</sup> in kleine Reagensgläser (am besten mit Ringmarke bei 2,5 cm<sup>3</sup>) gegeben. Vorsichtig werden dann auf die Flüssigkeit 10 Tropfen Indolreagenz *R. 107* geschichtet. Ist Indol gebildet worden, so nimmt nach mehrmaligen leichten Schwenken (nicht schütteln) das obenschwimmende Reagenz eine rosarote bis kirschrote Färbung an.

### c) Feststellung der Milchzuckervergärer<sup>3</sup> und des Kolititers<sup>4</sup>.

#### α) Durch Silikatschüttelkultur.

**Ansetzen der Kulturen.** Erforderlich. Sterile englumige Kulturröhrchen, Flaschen mit 10 cm<sup>3</sup> Wassergiasdialysat N 2 und Flasche mit 6 cm<sup>3</sup> Nährlösung (für Gassner-Silikat N 9), Büchse mit sterilen Pipetten zu 2 cm<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Besonders, wenn eine Gassner-Silikatplatte zur Ermittlung der Kolizahl in 10 cm<sup>3</sup> Wasser angesetzt worden ist.

<sup>2</sup> Zur Nachprüfung der angesetzten Gassner-Silikatplatte (zur Ermittlung der Kolizahl in 2 bzw. 1 cm<sup>3</sup> Wasser).

<sup>3</sup> Man kann die Milchzuckervergärer auch direkt im Wasser nachweisen durch Anlage von Kulturen (gleichzeitig mit denen zur Ermittlung des Indolititers) entsprechend der Vorschrift zur Feststellung des Indolititers bei 45°, aber mit Milchzuckerbrühe N 13 und Bebrütung bei 37° (Säuerung und Gasbildung nach 24 Stunden).

<sup>4</sup> Sind die Schüttelkulturen (s. unter *a*) und die Ausstriche (s. unter *β*)

**Ausführung.** Von den drei geringsten Wassermengen, in denen Indol nachgewiesen wurde, werden 3 Tropfen in ein steriles Kulturröhrchen mit Hilfe einer Pipette gebracht. Außerdem wird von der größten Wassermenge, in der keine Reaktion nachgewiesen wurde, ebenfalls 3 Tropfen zur Weiterverarbeitung in ein Kulturröhrchen übergeführt. Dann werden aus der Flasche mit *Gassner*-Nährlösung 2 cm<sup>3</sup> herauspipettiert und in die Flasche mit 10 cm<sup>3</sup> N 2 gegeben, umgeschüttelt und in die beschickten Kulturröhrchen gegossen. Nach kräftigem Umschütteln läßt man erstarren.

**Weiterbearbeitung der Kulturen.** Bebrütet wird 24 Stunden bei 37°. Milchzuckervergärer sind nach dieser Zeit an Säuerung und Gasbildung zu erkennen.

Durch die Säuerung tritt ein Umschlag der Farbe des Nährbodens von Grün auf ein tiefes Blau ein. Die Gasbildung macht sich durch Zerreißen des Nährbodens bemerkbar. Bei geringer Gasentwicklung sind nur Gasblasen im festen Nährboden zu erkennen.

β) *Durch Ausstriche auf Endosilikat oder Endoagar.*

Erforderlich. Kleine Petrischalen mit Endosilikat N 10, Halter mit Platinersatzdraht, der oben zu einer Öse gebogen ist, Spiritusflamme.

**Ausführung.** Zur Unterstützung des Ergebnisses der Silikatschüttelkultur ist es empfehlenswert, gleichzeitig von den gleichen Proben, von denen die Silikatschüttelkultur angefertigt wurde, mit Hilfe der ausgeglühten Platinersatzöse etwas Kulturflüssigkeit herauszunehmen und auf den fertigen Endoplaten N 10 auszustreichen.

**Weiterbearbeitung der Kulturen.** Kolibakterien bilden nach 24 Stunden bei 37° dunkelrote, bei schiefem Lichteinfall metallisch glänzende, im durchfallenden Licht undurchsichtige Kolonien (vgl. *Olmüller-Spitta* [II], Tafel 7).

d) **Feststellung des Colititers bei 45°.**

**Ansetzen der Kulturen (entsprechend der voraussichtlichen Beschaffenheit des Wassers<sup>1</sup>).** Erforderlich. 3 sterile *Eijkman*'sche Kulturgläser (s. Abb. 7) zu 50 cm<sup>3</sup> (a—c) und 4 sterile *Eijkman*'sche Kulturgläser zu 10 cm<sup>3</sup> (d—g), Flasche mit abgewandelter *Eijkman*'scher Nährlösung N 12, Büchsen mit sterilen Meßpipetten zu 25 cm<sup>3</sup> (mit Marke bei 10 cm<sup>3</sup>) und 1 cm<sup>3</sup> (mit Einteilung in 0,01 cm<sup>3</sup>), 1 Flasche mit sterilem Wasser und Spiritusflamme.

positiv zu bewerten und ist die Indolreaktion eingetreten, so kann meist das Ergebnis als Colititer bezeichnet werden. Positiver Indolnachweis und negativer Milchzuckervergärernachweis ist nicht als Colititer aufzufassen, dagegen negativer Indol- und positiver Milchzuckervergärernachweis als „zweifelhafter“ Colititer. Es sind dann weitere Identitätsbestimmungen: mikroskopisches Bild, Gram-Färbung, Überimpfungen, Gelatinestich, „bunte Reihe“ usw. vorzunehmen.

<sup>1</sup> Es ist ebenso wie beim Ansetzen des Indoltiters zu verfahren.



Abb. 7.  
Kolliprüfung im  
*Eijkman*'schen  
Kulturglas.  
(G = Gasbildung.)

**Ausführung.** In die Gläser *a* bis *c* werden 5 cm<sup>3</sup> und in die Gläser *d* bis *g* werden 1 cm<sup>3</sup> Nährlösung gegeben, außerdem in die Gläser *a* und *b* 50 cm<sup>3</sup> der Wasserprobe, die unter Eiskühlung in das Laboratorium gebracht worden ist, in Glas *c* 25 cm<sup>3</sup> + 25 cm<sup>3</sup> steriles Wasser, in Glas *d* 10 cm<sup>3</sup>, in Glas *e* 1 cm<sup>3</sup> + 10 cm<sup>3</sup> steriles Wasser, in Glas *f* 0,1 cm<sup>3</sup> + 10 cm<sup>3</sup> steriles Wasser gegeben, vorsichtig gemischt und durch schiefes Halten dafür gesorgt, daß der lange Schenkel des Gefäßes vollkommen gefüllt ist. Auf die Kugel des Gefäßes wird nach Abflammen ein Wattepfropfen gesetzt. In Glas *g* wird dann 1 cm<sup>3</sup> des Inhaltes von Glas *f* gegeben + 10 cm<sup>3</sup> steriles Wasser gemischt und dann ebenso verfahren.

**Weiterbearbeitung der Kulturen.** Die Kulturgläser werden 48 Stunden bei 45° gehalten. Nach 24 Stunden wird nachgeprüft, ob Säuerung (Farbumschlag von Grün in Blau) und Gasbildung eingetreten ist. Diese Proben werden aus dem Brutschrank genommen, von ihnen Schüttelkulturen und Ausstriche angefertigt und 24 Stunden bei 37° bebrütet (siehe unter *c*,  $\alpha$  u.  $\beta$ ). Die übrigen Gläser werden weiter bebrütet und nach 48 Stunden werden von sämtlichen Gläsern, in denen noch Gasbildung und Säuerung oder nur Säuerung eingetreten ist, wie oben Schüttelkulturen und Ausstriche angefertigt. Sind diese positiv ausgefallen, so kann meist der Befund als Kolititer angegeben werden, besonders wenn auch die Prüfung bei 37° (häufig einen weitergehenden Titer anzeigend) Kolibakterien ergeben hat.

#### e) Feststellung des Kolititers im gechlorten Wasser.

Von der bei der Entnahme mit einem Tropfen steriler  $\frac{1}{100}$ -n-Natriumthio-sulfatlösung *R. 13b* versetzten Probe werden, wie bei der Bestimmung des Kolititers bei 45° beschrieben, 4 × 50 cm<sup>3</sup> mit abgewandelter *Bijlman*'scher Nährlösung N 11 versetzt und 24 Stunden bei 37° bebrütet.

## VII. Biologische Untersuchung des Wassers.

Wie auf S. 129 angegeben, befaßt sich die biologische Untersuchung namentlich mit Suspensionen, soweit sie nicht für die bakteriologische Untersuchung in Betracht kommen (vgl. S. 120). Die Untersuchung erfolgt mit bloßem Auge, unter der Lupe oder mit dem Mikroskop und erstreckt sich namentlich auf pflanzliche und tierische Organismen. Daneben können aber auch die unbelebten Sink- und Schwebestoffe, z. B. Sandkörnchen, Tonteilchen, Kohlenstückchen, Eisenhydroxyd, Manganverbindungen, Papierfasern usw. unter Umständen für die biologische Untersuchung eines Wassers bedeutungsvoll sein [s. u. a. *Helfer* Ib].

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 (vgl. S. 162, 192, 197 und 206).

Neben der Untersuchung des Wassers kommt aber auch die Untersuchung des Schlammes, des Uferbestandes, überhaupt der

Pflanzenwelt im Umkreis der Wasseransammlung oder der Wassergewinnungsanlagen in Betracht (s. S. 131).

Die biologische 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, s. unter D) entnommener Proben, gelöst werden kann.

### A. Filtration.

Meist wird zum Sammeln von Organismen und Detritus aus Wasserläufen, Wasserleitungen, Badeanlagen usw. das zu untersuchende Wasser filtriert. Die Filtration erfolgt 1. mit Hilfe von

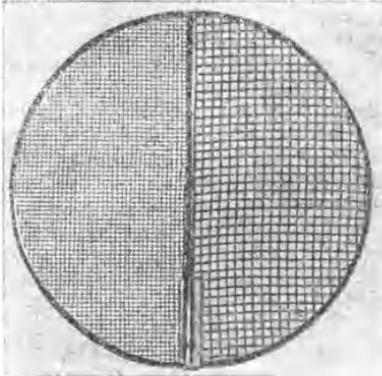


Abb. 8. Flockenfänger.



Abb. 9. Zapfhahnfilter.

Planktonnetzen, 2. Planktonsieben oder 3. mittelgroßen Filter. Hierdurch ist die Möglichkeit gegeben, große und abgemessene Wassermengen zu filtrieren.

**Zu 1.** Das Planktonnetz ist ein Seidenbeutel aus Müller-Gaze von etwa  $\frac{1}{15}$ – $\frac{1}{20}$  mm Maschenweite.

Bei der Untersuchung von Wasserleitungen oder Brunnen wird das Netz in einen mit Wasser gefüllten Eimer gehängt, der bei der Filtration überläuft. Hierdurch wird vermieden, daß die Organismen durch die Wucht des Wasserstrahles geschädigt werden (vgl. *He. Beger* [Ia]).

**Zu 2.** Kupfersiebe nach *Kolkwitz* mit Gewebe aus Phosphorbronze Nr. 260 sind auf Reisen etwas weniger handlich, aber bequem zu reinigen und zu sterilisieren.

Die Reinigung erfolgt durch Abwaschen mit etwas Natronlauge und Nachwaschen mit Wasser.

*Fickert* (Amt für Gewässerkunde, Dresden) hat eine handliche Apparatur, bestehend aus Schöpfgefäß, das an einen Spazierstock befestigt werden kann, Kupfersieb und Planktongläser zusammengestellt.

Algenfladen, Pilzflocken, Fasern usw. können bei Fluß- und Seeuntersuchungen nach *Kolkwitz* [Ie] mit dem Flockenfänger (s. Abb. 8) anschaulich ermittelt werden.

Der Flockenfänger besteht aus einer Drahtsiebscheibe von etwa 20 cm Durchmesser und 2—4 mm Maschenweite. Hierdurch wird eine Sortierung erzielt. Die Siebscheibe wird mittels Hülse an einem Stab befestigt.

**Zu 3. Filter.** a) Papier- und Membranfilter. Für Untersuchungen aus Wasserleitungen ist das Zapfhahnfilter nach *He. Beger* [Ia] zweckmäßig. Als Filterfläche dient Fließpapier (s. Abb. 9). Die Filterpapierscheibe wird sofort in ein Fläschchen mit etwas Wasser gelegt.

Im Planktonmembranfilter nach *Kolkwitz*, das mit künstlichen, sehr engporigen Membranen versehen ist, wird fast die unterste Grenze der anwendbaren Porengröße erreicht.

b) Sandfilter. Man kann auch feinen Sand mit geringem Porenvolumen bei geeigneter Versuchsanordnung verwenden. Eine Anhäufung von Organismen findet in den Sandfilteranlagen der Wasserwerke usw. statt. Es ist daher stets ratsam, eine Probe vor und nach der Filtration und besonders eine Probe des Rückspülwassers zu nehmen. Gerade bei sehr geringem Gehalt eines Wassers an Organismen erhält man so eine Anreicherung. Über gute Ergebnisse dieser Methode berichten u. a. *He. Beger* und *L. W. Haase* [I].

## B. Abmessung des Planktonrückstandes.

Der aus einer bestimmten Wassermenge, z. B. 10, 20, 50 oder 100 Liter Wasser, in den Netzen oder Sieben verbleibende Rückstand wird in graduierte Röhrchen (Planktongläser, die zum Abmessen kleiner Mengen eine konische Spitze haben) gegeben. Nach dem Absetzenlassen (gegebenenfalls nach dem Zentrifugieren) wird der Rückstand in cm<sup>3</sup> abgelesen.

Ist eine Durchmusterung des Rückstandes erst nach längerer Zeit möglich, so wird durch Zugabe von 1—2% Formalin der Rückstand konserviert. Es empfiehlt sich aber, die Durchmusterung möglichst am lebenden Material vorzunehmen.

## C. Durchmusterung des Planktonmaterials.

Der in Planktongläsern gemessene Rückstand wird zweckmäßig zunächst in eine Planktonkammer (s. Abb. 10) gegeben (die genau 1 cm<sup>3</sup> faßt), um hier einer allgemeine Durchmusterung mit einer Lupe unterzogen zu werden.

*Kolkwitz* hat ein kleines Taschengestell (Planktoskop) mit Lupe, Planktonkammer und Schattenwerfer zusammengestellt.

Bei der Untersuchung von Wasser aus Teichen usw. kann die Planktonkammer auch zur Entnahme der Probe dienen. Werden die Organismen ausgezählt, so kann die Angabe ihrer Zahl in 1 cm<sup>3</sup> Wasser erfolgen.

Falls erforderlich, können photographische Aufnahmen angefertigt werden.

Hieran schließt sich dann die eingehende mikroskopische Untersuchung<sup>1</sup>. Sehr praktisch ist das von *Kolkwitz* angegebene Reise-mikroskop<sup>2</sup>, das bequem an einem Tisch oder einer sonstigen Unterlage auf einem Boot oder Dampfer befestigt werden kann.

Die Erkennung und Bestimmung der Organismen verlangt einen geübten Blick und ein gutes Erinnerungsvermögen. Beides ist nur durch Übung zu erreichen.

Die Bestimmung nach Atlanten ist nicht immer möglich, da auch noch so gute Abbildungen niemals das wirkliche Aussehen der Organismen wiedergeben können. Man verabsäume daher nicht, praktische Kurse<sup>3</sup> zur Unterweisung in der biologischen Untersuchung durchzumachen.

Es wird auf die einschlägige Buchliteratur hingewiesen (s. S. 256—269).

Über die Beurteilung der biologischen Untersuchungsbefunde siehe S. 162—164.

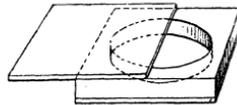
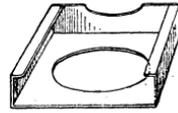


Abb. 10. Planktonkammer (mit Hülse).

## D. Sonderapparaturen.

### 1. Für die Untersuchung von Schlamm.

Neben den auf S. 129 angegebenen Apparaturen dient zur Entnahme von Grund- und Schlammproben die zusammenklappbare Dredsche, die am Boden langsam entlang gezogen werden kann, sowie der ganz aus Metall bestehende, sterilisierbare Bodengreifer nach *Ekman*.

Dieser gestattet, eine bestimmte Fläche aus dem Schlamm herauszuschneiden und in die Höhe zu heben.

Bodenproben können auch mit dem Profillot nach *Einar Naumann* [Ib] entnommen werden.

Praktisch und bequem für die Entnahme kleiner Mengen ist auch

<sup>1</sup> Über die Bedeutung der mikroskopischen Untersuchung für die biologische Wasseruntersuchung siehe die grundlegende Arbeit von *Liebmann* [Ic].

<sup>2</sup> Zu beziehen von der Fa. Otto Himmeler, Berlin.

<sup>3</sup> Z. B. bei der Reichsanstalt für Wasser- und Luftgüte, Berlin-Dahlem und bei der Biologischen Versuchsanstalt in München (u. a. Dozent Dr. *Liebmann*).

132 Vorkommen und Beurteilung der im Wasser gelösten Stoffe.

das Prüflot nach *Kolbe* [I], mit dem auch Tiefenmessungen ausgeführt werden können.

## 2. Für die Untersuchung von festsitzendem Material.

Zum Abkratzen von bewachsenen Pfählen, Bohlwerken usw. werden Pfahlkratzer benutzt. Sie können auch zur Entnahme von Organismen des natürlichen Ufers dienen.

## 3. Für die Untersuchung von Detritus.

Nach *Roy* [I] soll die Aufmerksamkeit, die bislang dem Plankton, dem Uferbesatz und dem Grund galt, auch dem Detritus und seiner Fauna gewidmet werden, wenn dieser vornehmlich aus Abwasserstoffen besteht.

## 4. Ansiedlungsmethode.

Nach *Einar Naumann* [Ib] ist es zweckmäßig, die Organismen auf Objektträgern sich ansiedeln zu lassen. Die Objektträger werden so gestellt, daß das zu untersuchende Wasser ständig langsam über sie wegfießt. *Kolkwitz* [Id] und *Beger* empfehlen den Einbau eines Prüfrohrs in ein Leitungsnetz. Hierdurch können Objektträger eingeschaltet werden, die man nach längerer Zeit herausnimmt, um den entstandenen Belag zu untersuchen.

Auch das im Laboratorium auszuführende Aktiv-Belebungsverfahren nach *Kolkwitz* [Ic] benutzt die Ansiedlung auf Objektträgern.

## 5. Für fischereiliche Belange (s. auch S. 184).

In der Reichsanstalt für Fischerei in Berlin-Friedrichshagen werden noch einige besondere Geräte zur biologischen Untersuchung benutzt. Es wird auf die ausführliche Darstellung von *Wundsch* [Ia]: „Die Arbeitsmethoden der Fischereibiologie“ verwiesen.

## E. Untersuchungskästen.

Die für eine botanische und zoologische Wasseruntersuchung nebst Sauerstoffprüfung notwendigen Geräte sind u. a. in dem Untersuchungskasten für Hydrobiologen von *Helfer* zusammengestellt.

## VIII. Vorkommen und Beurteilung der im Wasser gelösten oder suspendierten Stoffe entsprechend dem Verwendungszweck des Wassers.

Es wird auf die ausführlichen Darlegungen für die Beurteilung des Wassers und Abwassers im Handbuch von *Ohlmüller-Spitta-Olszewski* [II] und im Handbuch der Lebensmittelchemie [II] verwiesen. Alle technischen Einzel-

heiten der Wasserbehandlung sind im Teil I des 8. Bandes des letztgenannten Handbuchs [II] in übersichtlicher und umfassender Darstellungsweise enthalten.

Bei einer sinnvollen Beurteilung des Wassers sind Ermittlungen über die weiteren Zusammenhänge und die Veränderungen der durch das Wasser aufgenommenen Stoffe notwendig.

Wenn im nachfolgenden zur Erleichterung der Beurteilung für die Praxis Zahlen angegeben werden, so ist doch ausdrücklich darauf hinzuweisen, daß derartige Angaben nur Behelfsmittel vorstellen. Gerade die inneren Zusammenhänge, die in fast jedem Fall anders geartet sind, bewirken Variationen, die unter Umständen zu vollkommen abgeänderten zahlenmäßigen Bewertungen führen.

Grenzwerte für Wässer in dem Sinne, daß daraus stets auf die Zulässigkeit oder Unzulässigkeit eines Wassers oder einer Wasserbehandlung geschlossen werden könnte, gibt es nicht. Es kommt in jedem Fall auf die Verhältnisse in ihrer Gesamtheit an.

Gewiß hätten Juristen oder sonstige Verwaltungsstellen sehr gern solche Grenzzahlen zur Verfügung, um sie bei den „Bedingungen“ oder „Auflagen“ mit anführen zu können. Der Sachverständige muß hier äußerste Vorsicht empfehlen.

### A. Mineralwasser (s. S. 15).

Noch heute ist das 1907 erschienene Deutsche Bäderbuch für das Mineralwassergebiet die wichtigste Grundlage. Außerdem ist für das alte Österreich 1928 das Österreichische Bäderbuch erschienen.

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 Substanzen oder durch ihren Wärmegrad (Thermalwässer).

Es sind für Mineralwässer nachstehende Grenzzahlen aufgestellt. Die Zahlen geben mg-Werte in 1 kg Wasser an: Gesamtmenge der gelösten festen Stoffe: 1000, freies Kohlendioxyd ( $\text{CO}_2$ ): 250, Lithium-Ion ( $\text{Li}^+$ ): 1, Strontium-Ion ( $\text{Sr}^{++}$ ): 10, Barium-Ion ( $\text{Ba}^{++}$ ): 5, Eisen(II)- oder Eisen(III)-Ion ( $\text{Fe}^{++}$  bzw.  $\text{Fe}^{+++}$ ): 10, Mangan(II)-Ion ( $\text{Mn}^{++}$ ): 10, Brom-Ion ( $\text{Br}^-$ ): 5, Jod ( $\text{J}^-$ ): 1, Fluor-Ion ( $\text{F}^-$ ): 2, Hydrogenarsenat-Ion ( $\text{HAsO}_4^{--}$ ): 1,3, Meta-arsenige Säure ( $\text{HAsO}_3$ ): 1, Hydrogenphosphat-Ion ( $\text{HPO}_4^{--}$ ): 1, Gesamtschwefel (S), entspr. Hydrogensulfid-Ion + Thiosulfat-Ion + Schwefelwasserstoff: 1, Metaborsäure ( $\text{HBO}_3$ ): 5, Kieselsäure ( $\text{m-H}_2\text{SiO}_3$ ): 50, engere Alkalität: 4 Millival entspr. 340  $\text{NaHCO}_3$ , Radium-Emanation (Radon): 80 Mache-Einheiten (ME.) in 1 Liter = 29 Millimikrocurie [Nanocurie (n-C)], Temperatur: + 20°.

Quellen, die mehr als 250, aber weniger als 1000 mg Kohlendioxyd enthalten, kann man als einfache Kohlendioxydquellen bezeichnen, als einfache Radiumquellen<sup>1</sup> solche, bei denen der Grenzwert 80 ME. für Radon (s. oben)

<sup>1</sup> Künstliche Radium- und Emanationsbäder können mit Radium-Emanationsapparaten z. B. Radiogen-Emanatoren der Allgemeinen Radium A.-G., Berlin, hergestellt werden. — Nach Wolff [I] haben Bäder unter 25000 ME. kaum Wirkung. Das Optimum bei rheumatischen Erkrankungen liegt bei 25000 bis 30000 (höhere Dosen nur bei besonderen Erkrankungen).

überschritten wird, der Gehalt an festen Bestandteilen aber unter 1000 mg liegt, so daß man diese Quellen keiner bestimmten Klasse zuteilen kann. Arsen s. S. 150.

Bei der Mineralwasserwirkung kommt es nicht nur auf die Gesamtmengen einzelner charakteristischer Bestandteile, sondern auf das gegenseitige Mengenverhältnis *aller* Ionen<sup>1</sup> an (*L. Fresenius* [I]).

Nach der üblichen Einteilung unterscheidet man nach *R. Fresenius* [I] folgende Hauptgruppen von Mineralquellen:

1. Einfache warme Quellen auf Grund ihrer gleichbleibenden 20° übersteigenden Temperatur. Sie sind arm an gelösten festen Bestandteilen und arm an freiem Kohlendioxyd (z. B. Warmbrunn, Wildbad).

Manche einfache warme Quellen sind radioaktiv (z. B. Bad Gastein 166 ME.).

2. Einfache Säuerlinge. Sie enthalten mehr als 1000 mg freies Kohlendioxyd in 1 kg und sind arm an gelösten festen Bestandteilen.

Sie werden sowohl als Heil- als auch als Tafelwasser verwendet (z. B. Brückenaue, Marienquelle Marienbad).

3. Erdige Säuerlinge enthalten mehr als 1000 mg freie Kohlensäure in 1 kg und mehr als 1000 mg gelöste feste Bestandteile (hauptsächlich Hydrogenkarbonat-Ion, Kalzium- und Magnesium-Ion) (z. B. Wildungen<sup>2</sup>, Biskirchen<sup>3</sup>).

4. Alkalische Quellen enthalten mehr als 1000 mg gelöste feste Bestandteile in 1 kg (namentlich Hydrogenkarbonat-Ion und Natrium-Ion). Beim Kochen fällt Karbonat-Ion aus und ruft eine alkalische Reaktion hervor (z. B. Teplitz, Vichy, chloridisch: Ems, Selters, erdig: Gerolstein, Neuenahr).

5. Kochsalzquellen enthalten mehr als 1000 mg feste Bestandteile in 1 kg gelöst — hauptsächlich Natriumchlorid (z. B. Kochsalzsäuerlinge: Kissingen, Nauheim, Oeynhausen, Soden).

6. Bitterquellen enthalten mehr als 1000 mg feste gelöste Bestandteile in 1 kg, vor allem Sulfat-Ion (z. B. Herzfeld, Lippspringe, chloridisch: Friedrichshall).

7. Eisenquellen enthalten mehr als 10 mg Fe(II)- oder Fe(III)-Ion in 1 kg. Ihre auffälligste Wirkung ist auf den Eisengehalt zurückzuführen (z. B. Alexisbad, Flinsberg, erdig: Liebenstein, alkalisch: Kudowa, alkalisch-salinisch: Elster, alkalisch-salinisch-chloridisch: Franzensbad).

8. Schwefelquellen enthalten mindestens 1 mg durch Jodtitration feststellbaren Schwefel, auf den ihre auffälligste Wirkung zurückzuführen sein muß (z. B. Aachen, Weilbach, Landeck, Ischl, Wiessee).

Der Reichsfremdenverkehrsverband hat Normativbestimmungen für die Untersuchung der natürlichen Heilwässer veröffentlicht [III, 36]. Neben hygienischen Untersuchungen, die von hygienisch-medizinischer Seite alljährlich ausgeführt werden sollen, sollen große<sup>4</sup> (mit mehr als 5000 Kurgästen im Jahr, Versand von 100000 Flaschen oder Verabreichung von 50000 Bädern) und (für alle übrigen Heil-

<sup>1</sup> Im Wiesbadener Kochbrunnen z. B. gleichen sich die entquellenden bzw. quellenden Wirkungen der Kalzium- und Natrium-Ionen gerade aus, so daß das Wasser trotz seines Salzgehaltes und seines Reichtums an Kalzium-Ionen sich Kolloiden gegenüber wie reines Wasser verhält. Jedes Mineralwasser stellt ein individuelles Ionengemisch dar.

<sup>2</sup> Georg-Viktor-Quelle. Helenenquelle erdisch-chloridisch.

<sup>3</sup> Erdisch-chloridisch.

<sup>4</sup> Die Analysen dürfen nicht älter als 20 Jahr sein.

wässer<sup>1)</sup> kleine chemisch-physikalische Heilwasser- und auch Kontrollanalysen<sup>2)</sup> hergestellt werden.

Für die kleinen Heilwasser- und Kontrollanalysen kommen folgende Institute in Betracht (die mit einem Kreuz versehenen auch für die großen Heilwasseranalysen):

Prof. Dr. *Haupt*, Chem. Untersuchungsanstalt, Bautzen. — <sup>+</sup>Reichsstelle für Bodenforschung, Berlin, und die ihr angeschlossenen Zweigstellen in Stuttgart und Wien. — <sup>+</sup>Reichsanstalt für Wasser- und Luftgüte, Berlin-Dahlem. — Chem. Untersuchungslaboratorium Dr. *Lohmann* und Dr. *Hess*, Berlin-Friedenau. — Staatl. Medizinaluntersuchungsanstalt Dresden. — Forschungsinstitut Gastein, Bad Gastein. — Hessisches Chem. Untersuchungsamt, Gießen. — Chem. Institut der Universität Graz. — Chem. Laboratorium Dr. *Leonhard*, Heidelberg. — Staatl. Anstalt für Lebensmitteluntersuchung, Innsbruck. — Staatl. Lebensmitteluntersuchungsanstalt der Techn. Hochschule, Karlsruhe. — Dr. *Wendel* und Dr. *Weber*, Chem. Laboratorium, Magdeburg. — <sup>+</sup>Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, München. — Landwirtschaftliche Versuchsstation des Reichsnährstandes, Landesbauernschaft Westfalen, Münster. — Staatl. Forschungsabteilung für Gewerbehygiene an der Universität Münster. — Chem. Laboratorium Dr. *Glass*, Plauen i. V. — Staatl. Laboratorium für Heilquellenuntersuchung, Leitung Dr. *Wagner*, Bad Salzbrunn. — <sup>+</sup>Institut für angewandte Chemie und Mikroskopie Dr. *Sieber*, Stuttgart. — <sup>+</sup>Chem. Untersuchungsamt der Stadt Stuttgart. — Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genußmittel der deutschen Apothekerschaft, Wien. — Staatl.-Chem. Untersuchungsamt, Wien. — <sup>+</sup>Chem. Laboratorium *Fresenius*, Wiesbaden.

## B. Trink- und Wirtschaftswasser.

### 1. Chemischer und physikalischer Befund.

Aus der „Chemischen Wasserstatistik“ [III, 35], die 1380 deutsche Wasserwerke umfaßt, können die in Betracht kommenden Werte herausgesucht werden.

Es muß aber darauf aufmerksam gemacht werden, daß die dort angegebenen Werte keinen Maßstab für die Beurteilung des dortigen Grundwassers nicht nur dann ergeben, wenn eine Oberflächenwasserversorgung vorliegt, sondern auch wenn das Wasserwerk uferfiltriertes Grundwasser oder sonstwie von Oberflächenwasser beeinflusstes Grundwasser fördert. Auch kann das Wasser (verursacht durch mancherlei Umstände) selbst aus ziemlich naheliegenden Brunnen eine oft unterschiedliche Zusammensetzung haben.

In „guten“ Wässern (s. auch *He. Beger* [I b]) sind meist enthalten, ausgedrückt in Litermilligramm = mg/l (nähere Angaben finden sich bei den einzelnen Stoffen):

Abdampfdruckstand . . . . . unter 500  
 Nitrat  $\text{NO}_3$  (Salpetersäure  $\text{N}_4\text{O}_5$ ) . . . . . 12 (=  $10 \text{ N}_2\text{O}_5$ )  
 Nitrit  $\text{NO}_2$  (salpetrige Säure  $\text{N}_2\text{O}_3$ ) fehlt (s. S. 84)  
 Ammonium  $\text{NH}_4$  (Ammoniak  $\text{NH}_3$ ) Spuren (s. S. 83)

<sup>1)</sup> Mit denen Trinkkuren am Ort verabreicht, Heil- oder Tafelwasser versandt, Bäder hergestellt oder Inhalatorien und Emanatorien gespeist werden.

<sup>2)</sup> Wenn eine große Analyse vorliegt, alljährlich, sonst alle drei Jahre. Sie sollen die wichtigsten Bestandteile quantitativ erfassen.

Chlorid Cl (Chlor) . . . . .	unter 30
Sulfat SO <sub>4</sub> (Schwefelsäure SO <sub>3</sub> ) . . . . .	„ 72 (= 60 SO <sub>3</sub> )
Kaliumpermanganatverbrauch . . . . .	„ 12 (s. S. 70)
Gesamthärte (deutsche Härte) . . . . .	„ 15°
<i>PH</i> . . . . .	größer als 7,0 (s. S. 46)
Phosphat PO <sub>4</sub> (Phosphorsäure P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) . . . . .	fehlt, höchstens Spuren (s. S. 87) (größere Mengen — schon einige mg/l — deuten fast immer auf Verunreinigungen des Wassers hin).
Kaliverbindungen . . . . .	fehlen meist. [Die Anwesenheit größerer Mengen — etwa über 3,3 K — läßt sehr häufig auf nachteilige äußere Beeinflussungen des Wassers schließen. In normalen Fischgewässern (s. S. 184) beträgt nach <i>Czerny</i> [Ia] der durchschnittliche Kaligehalt 3—4 mg/l K <sub>2</sub> O (= 2,5—3,3 mg/l K).]

a) Temperatur (s. S. 35).

α) **Entstehung und Beurteilung.** 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. 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.

Die Temperatur eines Trinkwassers liegt, wenn es ein Genußmittel sein soll, am besten zwischen 8° und 12°.

Wasser über 15° erfrischen nicht mehr. Kälteres Wasser unter 5°, in größeren Mengen auf einmal genossen, führt leicht zu Störungen im Magen und Darmkanal.

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

β) **Bedeutung bei Fortleitung des Wassers.** Die Leitungsrohre liegen meist in viel geringerer Bodentiefe als die, in der das Grundwasser gefaßt wird. So kann es kommen, daß die Wasserwärme eines Grundwassers im Leitungs- und Verteilungsnetz zwischen etwas größeren Grenzwerten schwankt als an den Gewinnungsstellen.

Bei der Fortleitung von Oberflächenwasser kann bei einer Temperatur unter 2° bei nicht sehr tiefer Verlegung der Rohre ein leichtes Einfrieren erfolgen. *Götting* [I] bedient sich zur Wiederinbetriebbringung eingefrorener Leitungen entweder eines Dampfkessels mit niedriger Dampfspannung oder elektrischer Apparate. Das letztere Verfahren versagt bei gummigedichteten Rohren oder Asbestrohren. Als Verhütungsmaßnahmen gegen Frostschäden werden von *Hannemann* [Ia] ein möglichst weitgehender Ausbau des Rohrnetzes als Zirkulationsnetz, die frostsichere Verlegung der Leitung, das Entleeren der Hydrantenmantelrohre und der seitliche elastische Einbau der Hydranten empfohlen. Die als nötig erkannte Rohrüberdeckungshöhe wird für Westdeutschland mit 1,10—1,30 m, in Mitteldeutschland mit 1,50 und in Ost-

deutschland mit 1,80 m angegeben. In Rußland soll sie im Norden 3—3,5 m, im Süden 1,25—1,5 m und in den dazwischen liegenden Gegenden 2,5—3,0 m betragen.

γ) **Wasserbehandlung.** Da bei Talsperren sich das zulaufende Wasser bei tieferen Temperaturen unterschichten kann, ist das Talsperrenwasser zum mindesten im Winter möglichst aus mittlerer Tiefe zu entnehmen. Um auch bei der Verwendung von Oberflächenwasser eine ziemlich gleichmäßige Temperatur zu erhalten, kann man es im Erdboden versickern lassen (künstliches Grundwasser).

#### b) Geruch<sup>1</sup> (s. S. 36).

α) **Entstehung und Beurteilung.** 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 Oberflächenwässern, wie Bächen, Flüssen, Seen usw., kann unangenehmer Geruch auf Verunreinigung durch Abfallstoffe, auf Wucherung oder Zersetzung von Tieren und Pflanzen (insbesondere Algenwachstum), unter Umständen auch auf Petroleum usw. hinweisen.

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 Organismen häufig ein dumpfiger Geruch wahrgenommen werden. Auch durch Auslaugungsstoffe des umgebenden Erdreiches kann Wasser riechende Stoffe aufnehmen.

Grundwasser mit verhältnismäßig viel organischen Stoffen — namentlich mit Huminverbindungen — lassen häufig einen eigenartigen moorigen Geruch erkennen. In Wässern aus tiefen Bodenschichten beobachtet man neben hohem Eisengehalt oft auch Schwefelwasserstoff (s. S. 76).

Bei Flachbrunnen bemerkt man bisweilen einen deutlichen Geruch des Wassers nach Leuchtgas, der darauf zurückzuführen ist, daß die in der Nähe befindlichen Gasrohre nicht ganz dicht sind. Der chemische Nachweis (s. *Regenstein* [I]) dieser Verunreinigung ist nicht leicht zu erbringen, wie überhaupt flüchtige Stoffe im Wasser (abgesehen von der Geruchsprüfung) chemisch nur schwer festzustellen sind.

β) **Bei Fortleitung des Wassers.** An Endsträngen im Leitungsnetz oder an wenig benutzten Anschlußleitungen beobachtet man zuweilen eine Veränderung des Wassers infolge längeren Stehens in der Leitung.

Es können Zersetzungs- und Korrosionsvorgänge unter störender Geruchsentwicklung im Wasser auftreten.

γ) **Wasserbehandlung.** 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 die Verdüsung des Wassers oder chemische Mittel, wie z. B. aktive Kohle, Kaliumpermanganat, Ozon oder das Chlorüberschußverfahren (s. S. 94) usw., erforderlich. Siehe auch [III, 38] und *Sierp* [Ic].

<sup>1</sup> S. auch Abschnitt Geschmack.

c) Geschmack (s. S. 36).

**α) Entstehung und Beurteilung.** Ein zu Genußzwecken dienendes Wasser muß frei von jedem unangenehmen Beigeschmack sein.

Die Feinheit des menschlichen Geschmacksinnes wird durch verschiedene Umstände, wie Trockenheit der Zunge, kalte und höhere Wärmegrade usw., nicht unwesentlich beeinflußt.

Ein unangenehmer Geschmack wird u. a. hervorgerufen:

durch Leuchtgas, Fäulnisstoffe — von Pflanzen und Tieren herrührend —, Moder usw.; ferner durch häusliche und gewerbliche Abwässer s. S. 199. Wässer, die mit Torf- oder Braunkohlenschichten in Verbindung stehen (humushaltige Grundwässer s. S. 137), schmecken meist nicht angenehm (torfig).

Harte Wässer schmecken im allgemeinen besser als weiche; diese haben meist einen faden Geschmack (vgl. S. 100).

Den Härtegrad eines Wassers lediglich durch den Geschmack festzustellen, ist kaum möglich. Besonders zur Bereitung von Kaffee und Tee eignen sich salzreiche, harte sowie Moorwässer wenig. Die häufig vertretene Ansicht, daß freie Kohlensäure dem Wasser einen angenehmen Geschmack verleiht, trifft nur in Ausnahmefällen bei verhältnismäßig hohem Gehalt zu.

**β) Bei Fortleitung des Wassers.** Ein schlechter Geschmack kann sich auch erst in den Leitungsrohren bilden.

Er entsteht durch Aufnahme von Eisen oder Stoffen aus der in den Rohren abgesetzten Schicht usw. Ebenso kann die Geschmacksbeeinträchtigung durch Organismen erfolgen.

**γ) Wasserbehandlung.** Als Geschmacksverbesserungsmittel kommen außer Belüftung noch Zusatz von Kaliumpermanganat und vor allem Aktivkohle in Betracht (vgl. *Sierp* [1c]).

d) Färbung (s. S. 37).

**α) Entstehung und Beurteilung.** Bei einem gefärbten Wasser kommt leicht der Verdacht einer Verunreinigung. Vollkommen farbloses Wasser findet man jedoch nur seften.

Die Farbe chemisch reinen Wassers ist hellblau. Durch den Gehalt an Huminstoffen kann die Färbung zwischen grüngelb und braun variieren. Bei einem Farbgrad von über 20° (mg/l Pt) wird ein Wasser namentlich in einer weißen Badewanne zu Badezwecken nur widerwillig genommen.

Durch verschiedene kleine Lebewesen (Plankton) können Gewässer blaugrün, gelblichgrün, gelb oder rötlich gefärbt sein (s. *Kolkwitz* [IIa]).

Über Eisentrübungen und -färbungen siehe unter Trübung.

**β) Fortleitung des Wassers und γ) Wasserbehandlung** s. Abschnitte Trübung, Eisen und organische Stoffe.

e) Trübung (s. S. 39).

**α) Entstehung und Beurteilung.** Trinkwasser soll klar und durchsichtig sein. Selbst leicht getrübe Wasser stören schon den Genuß.

Wenngleich die ungelösten Bestandteile, z. B. Sand-, Lehm-, Tonpartikelchen, Eisenhydroxyd, Karbonat usw., häufig keine gesundheitlichen Schädigungen bedingen, so machen sie doch ein Wasser unappetitlich. Bei neuen Fassungs-

anlagen 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 Brunnenabdeckung usw.) sind. Pflanzliche (z. B. Eisen- und Manganbakterien) und tierische Organismen (Phreatobionten oder Brunnentiere) können in einem sonst einwandfreien Grundwasser vorkommen.

Durch Eisen(II)-hydroxyd kann eine weißliche Trübung hervorgerufen werden, die durch Oxydation ins Rötlichbraune, evtl. unter Eisen(III)-hydroxyd-Ausscheidung, übergeht. Ganz geringe derartige Trübungen kann man unter Umständen schon bei einem Gehalt von 0,25–0,3 mg/l Fe beobachten (s. S. 107).

Plötzlich auftretende Trübungen, z. B. von Ton- und Lehmteilchen, weisen auf ein Eindringen von Oberflächenwasser hin.

Stärker getrübtcs Wasser kann ohne technische Behandlung nicht verwendet werden, besonders da auch die Wirkung von Entkeimungsmitteln wie Chlor, Silber usw. hierdurch in Frage gestellt wird.

Als äußerste Grenze kann eine Trübung entsprechend 8° (mg/l Kieselgur) bei kleineren Anlagen angesehen werden, während größere einen schärferen Maßstab anlegen müssen.

Trübungen kann man zur rechten Zeit erkennen bei Verwendung von selbst-anzweigenden und -registrierenden Trübungsmessern<sup>1</sup>.

Auch Talsperrenwasser kann getrübt sein.

**β) Bedeutung bei Fortleitung des Wassers.** Namentlich wenn dem Wasser in einer geschlossenen Enteisungsanlage (vgl. S. 223) Preßluft zugeführt wird, erhält man bei der Entnahme aus dem Leitungsnetz zuerst ein milchig getrübtcs Wasser, aus dem die überschüssige Luft bzw. der verbliebene Stickstoff in Gasblasen ausperlt (Sterben von Zierfischen durch Ausperlung an den Kiemen).

**γ) Wasserbehandlung.** 1. Durch Filtration (bei Einzelfassung Filterkranz, Seitz-Filter<sup>2</sup> usw.). 2. Bei zentraler Versorgung mittels Sand-, Magnofilter usw. mit oder ohne Flockungsmittel. Siehe auch den Abschnitt Organische stoffe S. 70 sowie die Ausführungen von *Olszewski* [II], *Gross* [I] und *Sierp* [Ic] sowie die Leitsätze 20 und 23 von DIN 2000 [III 38].

#### f) Reaktion

(Wasserstoffionenkonzentration —  $p_{\text{H}}$ -Wert).

**α) Entstehung und Beurteilung.** Zwecks genauer Bestimmung der Reaktion muß man zu einem der Verfahren zur Bestimmung des  $p_{\text{H}}$ -Wertes greifen (s. S. 46).

Die Mehrzahl unserer natürlichen Wässer haben einen  $p_{\text{H}}$ -Wert von 7,2–7,7; sie sind also, wie bereits auf S. 47 gesagt, ganz schwach alkalisch. Ein  $p_{\text{H}}$ -Wert von 7,8–8,4 würde schwach alkalische, von 8,4–9,5 deutlich alkalische und über 9,5 stark alkalische Reaktion bedeuten.

<sup>1</sup> Siemens u. Halske, Berlin-Siemensstadt, Fa. F. Hellige u. Co., Freiburg i. Br., Fa. Dr. B. Lange, Berlin-Zehlendorf.

<sup>2</sup> Seitz-Werke, Kreuznach.

Die Reaktionsmessung, d. h. die Bestimmung des  $p_{\text{H}}$ -Wertes ist nicht nur ein unerlässlicher Bestandteil jeder vollgültigen Wasseranalyse, sondern sie ist auch Allgemeingut bei der Überwachung von Wassergewinnungs- und Aufbereitungsanlagen geworden.

Der  $p_{\text{H}}$ -Wert wird in natürlichen Wässern meist bedingt durch das Verhältnis zwischen gebundener und freier Kohlensäure (s. S. 57). In Moor- und Heidegegenden sowie in Braunkohlengebieten können außerdem noch Huminsäuren vorhanden sein, in Braunkohlengebieten häufig sogar freie Schwefelsäure. Umgekehrt können auch an Kalziumkarbonat gesättigte oder sogar übersättigte Wässer vorkommen. Eine ungünstige Beeinflussung kann durch saure oder alkalische Abwässer eintreten.

Bei einem  $p_{\text{H}}$ -Wert, der über 9 hinausgeht, tritt schon gelegentlich ein leichter Alkaligeschmack auf, weshalb dieser Wert als obere Grenze anzusehen ist.

**β) Bedeutung in Gewerbebetrieben.** Nach *Brischke* [I] hängen Haltbarkeitsstörungen bei Schankbieren oft mit dem  $p_{\text{H}}$ -Wert zusammen.

	Vorderwürze	Bottichbier beim Fassen	Bier beim Ausstoß
Schlecht bis sehr schlecht . . . . .	5,7—5,9	4,75—4,9	4,7—4,9
Sehr gut bis gut . . . . .	5,2—5,3	4,45—4,55	4,4—4,5

Um ein geeignetes  $p_{\text{H}}$  zu erhalten, sind die Härteverhältnisse (s. S. 100) des zum Brauen und Verschneiden verwandten Bieres zu beachten.

**γ) Bedeutung bei Fortleitung des Wassers.** Der  $p_{\text{H}}$ -Wert ist aber nicht allein von biologischer oder mittelbarer gesundheitlicher Bedeutung, sondern saure Gewässer greifen auch Bau- und Rohrmaterialien an (s. Kapitel über angreifende Wässer; auch über den Schutz, den man durch eine Behandlung eines Wassers erreichen kann, s. dort).

**δ) Wasserbehandlung.** Bei welchen  $p_{\text{H}}$ -Werten in der Regel eine Entsäuerung des Wassers stattfinden muß s. S. 139. Über die anzuwendenden Verfahren s. unter Wasserbehandlung S. 225.

g) Alkalibindungsvermögen = Azidität<sup>1</sup>.

**α) Mineralsäuren** (s. S. 56). Mineralsäuren kommen sehr selten vor, z. B. in bergwerklichen Gruben- und Haldenwässern, da durch Oxydation von Schwefeleisen freie Schwefelsäure<sup>2</sup> entstehen kann.

Ein reichlicher Gehalt an Eisen- oder Aluminiumsulfat kann beim Fehlen von Bikarbonaten ebenfalls eine saure Reaktion bewirken. Enthält daher das Wasser sehr viel Schwefelsäure bzw. Sulfate, so wird man außer dem mval-Wert (s. unten) in solchen Fällen auch mg/l Schwefelsäure angeben können.

**β) Freie Kohlensäure** (s. S. 57). Bei natürlichen Wässern wird das Alkalibindungsvermögen hauptsächlich durch freie Kohlensäure, zuweilen auch durch Huminsäuren, hervorgerufen. Wenn keine freie Mineralsäure vorhanden ist, kann man daher das Alkalibindungsvermögen (Gesamtazidität) in  $\text{cm}^3 \frac{1}{10}$  n-Lauge für 100  $\text{cm}^3$  oder  $\frac{1}{20}$  n-Lauge für 50  $\text{cm}^3 = \text{cm}^3$  n-Lauge für 1 l Wasser als mval/l (vgl. S. 56) angeben oder umgerechnet als mg/l freie Kohlensäure.

<sup>1</sup> S. auch S. 56. <sup>2</sup> Schwefelsäure kann auch im Ablauf aus Nadelholzwäldungen enthalten sein.

Freie Kohlensäure ist als Gas mehr als 99%  $\text{CO}_2$  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. 1 Liter Wasser löst bei  $15^\circ$  1019  $\text{cm}^3$  Normalvol. = 1969 mg  $\text{CO}_2$ . 1 Liter Kohlensäure ( $\text{CO}_2$ ) wiegt bei  $0^\circ\text{C}$  und 760 mm Druck in Meereshöhe und unter  $45^\circ$  Breite 1,9769 g. Die Dichte der Kohlensäure beträgt 1,52 (Luft = 1).

In technischer Beziehung kann man die freie Kohlensäure nach ihren aggressiven Eigenschaften noch weiter einteilen. Näheres s. S. 57. Über die Bedeutung der Kohlensäure bei der Aggressivität des Wassers s. S. 60.

**γ) Wasserbehandlung.** Der Bau einer Entsäuerungsanlage richtet sich nach der Beschaffenheit des Wassers ( $p_{\text{H}}$ -Wert, freie Kohlensäure, Karbonathärte, Gesamthärte, Eisen- und Manganengehalt) und nach den örtlichen Verhältnissen.

Für Wasser mit höherer Karbonathärte (über  $7,7^\circ$ ) eignet sich die Verregnung aus 2–3 m Höhe, die Verspritzung auf Prallteller oder die Verdüsung (Schlicksche oder Amsterdamer Düsen). Bei den letzteren Verfahren wird meist wegen Mangel an Gefälle gepumpt werden müssen. Das an und für sich gute Vakuumrieselungsverfahren wird wegen hoher Betriebskosten selten angewendet.

Über Schutzschichtbildung durch Wasserbehandlung s. S. 216, 217 u. 219.

Bei den Magnesit- und Magnofiltrationsverfahren, bei denen durch das Wasser Magnesiumverbindungen aufgenommen werden, muß das Wasser zur Schutzschichtbildung eine gewisse Kalkhärte bereits besitzen (mittlere Kalkhärte).

Für sehr weiche Wässer kommt nach Schilling [I] ein Spezial-Magno-Syn<sup>1</sup> in Betracht<sup>2</sup>.

Das Marmorverfahren eignet sich besonders für Wässer, bei denen nach der Marmorbehandlung eine Karbonathärte von mindestens  $2,5^\circ$  und höchstens  $7,5^\circ$  erreicht wird. Wie groß die Marmorfilter bei den verschiedenen Karbonathärten und Temperaturen zu bemessen sind, kann man nach den Angaben von Tillmans, Hirsch und Eschenbrenner [I] berechnen.

Am allgemeinsten ist das Kalkhydrat-Zusatzverfahren anwendbar, da die vorhandene aggressive Kohlensäure in Bikarbonat übergeführt wird und die weitere Zugabe so eingestellt werden kann, daß das entstehende Kalziumkarbonat in Lösung bleibt. Über Entsäuerung und Karbonaterhöhung mit Soda, berichten Wette [Ib] und Kegel [Ib].

Kegel [Ib] ermittelt die richtige Zusatzmenge an Entsäuerungsmitteln dadurch, daß er die Menge bestimmt, bei der gerade eben (nach einer gewissen Zeit) keine Karbonatausscheidung, d. h. keine Verminderung des  $p$ - und  $m$ -Wertes mehr eintritt (s. S. 53 und 55).

Durch Laboratoriumsversuche ist zu entscheiden, ob die Entsäuerungsanlage vor oder nach einer Enteisungs- oder Entmanganungsanlage zu schalten ist.

h) Säurebindungsvermögen = Alkalität<sup>3</sup>.

**Ätz-, Karbonat- und Bikarbonatalkalität.** Aus den  $p$ - und  $m$ -Werten (s. S. 53) kann man den Gehalt an Karbonat und Bikarbonat

<sup>1</sup> Magno-Werke, Duisburg.

<sup>2</sup> Bentz [I] entsäuert weiches Quellwasser in zwei Stufen: 1. Vorentsäuerung über Marmor und 2. Restentsäuerung über synthetisches Magno-Material.

<sup>3</sup> s. S. 56.

ermitteln. Karbonat kommt bei Trink- und Brauchwässern nur in Betracht: bei der Entkarbonisierung (Kalküberschußverfahren) und bei Entsäuerungsverfahren (s. S. 211), wenn ein Karbonatgehalt wegen der Schutzschichtbildung absichtlich eingehalten werden soll (s. S. 216).

Wenn das Wasser keine Phenolphthalein-Alkalität hat, so ist in den natürlichen Wässern die Methylorange-Alkalität ein Ausdruck für den Bikarbonatgehalt, der entweder als gebundene Kohlensäure oder als Karbonathärte KH (s. S. 101) angegeben wird.

Um Umrechnungen zu ersparen, sind die Werte für die Alkalität in mval/l, für die gebundene Kohlensäure in mg/l und für die Karbonathärte in °d in der Tabelle 7 S. 248 zu ersehen. Für die Umrechnung von freier Kohlensäure in Bikarbonat = Hydrokarbonation s. die Tabelle 1 auf S. 244.

1 mg  $\text{CO}_2$  entspricht danach 1,39 mg/l  $\text{HCO}_3^-$ . Aus Tabelle 2 S. 244 ergibt sich nach den Grammäquivalenten 22 mg/l gebundene Kohlensäure ( $\text{CO}_2$ ) oder 44 mg/l Bikarbonatkohlensäure ( $\text{CO}_2$ ) oder 61 mg/l Bikarbonation ( $\text{HCO}_3^-$ ).

Also: 1 mg/l gebundene Kohlensäure ( $\text{CO}_2$ ) = 2 mg/l Bikarbonatkohlensäure ( $\text{CO}_2$ ) =  $2 \cdot 1,39$  mg/l Bikarbonation ( $\text{HCO}_3^-$ ).

In Küstengegenden, z. B. in Ostpreußen und in Schleswig-Holstein aber auch im Rheinland, der Steiermark, und einigen anderen Gegenden [III, 35] kommt Natriumbikarbonat, entsprechend den örtlichen geologischen Verhältnissen, in Brunnenwässern vor. So z. B. in Leitmeritz (Quelle) 27, Harburg 30, Straßburg 33, Arnswalde (Brandenburg) 42, Lockstedt 54, Bergedorf 72, Kiel 39, Lück 176, Teterow (Mecklenburg) 168, Fürstenfeld (Steiermark) 168—207, Marienburg 780—800 mg/l  $\text{NaHCO}_3$ .

In derartigen Wässern ist die Gesamtalkalität, fälschlich als Karbonathärte berechnet, höher als die Gesamthärte. Die Errechnung des Natriumbikarbonatgehaltes erfolgt dann so, daß für jeden Grad der ermittelten Karbonathärte, die über der Gesamthärte liegt, 30 mg/l Natriumbikarbonat angenommen werden oder es wird genauer der nach dem Verfahren von *Mohnhaupt* ermittelte Wert angegeben.

#### i) Sauerstoff.

**a) Entstehung und Beurteilung.** Bei der Zersetzung (Oxydation) der organischen Stoffe spaltet sich Kohlensäure ab unter Verbrauch von Sauerstoff (s. S. 61 u. 142).

Für einen genügenden Sauerstoffgehalt muß vor allen Dingen bei Trinkwassertalsperren gesorgt werden. Verunreinigende Zuflüsse dürfen in diese nicht eintreten.

Auch bei der Zersetzung der organischen Stoffe im Boden wird Sauerstoff gebraucht.

Ist nicht genügend vorhanden, werden andere sauerstoffreiche, im Erdboden oft enthaltene Substanzen wie Braunstein (Mangansuperoxyd), Eisen(III)-verbindungen usw. zur Sauerstoffabgabe mit herangezogen. Es bilden sich dann im Wasser leicht lösliche Mangan(II)- (s. S. 158), Eisen(II)-salze usw.

Über Sauerstoffdefizit, -zehrung und biochemischen Sauerstoffbedarf s. S. 66 und 67.

Bei einem Sauerstoffgehalt unter 2 mg/l treten keine wesentlichen Oxydationsvorgänge mehr ein.

**β) Bedeutung bei Fortleitung des Wassers.** Die Wirkung des Sauerstoffes in einem Leitungswasser kann sowohl schädlich als auch

nützlich sein. Man vermag daher nicht allgemein die Frage zu beantworten, welche Wirkung der Sauerstoff ausübt, sondern nur immer für bestimmte Verhältnisse.

In den Endsträngen, Enteisungs- und Entmanganungsanlagen kann durch Mangel an Sauerstoff ein erdiger oder modriger Geschmack des Trinkwassers hervorgerufen werden.

**γ) Wasserbehandlung.** Wenn der Gehalt des Wassers einer zentralen Wasserversorgung unter 2 mg/l Sauerstoff beträgt, ist sehr oft, und bei einem Gehalt von unter 1 mg/l stets eine Belüftung als zweckmäßig zu erachten.

Eine Erhöhung des Sauerstoffs ist durch Bewegung, Wassersturz oder Versprühung zu erreichen. Bei einer geschlossenen Anlage ist entweder Luft (leicht Trübung durch Stickstoffausscheidung oder Sauerstoff einzupressen.

#### k) Organische Stoffe.

**α) Entstehung und Beurteilung.** Durch organische Stoffe verunreinigte Wässer kennzeichnen sich vielfach schon durch ihr nicht klares Aussehen und ihren Geruch. Eine gelbliche bis gelbbraune Farbe kann durch den Gehalt des Wassers an organischen Stoffen bedingt sein, sofern es sich nicht um ausgeschiedenes Eisen(III)-hydroxyd (Eisenoxyd) handelt.

Meist begnügt man sich, besonders bei Trink- und Brauchwässern, da es sich größtenteils nur um ganz geringe Milligrammwerte pro Liter handelt, mit der Bestimmung des Kaliumpermanganatverbrauchs (Sauerstoffverbrauch) und mit der Bestimmung der Chlorzahl. *R. Schmidt* [1 b] hat den Kaliumpermanganatverbrauch von verschiedenen Abfallstoffen und deren Zersetzungsprodukten<sup>1</sup> festgestellt. Besonders hohe Werte werden bei Kohlehydraten (Zucker, Stärke), Phenolen usw. erhalten, während die Chlorzahl besonders bei Eiweißabbauprodukten usw. anspricht. Wenn der Quotient Chlorzahl mg/l: Kaliumpermanganatverbrauch mg/l größer als 1 ist, dann ist das Wasser einer Verunreinigung durch Eiweißabbauprodukte verdächtig, wenn die übrigen Kriterien, z. B. Proteid-Ammoniak, Ammoniumverbindungen, Nitrit (wenn auch nur in Spuren), hoher Nitratgehalt, ungünstiger bakteriologischer Befund sowie das Ergebnis der Ortsbesichtigung, ebenfalls darauf hindeuten. Doch auch wenn der Quotient gleich 1 ist oder nahe bei 1 liegt, kann dies zur Beurteilung mit herangezogen werden.

Reine Trinkwässer haben für gewöhnlich einen Kaliumpermanganatverbrauch unter 12 mg/l  $\text{KMnO}_4$ .

Es gibt aber auch viele Trinkwässer, die hygienisch ganz einwandfrei sind und einen oft nicht unwesentlich höheren Kaliumpermanganatverbrauch aufweisen [III,35], z. B. die Grundwasserversorgung von Nibüll (46 mg/l), Geseke i. W. (40 mg/l), Mohrungen (39 mg/l), Neustadt a. d. Dosse (30 mg/l), Kronach

<sup>1</sup> *R. Schmidt* fand für 1000 mg Substanz/l folgende  $\text{KMnO}_4$ -Verbräuche mg/l: Ameisensäure 126, Essigsäure 5, Buttersäure 6, Milchsäure 1015, Zitronensäure 1822, Weinsäure 1492, Oxalsäure 493, Äthylalkohol 65, Glycerin 1013, Traubenzucker 2355, Milchzucker 1544, Stärke 461, Phenol 9666, Orthokresol 6166, Brenzkatechin 6166, Kaliumpalmitat 11, Kaliumstearat 4.

(Quellfassung 29 mg/l), Mittenwalde b. Berlin (28 mg/l), Berlin, Werk Tiefenwerder (15 mg/l).

Meist haben Wasser aus moorigem Untergrunde usw. einen höheren Gehalt an organischen Stoffen (Humussubstanzen).

Durch chemische und chemisch-biologische Vorgänge infolge Bakterientätigkeit tritt bei Gegenwart von Sauerstoff eine Verwesung, bei Abwesenheit eine Fäulnis der organischen Stoffe in der Natur auf, der dann sekundär bei immer stärker werdender Dunkelfärbung unter bestimmten Bedingungen die Humifizierung folgt. Die Lignine sind die Hauptgruppe der Humus liefernden Substanz. Außerdem kommen Gerbstoffe und Eiweißstoffe in Betracht. Da der Humus fortwährend Umwandlungen unterliegt, besteht er aus einer Gruppe veränderlicher Zersetzungsgebilde. Über die Einteilung der Humusstoffe s. *Souci* [II]; über die Entstehung s. *Enders* [I].

Nach [III, 4] und [III, 38] wirken Wasser, die verhältnismäßig größere Mengen Humussubstanzen (Huminstoffe) enthalten, auch wenn sie dauernd genossen werden, nicht gesundheitsschädlich. Wasser mit größerem Gehalt an Huminstoffen beeinträchtigen aber das gute Aussehen und den Geschmack und sind daher, wenn zugänglich, als Genuß- und Gebrauchswasser zu vermeiden.

Bei einem Kaliumpermanganatverbrauch von über 25 mg/l sind bei einer zentralen Wasserversorgung unbedingt Erörterungen anzustellen, wie das Wasser am zweckmäßigsten aufzubereiten ist. Im Hausgebrauch stört Moorwasser besonders zur Kaffee- und Teebereitung sowie auch beim Waschen durch Gelbfärbungen und Muffigwerden der Wäsche.

**β) Bedeutung in Gewerbebetrieben.** Für gewerbliche Zwecke, wie Bleicherei, Färberei, Papierherstellung usw., ist gelbes, huminhaltiges Wasser von Nachteil. Zu Kesselspeisezwecken sind Torf- und Moorwässer (viel Huminstoff) zu vermeiden, da sie die Kessel angreifen. Auch für Brauereien ist derartiges Wasser wenig geeignet.

**γ) Bedeutung bei Fortleitung des Wassers.** Ein Gehalt an organischen Stoffen kann begünstigend auf die Vermehrung pflanzlicher und tierischer Organismen wirken.

**δ) Wasserbehandlung.** Die organischen Stoffe lassen sich wegen ihrer oft kolloiden Verteilung und ihrer sehr verschiedenartigen chemischen Natur (meist mit negativer elektrischer Ladung) durch Zusatz von Kolloiden mit positiver Ladung z. B. Metallhydroxyden durch Flockung ausscheiden.

Zur Erzeugung der Hydroxyde (durch Umsetzen mit den Bikarbonaten des Wassers oder durch Zusatz von Kalk sowie Natriumkarbonat oder elektrolytisch mit Eisenelektroden) wird vom Eisenchlorid [s. *Künzel-Mehner* I], Eisen(II)-sulfat, Aluminiumsulfat, Natriumaluminat [*Dreher* I] usw. ausgegangen. Am grobflockigsten ist das Aluminiumhydroxyd bei einem  $p_{\text{H}}$ -Wert von 6–7, das Eisenhydroxyd bei einem  $p_{\text{H}}$ -Wert von 5–6 sowie (weniger wirksames Eisenhydroxyd-Flockungsgebiet) bei einem  $p_{\text{H}}$ -Wert 8–9). Beim Absinken der adsorptiv aneinander gebundenen Kolloide werden auch die grob verteilten Stoffe mit niedergezogen.

Wenn Kalk im Überschuß zugesetzt wird, tritt eine Ausscheidung der Bikarbonate des Wassers ein (Entkarbonisierung). Diese ganze oder teilweise Entkarbonisierung hat sich bei huminhaltigen Trink- (s. *Vollmar* Ib) und Brauwasser [*Reinke* I] bewährt. Namentlich wird die Entkarbonisierung bei Kesselspeisewasseraufbereitung (s. S. 171) ausgeführt. Zur schnelleren Umsetzung kann

die Kontaktwirkung durch grobkörnige Kontaktstoffe<sup>1</sup>, Schlammrückführung, kräftiges Durchrühren<sup>2</sup> usw.<sup>3</sup> beschleunigt werden.

Die benötigte Menge des Zusatzes (Metallsalze, Kalk usw.) ist durch Versuche für jedes Wasser festzustellen. Meist läßt man die gebildeten Flocken [mit oder ohne Flockulatoren (Paddelräder)] in Absetzbecken ausscheiden. Die Durchflußgeschwindigkeit soll kleiner als 1 mm/sec sein. Wenn der Behälterdurchmesser  $d$  (in m), die Behälternutzhöhe  $h$  (in m) und der stündliche Wasserdurchfluß  $W$  (in m<sup>3</sup>/h) ist, so sollen [nach *Wesly I c*] folgende Beziehungen bestehen:

$$d = \sqrt[3]{2,55 \frac{W}{h}} \quad \text{oder} \quad h = 2,55 \frac{W}{d^2}.$$

Nach dem Absetzen wird das Wasser filtriert. Man kann aber auch die Zugabe von Metallsalzen direkt vor das Filter legen. In solchen Fällen hat sich besonders eine Doppelfiltration (z. B. zunächst durch eine 2,5 m hohe Schicht von 5–7 mm-Kies und dann durch eine 1–1,5 m-Schicht von 1–1,5 m Sand) bewährt. Huminverbindungen enthaltendes Wasser läßt sich unter Umständen auch nach Entsäuerung durch eine Filterschicht aus 1/2 mm Drehspänen einer Magnesium-Aluminium-Legierung (96% Mg und 4% Al) entfärben. (DRP. Nr. 747629 Fa. Carbo-Norit-Union, Frankfurt a. M. v. 4. X. 1944.)

Auch kann Aktivkohle sowie das Chlorungsverfahren (Chlor- oder unterchlorige Säure [s. S. 161 und S. 162]) mit Zugabe von Fe(II)sulfat vor dem Filter oder mit Abbildung eines Chlorüberschusses (durch Kohle usw.), ferner ein Luft-Chlorgemisch<sup>4</sup> angewandt werden.

### 1) Schwefelwasserstoff (s. S. 76).

**α) Entstehung und Beurteilung.** Schwefelwasserstoff und Ammoniak (s. unten) sind Anzeichen für Reduktionsvorgänge (s. S. 76). Entweder liegt eine Reduktion von anorganischen Substanzen (hygienisch unbedenklich) oder von organischen Substanzen (Fäulnisvorgänge) vor, deren Ursprung für die hygienische Beurteilung festzustellen ist.

Wie bereits angegeben, beobachtet man oft bei Grundwasser mit hohem Eisengehalt Schwefelwasserstoff, der durch Umsetzung von Eisensulfid und Kohlensäure entstehen kann.

Bei Berührung eines solchen Wassers mit Luft verflüchtigt sich der Geruch in der Regel schnell, und der Schwefelwasserstoff verwandelt sich teilweise in Sulfat oder Schwefel und Wasser. Die Umsetzung ist oft auch biologischer Natur und kann durch Schwefelbakterien (*Beggiatoa*, *Thiothrix*) erzeugt werden. Auch bei manganhaltigen Grundwässern ist ein Schwefelwasserstoffgehalt oft auf die Zersetzung von Sulfid zurückzuführen.

<sup>1</sup> Z. B. Marmor u. a. Wirbosverfahren der Permutit-A.-G., Berlin, ferner Katagranverfahren Fa. Balke A.-G., Bochum.

<sup>2</sup> Oft unter Zugabe von Koagulierstoffen, z. B. Metallionen (Aluminat, Eisen- und Kupfersalze, oder durch elektrolytische Abscheidung) usw.

<sup>3</sup> Z. B. durch elektrische Entladungen, Schwingungen, Ultraschall [s. *G. Schmid I*].

<sup>4</sup> Z. B. *Timmermann*verfahren der Rhein.-Westf. Wassereinigungs-G. m. b. H. Hannover.

Nach *Stooff* [I] beträgt der Schwefelwasserstoffgehalt meist unter 1 mg/l.

β) **Bedeutung bei Fortleitung.** In Endsträngen kann sich durch Reduktion der Sulfate Schwefelwasserstoff bilden. Von dem Angriff des Schwefelwasserstoffes auf Beton, namentlich über der Wasserschicht, berichten u. a. *Ponter* und *Cresswick* [I] (s. auch S. 213).

Über drei Todesfälle durch Schwefelwasserstoff beim Reinigen (durch Ansäuern) eines Tiefbrunnens berichtet *He. Beger* [Ia].

γ) **Wasserbehandlung.** Schwefelwasserstoff läßt sich durch Belüftung des Wassers meist leicht entfernen.

m) **Ammoniak und Ammoniumverbindungen<sup>1</sup>.**

α) **Entstehung und Beurteilung.** Das Vorkommen von Ammoniak und Ammoniumverbindungen im Wasser ist ebenfalls wie das des Schwefelwasserstoffes auf Reduktionsvorgänge zurückzuführen, die teils rein chemisch-physikalisch, teils unter dem Einfluß von Kleinlebewesen vor sich gehen.

In hygienischer Beziehung sind von den Ammoniumverbindungen besonders diejenigen wichtig, die durch Zersetzung stickstoffhaltiger organischer Stoffe, z. B. Jauche oder Harn, entstanden sind.

Anfangs geht der Abbau der organischen Verbindungen unter gleichzeitiger Ammoniakabspaltung ziemlich rasch vor sich. Danach beginnt erst die Tätigkeit der nitrifizierenden Bakterien. Sinkt nun die Ammoniakkurve infolge der fortschreitenden Nitritbildung ab, so werden die Lebensbedingungen der Nitratbildner erfüllt, die erst gedeihen, wenn das Ammoniak zum größten Teil in Nitrit umgewandelt ist.

Es ist jedoch hervorzuheben, daß die Form der Stickstoffverbindungen ( $\text{NH}_4$ ,  $\text{NO}_2$  oder  $\text{NO}_3$ ) kein Urteil über das Alter dieser Verunreinigungen gestattet, da die Umwandlung unter Umständen sehr rasch vor sich geht [III, 4].

Man soll sich möglichst nicht nur auf die Ausdeutung von Ammoniak oder Nitrit beschränken, sondern alle Stickstoffverbindungen (bei höherem Gehalt auch den Gesamtstickstoff und den organischen Stickstoff) in Verbindung mit anderen Kriterien zur Beurteilung mit hinzuziehen.

Eine gute Unterstützung in der Beurteilung gibt auch die Bestimmung des Proteidammoniaks (S. 84).

Gelangt nach *Winkler* z. B. zu 100 l Wasser 1 cm<sup>3</sup> Harn, so wird man noch nach einigen Wochen im Liter etwa 0,1 mg Proteidammoniak finden. Er gibt weiterhin an, daß Wasser als Trinkwasser vom hygienischen Standpunkte aus bemängelt werden kann, wenn das auf einen Liter bezogene Proteidammoniak mehr als 0,2 mg beträgt.

Ammoniumverbindungen können jedoch auch von dem Gebrauch an Kunstdünger herrühren. In Oberflächengewässer, aber auch in das Grundwasser gelangen Ammoniumverbindungen häufig aus gewerblichen Betrieben, z. B. Gasanstalten.

In der Wasserreinigungstechnik können nach dem Chloraminverfahren (Ammoniak und unterchlorige Säure) bzw. nach dem Präammonisationsver-

<sup>1</sup> Siehe S. 83.

fahren geringe Mengen Ammoniak<sup>1</sup> oder Ammoniumsulfat neben Chlor Verwendung finden. [Nach *Koschkin* [I] wird durch das Ammoniak namentlich bei pflanzlichen Stoffen die Abbindung des Chlors (s. S. 94) vermindert]. Beim Auftreten von Ammoniumverbindungen im Wasser einer zentralen Wasserversorgung sind daher auch Erkundigungen über die Wasseraufbereitung einzuziehen.

Beträchtliche Ammoniakmengen, die nach *R. Schmidt* [Id] nicht selten 3–4 mg/l erreichen, werden jedoch auch in eisenhaltigen Grundwässern bei hygienisch einwandfreier Lage der Wassergewinnungsanlage angetroffen.

Die Ammoniakverbindungen entstammen z. B. moorigen, eisensulfidhaltigen Bodenschichten, in denen durch die Kohlensäure des Wassers Schwefelwasserstoff (s. S. 76) frei gemacht wird. Der Schwefelwasserstoff wirkt dann reduzierend auf das im Wasser gelöste Nitrat, so daß Ammoniak entsteht, das sich mit der im Überschuß vorhandenen Kohlensäure zu Ammoniumbikarbonat verbindet.

β) **Bedeutung bei Fortleitung des Wassers.** Ein uferfiltriertes Grundwasser wies nach *R. Schmidt* [Id] infolge Beeinflussung ammoniakhaltiger Industrieabwässer einen ungewöhnlich hohen Ammoniakgehalt von 6,4 mg/l auf. Das Wasser wurde im Überschuß-Kalkverfahren (s. S. 144) teilweise entkarbonisiert und gechlort. Im Leitungsnetz trat eine Erhöhung des Kohlensäuregehaltes ein. Die Kohlensäurebildung wurde auf die Einwirkung des Sauerstoffs auf Ammoniumbikarbonat zurückgeführt:  $\text{NH}_4\text{HCO}_3 + 3 \text{O} = \text{HNO}_2 + \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ .

γ) **Störung bei der Wasserbehandlung.** *R. Schmidt* [Id] berichtet über das Versagen eines Entmanganungsfilters in einem Wasserwerk, bei dem der Ammoniakgehalt des Rohwassers auf 2,7 mg/l gestiegen war. Bei diesem Ammoniakgehalt des Rohwassers wurde im Filter so viel Sauerstoff zur Oxydation gebraucht, daß eine Entmanganung nicht mehr stattfinden konnte.

In Dresden wurde bei der Entmanganung (s. S. 158) durch Mangel an Sauerstoff ein muffiger, erdiger Geschmack des Wassers beobachtet.

#### n) Nitrit (salpetrige Säure)<sup>2</sup>.

α) **Entstehung und Beurteilung.** Nach *Stooff* [I] kommt Nitrit in reinem Grund- und Quellwasser höchstens in Spuren vor.

Es kann in geringen Mengen entweder durch Reduktion von Nitrat in eisen-, mangan- oder moorhaltigen Wässern, beim Kochen in Berührung mit Zinn, durch ultraviolette Strahlen und Sonnenlicht entstehen (s. ferner [*Danel* I]). Es kann aber auch durch Oxydation von Ammoniumverbindungen gebildet werden. So kann z. B. Nitrit im Brunnenwasser vorkommen, wenn das tiefere Grundwasser reichlich Ammoniak enthält (s. S. 4).

Über Nitrifikationsvorgänge in Schnellfiltern berichtet *Folpmers* [Ib]. Auch bei der Enteisenung moorhaltiger Wässer kann unter der katalytischen Einwirkung des Eisens Nitritbildung eintreten.

In frisch angelegten Kesselbrunnen oder frisch zementierten Behältern und Schwimmbecken (s. S. 180) sowie bei nicht ganz sachgemäßer Entkeimung mit Chlor und Ammoniak (s. S. 162) kann Nitrit ohne hygienisches Bedenken im Wasser enthalten sein.

<sup>1</sup> Die Ausscheidung von Kalziumsalzen aus dem Wasser durch Ammoniak wird durch Zugabe von etwas Ammoniumsulfat (zum Ammoniak) verhindert.

<sup>2</sup> Siehe S. 84.

Auch beim Brunnenbau mit Hilfe von Dynamitsprengungen kann Nitrit in das Wasser gelangen, das erst nach längerem Abpumpen wieder verschwindet.

Deuten jedoch weitere Kriterien auf eine Verunreinigung hin, so ist die Entstehung von Nitrit (vgl. S. 84 und 147) auf organische Abfallstoffe (unvollkommene Mineralisation) zurückzuführen. Ein Gehalt an Nitrit ist dann bei der Beurteilung entsprechend zu bewerten.

An sich sind natürlich die Mengen von Nitrit, wie sie im Wasser vorkommen, völlig unschädlich [III, 4].

**β) Bedeutung bei Fortleitung des Wassers.** In eisen- und manganhaltigen Wässern, die einige Zeit in der Leitung gestanden haben, findet man häufig ebenfalls Nitrit.

Es entsteht aus Stickstoffverbindungen durch katalytische Wirkungen bei Gegenwart von Eisen oder Mangan.

Wässer, die freie Kohlensäure und Nitrat gelöst enthalten, reduzieren Nitrat bei längerem Verweilen in zinkhaltigem Leitungsmaterial teilweise zu Nitrit.

Beim Kochen von Fleisch, in erster Linie von Rindfleisch, wird häufig die Beobachtung gemacht, daß eine Rosa- bis Rotfärbung eintritt. Dies ist auf Nitrit im Wasser zurückzuführen, und zwar genügen schon Mengen unter 1,2 mg/l  $\text{NO}_2$ . Die Fleischfärbung ist ziemlich beständig. Gesundheitlich ist sie unbedenklich. Wo bei zinkhaltigem Rohrmaterial Fleischverfärbungen beim Kochen beobachtet werden, empfiehlt es sich, das Leitungswasser zunächst einige Zeit ablaufen zu lassen.

**γ) Bedeutung in Gewerbebetrieben.** Nitritthaltige Wässer sind besonders für die Textilindustrie nicht geeignet. Nitrit verändert nicht nur den Farbton, sondern greift sogar die tierischen Gespinnstfasern, wie Wolle, Seide, an unter Gelbfärbung (Bildung von Diazoverbindungen).

Im Gärungsgewerbe stört die Anwesenheit von Nitrit im Wasser ebenfalls, da es beim Maischen Verzögerung des Verzuckerns verursacht.

#### o) Nitrat (Salpetersäure)<sup>1</sup>.

**α) Entstehung und Beurteilung.** Das Nitrat stellt den Endpunkt der Oxydation aller stickstoffhaltigen organischen Stoffe im Boden dar (Mineralisierungsvorgang).

Nitrat ist u. a. stets im Gewitterregenwasser enthalten infolge Oxydation des Luftstickstoffes durch die elektrischen Entladungen der Luft. Auch findet man es nach der Rieselung bei der Enteisung ammoniakhaltiger Wässer. Bei den Nitrifikationsvorgängen in Filtern wird neben Nitrit (s. oben) auch Nitrat gebildet.

Als Grenzzahl geben die schweizerischen Vorschriften [III, 17] 20 mg/l  $\text{NO}_3$  an, während *Stooff* [I] als normale Zusammensetzung für Trink- und Brauchwässer nicht selten einen Gehalt bis zu etwa 35 mg/l anführt.

Nach der Wasserstatistik [III, 35] haben die Leitungswässer einzelner Städte einen besonders hohen Nitratgehalt, so z. B.: Wülfrath (Rhld.) 50 mg/l, Nieder-Ingelheim (Brunnen 1—3) 87—112 mg/l, Falkenberg (Oberlausitz) 90 mg/l, Soborn a. d. Nahe 92 mg/l, Radebeul b. Dresden 114 mg/l, Krißfeld (Taurus) 172 mg/l.

<sup>1</sup> Siehe S. 86.

Fehlen Ammoniumverbindungen und Nitrit (s. S. 83 u. 84) und ist der Gehalt an nicht auf die geologische Beschaffenheit zurückzuführendes Nitrat (sowie Chlorid) außerordentlich hoch (bei geringem Gehalt an organischen Stoffen), so kann namentlich in Verbindung mit guter bakteriologischer Beschaffenheit des Wassers gefolgert werden, daß wohl verunreinigende Zuflüsse bestehen, daß aber zur Zeit die Mächtigkeit der Bodenschicht genügt, um die verunreinigenden Stoffe zu mineralisieren.

Da aber unter Umständen bei ständiger Verunreinigung die mineralisierende Wirkung des Bodens durch Überlastung nachlassen kann, so sind derartige Wässer öfters zu untersuchen, besonders namentlich bei Schneeschmelze, erheblichen Niederschlägen und größerer Beanspruchung des Brunnens bei längerer Trockenheit.

**β) Bedeutung in Gewerbebetrieben.** Für die Zuckerfabrikation ist Nitrat als Melassebildner zu bezeichnen, da es die 6fache Menge Zucker am Kristallisieren hindert.

**γ) Bedeutung bei Fortleitung des Wassers.** Nitrat kann die Korrosion verstärken (s. S. 223).

#### p) Phosphat<sup>1</sup>.

**α) Entstehung und Beurteilung.** In Wässern, welche huminhaltige Schichten durchflossen haben, kann man zuweilen Phosphatverbindungen in geringen Mengen feststellen. Man findet sie immer in Kanalwässern, in die es durch den Harn gelangt, denn unter normalen Verhältnissen scheidet der Mensch innerhalb von 24 Stunden ungefähr 3,3 g Phosphat (als  $PO_4$ ) aus.

Vom Boden werden die Phosphatverbindungen begierig adsorbiert, daher spricht ihr Auftreten im Wasser, falls die nicht aus Kunstdünger stammen, für eine Übersättigung des Bodens mit Auswurfstoffen.

Über den Phosphorhaushalt in den Gewässern s. S. 187. Im Grundwasser kommt Phosphor hauptsächlich als Kalzium- und Magnesiumphosphat vor.

**β) Bedeutung bei Fortleitung des Wassers.** Über die Mitwirkung des Phosphates bei Schutzschichtbildung und zum Schutze s. S. 220.

**γ) Wasserbehandlung.** Phosphat kann in Zusammenarbeit mit Alkalien schon bei gewöhnlicher Temperatur die Härtebildner in unlöslicher Form aus harten Wässern ausscheiden (vgl. S. 88 und 175).

#### q) Chlorid (s. S. 96).

**α) Entstehung und Beurteilung.** Nur die genaue Kenntnis der örtlichen und geologischen Verhältnisse kann sichere Hinweise geben. Der Chloridgehalt kann beeinflusst sein von Steinsalzlagerstätten, Solquellen, versalzten Flüssen (s. S. 96) oder sonstigen geologischen Ursachen. Meist ist Chlorid in Form von Natriumchlorid, seltener als Kalium-, Kalzium- oder Magnesiumchlorid im Wasser enthalten.

Nach *Stooff* [I] enthält ein normales Trink- und Brauchwasser meist unter 30, in der Regel unter 100 mg/l Chlorid.

Da der Mensch täglich über 10 g Kochsalz aufnimmt, bestehen auch bei höherem Chloridgehalt beim ständigen Genuß des Wassers keine gesundheitlichen Bedenken.

<sup>1</sup> Siehe S. 87.

Nach III, 4 und III, 38 sollte zur Vermeidung des störenden und den Appetit beeinflussenden Salzgeschmackes ein Trinkwasser im allgemeinen nicht mehr als 250 mg/l Chlorid enthalten [nicht mehr als 400 mg/l Natriumchlorid (Kochsalz) oder 500 mg/l Kalziumchlorid ( $\text{CaCl}_2$ )]. Die Grenzzahl von Magnesiumchlorid ( $\text{MgCl}_2$ ) ist 170 mg/l. Es kann mit der Zeit eine Gewöhnung an den Salzgeschmack eintreten.

Manche Grundwässer — bedingt durch die Nähe des Meeres oder durch das Eindringen von Kochsalz aus der Tiefe in die wasserführenden Bodenschichten — haben einen sehr hohen Chloridgehalt.

So [III, 35] z. B. Norderney 298, Bleicherode 319, Borkum 324, Merseburg 330, Berlin-Köpenick 390, Herford 490, Bernburg 604, Schöning 789, Eschershausen (Braunschweig) 790 mg/l Cl.

Bei einer Steigerung eines Brunnenwassers von 30 auf 55 mg/l Cl wurde festgestellt, daß durch eine Versuchsbohrung, die in 350—400 m Tiefe Mineralwasser zeigte, dieses in den Grundwasserstrom gelangt war.

Hygienisch ungünstig ist ein hoher Chloridgehalt unter Hinzuziehung sonstiger Verunreinigungskriterien zu beurteilen, wenn z. B. der in Betracht kommende Erdboden einen an und für sich sehr geringen Chloridgehalt hat, oder wenn der Chloridgehalt gemeinsam mit dem Nitratgehalt ansteigt, ohne daß ein anorganischer Ursprung in Betracht gezogen werden kann.

**β) Bedeutung bei Fortleitung des Wassers,** Ein hoher Chloridgehalt des Wassers kann bei hohem Magnesiumgehalt und geringer Carbonathärte metallangreifende Eigenschaften haben (s. S. 225 u. 230).

*Cho* [I] berichtet über die Filtrationswirkung in Sandschichten. Er untersuchte die Chloride von Eisen, Blei, Mangan, Natrium usw. Die Kationen wurden zurückgehalten, dagegen das Chlor nur wenig. Es findet somit eine chemische Veränderung oder ein Ionenaustausch statt.

Der Zusatz von Kochsalz wird zur Beobachtung von Grundwasserströmungen (Salzung) mit Erfolg angewandt (vgl. S. 13).

#### r) Arsen.

**α) Entstehung und Beurteilung.** Arsen ist in gelöster Form in einigen Mineralwässern (Levico-Vetriolo, Val Sinestra, Dürkheimer Marxquelle u. a.).

Da Arsen auch in Sedimentgesteinen, eisenhaltigen Tonen und Mergel sowie in Muschelkalk, Buntsandstein und in Flußsanden vorkommt, ist es ziemlich verbreitet. Es ist daher auch häufig im Grund- und Flußwasser enthalten.

In den meisten Wässern ist eine geringe Arsenmenge enthalten, je nach der geologischen Beschaffenheit des Bodens [*Lockemann* I]. Oft enthält der Boden in 1 kg Trockengewicht bis zu 10 mg Arsen. Die Stollengewässer aus Gegenden mit Arsenerzbergbau, z. B. Reichenstein in Schlesien und Thalheim im Erzgebirge, führen häufig bis zu mehreren mg/l Arsen. In Reichenstein wurden Vergiftungen bei einem Arsengehalt von über 0,2 mg/l As hervorgerufen. Auch in Südw~~est~~afrika sollen Vergiftungserscheinungen durch den Genuß von Trinkwasser mit einem Gehalt von über 0,5 mg/l As beobachtet worden sein.

Nach *Schröder* und *Lühr* [I] wurden im rohen Elbwasser an der Schöpfstelle des Hamburger Wasserwerkes 10—30  $\gamma$ /l As ( $1 \gamma = \frac{1}{1000} \text{ mg}$ ) gefunden.

Auch im Hamburger Leitungswasser wurde ein Gehalt von ungefähr 10–20  $\gamma$ /l As festgestellt.

Arsen enthalten die Abwässer von Zellstoffabriken, Gerbereien, Färbereien, Teerfarbenfabriken, Schwefelsäurefabriken, Hüttenwerken u. a.

Durch Abstoßen solcher Abwässer gelangt das Arsen in die Vorfluter oder durch Versickerung von arsenhaltigem Oberflächenwasser unmittelbar in den Untergrund. Auf die Art und Weise kann auch das Grundwasser gelegentlich mehr oder weniger arsenhaltig werden.

Als zulässige Grenzzahl wird 0,15 mg/l As = 0,2 mg/l  $As_2O_3$  oder 0,23 mg/l  $As_2O_5$  angegeben [III, 4].

Arsensäure ist, bedingt durch die höhere Oxydationsstufe, nur halb so giftig wie arsenige Säure.

**β) Bedeutung im Wasserwerksbetrieb.** Stark giftig sind die als Kampfstoffe gebrauchten organischen Arsenverbindungen: die Blaukreuzgruppe (Clark I, Clark II, Adamsit, Dick) und der Gelbkreuzkampfstoff Levisit. Auch die Zersetzungs- und Reaktionsstoffe mit Chlor, Kaliumpermanganat usw. sind meist ebenfalls giftig. Zweckmäßig ist ein solches Wasser als unbrauchbar für Mensch und Tier zu beseitigen. Unter Umständen ist aber eine Entgiftung durch Herausnahme des Arsens notwendig (s. unter  $\delta$ ). Arsenbestäubung s. S. 189.

**γ) Bedeutung bei Fortleitung des Wassers.** Nach den Feststellungen in den Niederlanden [III, 11] darf der Arsengehalt in einem Wasser, das 16 Stunden in einer kupfernen Leitung gestanden hat, nicht mehr als 15  $\gamma$ /l As betragen und nicht mehr als 10  $\gamma$ /l As für ein Wasser, das nach einmaligem Erneuern des Inhaltes derselben Leitung entnommen wird.

**δ) Wasserbehandlung.** Das arsenhaltige Wasser wird oxydativ gespalten und mit etwas Eisensulfat versetzt, ausgiebig belüftet und nach Absetzenlassen von dem sich bildenden Niederschlag abfiltriert (evtl. über alkalisches Filtermaterial, z. B. Magnomasse). Oft wird eine zweite Filterung über aktive Kohle vorgenommen [Stooff und Haase I, Sierp Ic].

#### s) Kieselsäure<sup>1</sup>.

**α) Entstehung und Beurteilung.** Die Kieselsäure gelangt hauptsächlich durch Verwitterung der Gesteine [Behrend und Berg I] in das Wasser.

Bei Wässern, bei denen es sich darum handelt, über die Herkunft in geologischer Hinsicht Schlüsse zu ziehen, ist die Untersuchung stets auf Kieselsäure auszudehnen.

Die Kieselsäure ist teilweise hydrolytisch gespalten und kommt dann in kolloider Form als meta-Kieselsäure ( $H_2SiO_3$ ) oder als Kalzium-, Magnesium- oder Natriumsilikat in ionisierter Form vor.<sup>\*</sup> Kolorimetrische Bestimmung s. S. 100.

Nach Stooff [I] beträgt der Gehalt an Kieselsäure in normalen Trink- und Brauchwässern häufig bis zu 40, zuweilen bis zu 60,

<sup>1</sup> Organische Welt: Chemie der Kohlenstoffverbindungen, anorganische: Chemie des Siliciums. Beim Kohlenstoff Verkettung und Vernetzung von Atom zu Atom, dagegen beim Silicium meist nur unter Dazwischentreten von Sauerstoffatomen.

höchstens bis zu 130 mg/l. Gesundheitlich ist sie anscheinend ohne größere Bedeutung.

Bei Menschen mit empfindlicher Haut soll ein hoher Gehalt des Wassers an Kieselsäure krankhafte Reizungen hervorrufen können. Nach *Holzappel* [1] sind physiologisch „saure Kieselsäureverbindungen“ z. B. Quarz als besonders schädlich für Atmungsorgane anzusehen, während basische z. B. quarzfreie Zemente keine silikoseartigen Erkrankungen zur Folge haben.

**β) Bedeutung für Gewerbebetriebe.** Kieselsäure macht in der Textilindustrie, besonders in der Kunstseidenherstellung, die Faser spröder und stört die Färbeprozesse. In Brauereien wirken Wässer mit einem hohen Gehalt an Natrium-m-silikat aziditätsvernichtend und geben Veranlassung zur schlechten Klärung, da die Kieselsäure mit organischen Kolloiden Komplexe bildet [*Lüers* I]. Für Kesselspeisewasserzwecke ist eine ausreichende Entkieselung des Wassers sehr wichtig (s. S. 175).

**γ) Bedeutung bei Fortleitung des Wassers.** Die Kieselsäure spielt anscheinend bei der Schutzschichtbildung eine Rolle (s. S. 226).

Bei der Filtration über Filterkies tritt in dem  $p_{\text{H}}$ -Gebiet 5–6 praktisch keine Zunahme des Gehaltes an Kieselsäure ein [*Haase* und *Dardanelli* I]. Bei sehr sauren Wässern und ebenso bei alkalischen Wässern ist anfangs eine geringe und später eine beträchtliche Zunahme der Kieselsäureaufnahme festzustellen.

**δ) Wasserbehandlung.** Nur in seltenen Fällen ist bei Trink- und Brauchwasser die Entkieselung notwendig.

Eine Verminderung des Kieselsäuregehaltes tritt meist durch die vorgenommene Wasserbehandlung, z. B. Ausflockung mit Kalk, Aluminium usw., ein.

#### t) Härte.

**α) Entstehung und Beurteilung.** Die *Gesamthärte* eines Wassers wird durch die in ihm enthaltenen Kalzium- und Magnesiumverbindungen bedingt. Die Bi- und Monokarbonate dieser beiden Elemente bilden die *Karbonathärte* (vgl. S. 100). Die Chloride, Nitrate, Sulfate, Phosphate, Silikate und Humate des Kalziums und Magnesiums stellen die *Nichtkarbonathärte* dar (s. S. 100).

Einen Anhaltspunkt für die Bezeichnung der Härtestufen gibt Tabelle 5 b S. 247.

In den einzelnen Ländern sind die Übereinkommen verschieden für den Maßstab, den man der Härte als Härtegrad zugrunde gelegt hat.

Näheres und die Umrechnungsfaktoren sind aus der Tabelle 5 a S. 246 zu ersehen.

In Deutschland nimmt man Kalziumoxyd, und zwar 10 mg CaO im Liter. Die Magnesia muß hierbei auf den Kalkwert umgerechnet werden:  $\text{MgO} : \text{CaO} = 40 : 56 = 1 : 1,4$ ; s. S. 103 u. 105.

Nach *Stooff* [1] haben normale Trink- und Brauchwässer einen Gehalt an Kalzium von meist unter 130, in der Regel unter 200 mg/l und an Magnesium fast stets unter 50 mg/l. Diese Angaben würden 13° bzw. 20° d Kalkhärte (CaH) und 7° d Magnesiaihärte (MgH) entsprechen.

Der wichtigste Bestandteil des Wassers ist sein Kalziumgehalt (vgl. S. 105). Insbesondere für Gewässer ist er von allergrößter Bedeutung S. 226 u. [*Thiemann II*, Bd. XIII, *Pia*].

*Minder* [I] benutzt die Karbonathärte zur Erforschung von Grundwasserfeldern. Er entnimmt in bestimmten zeitlichen Abständen an möglichst vielen gleichmäßig verteilten Stellen Grundwasserproben, trägt die Werte der Karbonathärten in Karten ein und verwendet die Punkte gleicher Karbonathärten zu Härtekurven. Er kann hierdurch namentlich bei Uferfiltration aus den Härtekurven die Richtung der Flußinfiltration erkennen, deren relative Größe berechnen sowie überhaupt die Fließrichtung des Grundwassers ersehen.

Ein ähnliches Mittel gibt *O. Mayer* [I] an. Er bezieht die als Kalziumoxyd ausgedrückte Karbonathärte auf 100 Teile Abdampfückstand. Mit dieser „Karbonatzahl“ konnte er die Beeinflussung von Bodenwasser durch die Donau feststellen, während durch die Messung der Temperatur nichts auszurichten war.

Eine erhöhte Härte kann ein Anzeiger für Grundwasserverunreinigungen sein (s. S. 13) u. [*Heinsen I*, *Haupt Ib*].

Magnesiumsalze sind meist in geringeren Mengen als Kalziumsalze in Wässern vorhanden.

Die in der Kaliindustrie anfallenden Laugen haben einen großen Gehalt an Magnesiumchlorid und Natriumchlorid. Das Magnesiumchlorid wurde früher fast ganz in die Flußläufe abgeleitet. Besonders machte sich dies in der Weser bemerkbar, aber auch in der Elbe bei Hamburg wurde ein Ansteigen des Salzgehaltes und der Härte festgestellt.

Bei Beurteilung einer Beeinflussung von Brunnenwasser kann man das Verhältnis des Magnesiumgehaltes zum Kalziumgehalt mit zuziehen.

Harn und Jauche sowie manche Abwässer haben ein relativ hohes Verhältnis Mg:Ca. Man kann daher auch dieses Verhältnis zur Beurteilung benutzen, wenn die übrigen Kriterien auf derartige Verunreinigungen hinweisen und das für die betreffende Gegend übliche Verhältnis bekannt ist.

Es ist nicht zu verkennen, daß der Aufbau des menschlichen Körpers Kalzium sowie Magnesium und überhaupt Mineralsalze erfordert. In den Nahrungsmitteln (besonders kalkreich Blattgemüse und Kuhmilch) ist der Härtebildnergehalt so groß, daß keine Bedenken bestehen, Wasser, das nur 1–2 Härtegrade aufweist, so zu bewerten wie etwa ein hartes Fluß- oder Grundwasser. Über die Verwendung von Destillat auf Frachtschiffen s. *Blaum* [I].

Weiches Wasser ist insofern nicht angenehm, als es häufig einen faden und matten Geschmack hat.

Harte Wässer, besonders mit einem Gehalt an Kalziumbikarbonat, schmecken im allgemeinen gut. Selbst sehr harte Wässer sind nicht gesundheitsschädlich.

Bei Menschen mit empfindlicher Haut soll allerdings das harte Wasser beim Waschen anfangs durch Bildung leichter Hautausschläge etwas stören. Die Haut wird durch Verstopfen der Poren spröde und die Haare strählig.

Nach der Wasserstatistik [III, 35] sind sehr harte Wässer in:

Alsleben 30,9, Benzheim 34,6, Bernburg 48,6, Bleicherode 49,7, Bodenheim 37,6, Eisleben 36,0, Göttingen 28,9–36,5, Köthen 35,2, Merseburg 35,3, Neckarsulm 41,6, Nienburg 51,4, Schöningen (Braunsch.) 68,9–81,2, Tübingen (Br. II) 30,3. Würzburg 37,3–35,9° d (GH).

Im allgemeinen übersteigt die Karbonathärte 20° d nicht.

Zentralwasserversorgungen, bei denen die Karbonathärte fast der Gesamthärte (in Klammern) in dieser Höhe entspricht, sind [III, 35] in Limburg a. d. L. (20,7) 20,7°, Lindau (20,2) 17,9°, Landesversorgung Württemberg (20,2) 17,9°, Mergentheim (22,1) 19,9°, Meseritz (21,8) 20,4°, Niederbreisig (26,9) 23,2°, Weinheim/Bergstr. (25,3) 20,4°.

Es gibt aber auch Versorgungen mit außerordentlich geringer Härte:

Arnau (Sudetengau) 0,4, Schalkau i. Th. 0,3, Wunsiedel i. B. 0,5, Eibenstock 0,5, Schwarzenbach a. d. S. 0,8° d usw.

**β) Bedeutung für Wirtschaftszwecke.** In der Küche. Fleisch und Hülsenfrüchte kochen bei mangelnder Ausnutzung im harten Wasser nur schwer weich. Bei verschiedenen Getränken, wie Kaffee, Tee, beeinträchtigt hohe, besonders durch Magnesiumchlorid bewirkte Härte, den Wohlgeschmack. Auch treten bei Herstellung von heißen Getränken leicht Trübungen durch teilweise Ausscheidung der Karbonathärtebildner ein. Bei Kakao und Mehlsuppen wird die Flüssigkeit nicht seimig, sondern flockig.

In der Wäsche. Da Kalzium- und Magnesiumsalze mit den Fettsäuren der Seife unlösliche Verbindungen eingehen, ist hartes Wasser zum Waschen nicht recht brauchbar<sup>1</sup>. Es führt zum Verfilzen und vorzeitigen Verschleiß der Fasern. Die Wäsche nimmt hierbei häufig auch noch einen unangenehmen Geruch an. Nach experimentellen Feststellungen verbrauchen 10 g Kalk 160 g Kernseife, also demnach 1 m<sup>3</sup> Wasser von 1% 160 g und von 18° d 2,9 kg Seife.

Besondere Richtlinien hat das Wäschereigewerbe herausgegeben [III, 18].

Im Brauereibetrieb. Die Bikarbonate des Kalziums, Magnesiums und des Natriums gehören zu den aziditätsvernichtenden und die Sulfate, Chloride und Nitrate des Kalziums und Magnesiums zu den aziditätsfördernden Salzen [Lüers I].

Die bekanntesten Brauwässer haben folgende Zusammensetzung:

mg/l	München	Pilsen	Dortmund	Wien
Gesamtrückstand . . . . .	284,0	51,2	1110	947,8
Kalk(CaO) . . . . .	106,0	09,8	367	227,5
Magnesia (MgO) . . . . .	30,0	01,2	38	112,7
Sulfat (SO <sub>3</sub> ) . . . . .	07,5	04,3	240,8	180,3
Ammoniak . . . . .	—	—	—	—
Nitrat . . . . .	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
Chlorid . . . . .	2	5	107	39
Gesamthärte % . . . . .	14,8	1,6	41,3	38,5
Nichtkarbonathärte % . . . . .	0,6	0,30	24,5	7,6
Karbonathärte % . . . . .	14,2	1,3	16,8	30,9

Für sonstige Verwendungszwecke. Für Zellwolleherstellung ist weiches Wasser erforderlich. Für Warmwasserversorgungsanlagen sind Wässer mit einer mittleren Karbonathärte vorzuziehen (s. S. 165). Für Kesselspeisewasser sind harte Wässer möglichst nicht unbehandelt zu verwenden (s. S. 174).

**γ) Bedeutung bei Fortleitung des Wassers.** Wässer mit hoher Karbonathärte und geringem Kohlensäuregehalt scheiden in den

<sup>1</sup> Enthärtung s. unter d. Auch durch die Zugabe höherer Karbonsäuren kann u. a. die Härte unschädlich gemacht werden. DRP. 718981 Kl. 8i vom 5. III. 1942. Im Handel erhältlich als Trilon A u. B (I. G. Farbenindustrie).

Leitungsrohren allmählich etwas Kalziumkarbonat ab. Dagegen haben weiche, Kohlensäure enthaltende Wässer metallangreifende Eigenschaften.

**δ) Wasserbehandlung.** Wässer mit hoher Karbonathärte (z. B. 15° und darüber) lassen sich verhältnismäßig leicht durch Kalkzusatz in einem Wasserwerk zentral enthärten. Wirtschaftlich schwerer zu vertreten ist eine Enthärtung, wenn vor allem Nichtkarbonathärte vorliegt.

Besonders wichtig ist eine Enthärtung in Wäschereien, für Waschküchen von Häuserblocks und für viele Fabrikationswässer.

Enthärtungsverfahren s. S. 176.

#### u) Eisen (s. S. 107).

**α) Entstehung und Beurteilung.** Einen hohen Eisengehalt haben besonders die Wässer aus alluvialen und diluvialen Bodenschichten, insbesondere die Grundwässer der Norddeutschen Tiefebene.

Ganz allgemein bezeichnet man einen Eisengehalt im Wasser von 0,3 bis 0,5 mg/l Fe als erhöht, von 0,5—1,0 mg/l Fe als ziemlich hoch, 1,0—3,0 mg/l Fe als hoch und darüber hinaus als sehr hoch.

Neben dem Eisen enthalten namentlich Tiefenwässer oft noch Ammoniak und Schwefelwasserstoff gelöst. Das Eisen kommt in den meisten Fällen in gelöster Form vor.

Das aus der Tiefe geförderte eisenhaltige (meist Fe(II)-bikarbonat enthaltende) Wasser sieht in der Regel klar und farblos aus. Aber nach Stehen an der Luft zeigt das Wasser einen leichten Schleier, der zusehends an Stärke zunimmt.

Das Wasser wird bei gleichzeitiger Gelbfärbung opalisierend und schließlich trübe und bildet häufig eine ölähnliche Schwimmschicht von sich ausscheidenden Eisenverbindungen. Unter Abscheidung von gelbbraunen Flockchen von Eisen-(III)hydroxyd (Eisenerker) klärt es sich meist nach einiger Zeit wieder. Durch Schütteln mit Luft wird die Eisenausfällung in den meisten Fällen beschleunigt.

Das Eisen ist vereinzelt auch als Sulfat und Chlorid namentlich in Grubenwässern enthalten, sehr häufig aber auch als Humat, d. h. in organischer Bindung in Moorwässern. Das Wasser hat dann meist einen dumpfig moorigen Geruch und eine gelblich bis gelbbraune Farbe, je nach dem Gehalt an Huminstoffen. Derartige Wässer scheiden das Eisen für gewöhnlich nur schwer aus. In stark eisenhaltigen Wässern findet man sehr häufig auch Mangan (s. S. 158).

Nach der Wasserstatistik [III 35] kommen besonders hohe Eisengehalte in nachstehenden Orten vor. (Die eingeklammerten Zahlen sind der Mangangehalt.)

Bitterfeld (Grundw.): 6,5 mg/l (1,4 mg/l); Hamburg (Grundw. Curslackfassung 1): 7,0 (0,1—0,9); Aurich (Grundw.): 9,0 (0,3); Wittenberg (Grundw.): 15,8 (Spuren); Münster i. W. (Grundw.): 16,0; Elsterwerda (Grundw.): 16,8 (0,7); Lehrte (Grundw.): 17,0 (0); Senftenberg (Grundw.): 17,0—19,0 (0,5—0,7); Luckau (Grundw.): 16,0; Elsfluth-Brakel/Wesermarsch (Grundw.): 26,4 (1,9); Königsberg (Oberflächenw.): 38,0 (0).

Gesundheitsschädlich ist selbst ein hoher Eisengehalt des Wassers nicht.

Jedoch können, zumal bei Kindern mit empfindlichem Magen, infolge des Genusses größerer Mengen stark eisenhaltigen Wassers, nüchtern getrunken, Magen- und Darmstörungen<sup>1</sup> auftreten.

Schon Mengen von 0,3 mg/l Fe(II) im Wasser verursachen oft einen bereits wahrnehmbaren Geschmack nach Tinte und in Verbindung mit Humusstoffen einen moorigen Geschmack. Zur Bereitung von Kaffee, Tee usw. ist eisenhaltiges Wasser wenig oder gar nicht geeignet.

Für die Zähne ist ein Wasser mit einem hohen Gehalt an gelösten Eisenverbindungen wegen ihrer allmählichen Gelbbraunfärbung nicht günstig.

Die Appetitlichkeit eines Wassers wird infolge der Trübung und Bildung von gelbbraunen Eisenhydroxydflockchen nicht unwesentlich herabgesetzt.

Von Tieren, namentlich Pferden, wird eisenhaltiges Wasser im allgemeinen nicht gern genommen. Eine gewisse Gewöhnung kann eintreten. Jedoch kann es besonders bei Pferden zu Appetit- und Verdauungsstörungen kommen.

Wässer mit hohem Gehalt an gelösten Eisen- und auch an Manganverbindungen sind für viele Pflanzen mehr oder weniger schädlich. Bei empfindlichen Pflanzen, wie z. B. bei manchen Alpenrosen und bei verschiedenen Farnen, stören schon geringere Eisen- und Manganmengen im Wasser.

Im Haushalt (z. B. bei der Wäsche) und bei der gewerblichen Nutzung gibt eisen- und manganhaltiges Wasser durch Fleckenbildung sowie Verfärbung (gelb bis braun) zu Klagen Anlaß, da die farblosen Eisen(II)- und Mangan(II)verbindungen sich zu braunen Eisen(III)- oder braunschwarzen Mangan(III)- bis Mangansuperoxydverbindungen oxydieren.

Bei derartigen Flecken ist von einer Verwendung von Oxydationsmitteln zur Beseitigung abzuraten. Dagegen kommen in Betracht: Burmol, Oxalsäure, Zitronensäure, Ammoniumfluorid usw.

Das Eisen verleiht der Wäsche einen unangenehmen (muffigen) Geruch und haftet an im Haushalt verwendeten Gefäßen sowie an den Gewebefasern ziemlich fest.

**β) Bedeutung in Gewerbebetrieben.** Für viele gewerbliche Betriebe wie Bleichereien, Gerbereien, Brauereien, Färbereien, Zeugdruckereien, Wäschereien, Leim-, Stärke-, Papiergewinnung, Herstellung photographischer Platten, künstlicher Zellstoffseide usw. ist eisenhaltiges Wasser nicht anwendbar. Hier können schon Mengen über 0,1 mg/l Fe im Wasser stören. Für Kunstbleichereien und zur Herstellung sehr feiner Papiere ist ein nahezu eisenfreies Wasser unter 0,05 mg/l Fe erforderlich.

Das Glas- und Tonwarengewerbe braucht ebenfalls möglichst eisenfreies Wasser.

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

Für Brauereizwecke stört ebenfalls eisenhaltiges (Eisen(II)bikarbonat enthaltend) Wasser, da das Eisen die Farbe und den Geschmack des Bieres sowie das Aussehen des Schaumes beeinflußt.

Bei der Kunsteisherstellung ist möglichst eisen- und auch manganfreies Wasser geboten, um störende Färbungen des Eises zu verhüten.

Beim Kühlwasser verursacht ein hoher Eisengehalt leicht ein allmähliches Verschlammen der Pumpen und Rohrleitungen. Ebenso wenig eignet sich eisenhaltiges Wasser zum Speisen öffentlicher Springbrunnen, da es die Figuren und Becken mit braunem Eisenoxyd überzieht.

<sup>1</sup> Nach *Nehring* (Reichsanstalt f. Wasser u. Luftgüte) s. *Klut* 7. Aufl.

**γ) Bedeutung bei Fortleitung des Wassers.** Eisenhaltiges Wasser ist ungeeignet für eine Zentralversorgung. Mehr als 0,2 mg/l Fe genügen manchmal bereits, um Ablagerungen und Verstopfungen in den Rohren hervorzurufen. Häufig werden diese Verschlämungen noch durch das Auftreten von Eisen- und Manganbakterien (s. S. 158) vermehrt, die durch Wucherungen die Rohrleitungen verengen können.

Bei Rohrleitungen, die durch Eisenabscheidungen verschlammte sind, kommt zu ihrer Reinigung am besten eine mechanische Behandlung mittels sog. Durchziehapparate in Form von Schabern und Bürsten in Betracht. Chemische Mittel, wie z. B. Anwendung von Mineralsäuren, sind im allgemeinen nicht zu empfehlen, da sie leicht die Metallwandungen angreifen. (Vorsichtige Dosierung, reichliches Nachspülen.)

Auch bei gut enteisenen Wässern wird in allen größeren Rohrnetzen und besonders in langen Endsträngen sowohl etwas Eisen aus der Rohrleitung aufgelöst als auch in Form von Eisenhydroxyd abgelagert.

Bei verstärkter oder veränderter Strömungsrichtung im Rohrnetz können derartige Ablagerungen abgerissen werden, die dann eine plötzliche Trübung des Wassers verursachen. In solchen Fällen muß man das getrübe Wasser so lange ablaufen lassen, bis es klar wird.

**δ) Wasserbehandlung.** Durch ein geeignetes Enteisenungsverfahren mit anschließender Filterung läßt sich im allgemeinen das Eisen beseitigen<sup>1</sup>.

Zunächst bildet sich die Hydrosolform, d. h. die oxydierten Eisen(III)-verbindungen bleiben kolloid gelöst. Häufig findet die Umwandlung in die Hydrogelform erst auf den Filtern statt. Die Oxydationsgeschwindigkeit und die Umwandlung in die Gelform ist meist proportional dem  $p_{\text{H}}$ -Wert.

Die Enteisenung<sup>2</sup> erfolgt durch Filtration<sup>3</sup> entweder nach Verrieselung (Rieseler, Spritzdüsen oder Einblasen von Luft) in offenen Enteisenungsanlagen oder in vollkommen geschlossenen Anlagen, bei denen die Belüftung [die häufig eine milchige Trübung (bald von selbst wieder verschwindend) bewirkt] durch Schnüffelventile oder durch Kompressoren erfolgt. Das enteisenete Wasser soll nicht mehr als 0,1 mg/l Fe enthalten.

Für eine geschlossene Enteisenungsanlage (bis 1 atü) empfiehlt *Hugelman* [1] aus Ersparnisgründen Druckfilter aus Eisenbeton, da sie einen geringen Kostenaufwand erfordern und die schwer zu lösenden Fragen des Schutzanstriches hierbei entfallen.

Beim Bau von Wasserwerken wird die Eisenschlammfrage häufig nicht genügend berücksichtigt.

Enteisenungs-Schwierigkeiten bieten Huminverbindungen<sup>4</sup>, Azidität<sup>5</sup> (hoher Kohlensäuregehalt bei sehr geringer Karbonathärte oder sogar freie Mineralsäure), ein gleichzeitiger Manganengehalt<sup>6</sup> usw.<sup>7</sup>

<sup>1</sup> Bei Wässern, die über 0,3 mg/l Fe enthalten und in längeren Wasserleitungen fortgeführt werden, ist eine Enteisenung entschieden angezeigt.

<sup>2</sup> S. auch *R. Schmidt* [1e] und *Schumacher* [1].

<sup>3</sup> Häufig zunächst über gröberes Material (Kies, Lava, Koks usw.) und dann über 1–1,5 mm Sand.

<sup>4</sup> Zusatz von Flockungsmitteln usw.

<sup>5</sup> Vorherige Entsäuerung.

<sup>6</sup> Häufig ist nach der Enteisenung eine Entmanganung notwendig.

<sup>7</sup> *R. Schmidt* [1e] empfiehlt auch als Enteisenung die Entkarbonisierung (s. unter Entmanganung).

Näheres findet man im Schrifttum u. a. bei *Olszewski* [II], *Gross* [II] und *Sierp* [Ic].

#### v) Mangan (s. S. 110 u. 158).

**α) Entstehung und Beurteilung.** Das Mangan ist ein sehr häufiger Begleiter des Eisens (s. S. 155).

Es ist ein weitverbreitetes Element. Man findet Mangan viel in oberflächlichen alluvialen Schichten, ferner in allen forstlich wichtigen Holzarten und in vielen Lebens- und Genußmitteln, wie Roggen, Linsen usw.

Das Mangan hat besonders für Zentralwasserversorgungen eine erhöhte Bedeutung gewonnen.

Außer in Breslau, wo das Rohwasser nach der Wasserstatistik [III, 35] in den Flachbrunnen der nördlichen Leitung 0,6 mg/l Mn und denen der südlichen 0,8 mg/l Mn — bei einem Eisengehalt von 4,5 bzw. 4,0 mg/l Fe — enthält, hat das Rohwasser noch hohe Manganwerte (Fe-Werte in Klammern) in: Bautzen 0,8—1,2 (4,9—5,3); Dresden-Tolkewitz 0,8 (0,18); Frankfurt a. d. O. 1,0 (2,0); Merane 1,4 (2,9); Braunschweig 1,2 (5,0); Krefeld 1,2 (2,0).

In gesundheitlicher Hinsicht ist der Mangangehalt eines Wassers unbedenklich.

Ähnlich dem Eisengehalt stört Mangan auch bei der Kaffee- und Teebereitung, bei der Wäsche usw.

**β) Bedeutung in Gewerbebetrieben.** Für technische Betriebe [*Sierp* Ic] wie Wäschereien, Bleichereien, Färbereien, Papier-, Stärkefabriken usw. ist manganhaltiges Wasser noch ungeeigneter als eisenhaltiges. Hier stören schon oft Mengen über 0,1 mg/l Mn. Bei der Entwicklung von photographischen Platten und Filmen sowie bei der Verarbeitung von Positivpapieren können schon Mengen unter 0,1 mg/l Mn im Wasser durch Verfärben der Schicht und des Papiers störend wirken.

**γ) Wasserbehandlung.** Sehr oft gsnügt, wie bei der Enteisung, eine Sandfiltration mit evtl. Belüftung. Da das Mangan(II)-ion erst bei einem  $p_{\text{H}}$ -Wert über 10 durch den Luftsauerstoff oxydiert wird, so ist die Wirkung der üblichen Entmanganung im Filter begründet. Wenn nach längerer Einarbeitungszeit merkliche Braunsteinmengen<sup>1</sup> sich im Filter gebildet haben, so wirkt das Filter entmanganend. Nach *Tillmans*, *Hirsch* und *Grohmann* [I] ist die Adsorption proportional der Oberfläche. Häufig ist auch eine Zugabe geringer Mengen Kaliumpermanganat oder eine weitgehende Entsäuerung ( $p_{\text{H}}$ -Wert über 8) erfolgversprechend. Gewisse Crenothrix- und Clonothrixformen scheinen in manganhaltigen Wässern besonders gern zu wuchern. In Schnellfiltern unterstützen sie durch ihre Lebenstätigkeit (Abscheidung von oxydierten Manganverbindungen in ihren Scheiden) die Entmanganung.

Über weitere Verfahren zur Entmanganung s. *Olszewski* [II], *Nachtigall* [I] und *Sierp* [Ic].

Die Entmanganung kann z. B. erfolgen: 1. Filtration durch braunsteinhaltiges Material; 2. Filtration durch Manganpermutit oder Magnoeentmanganungs-

<sup>1</sup> Durch hydrolytische Spaltung ist meist im Wasser Mangan(II)-hydroxyd enthalten, das sich auf den Kies als feines Häutchen niederschlägt und allmählich zu Mangan(III)-verbindungen und weiterhin zu Braunstein oxydiert wird.

material und 3. durch Fällmittel, z. B. Kalk, mit nachfolgender Sandfiltration (teilweise oder ganze Entkarbonisierung).

Die Ursache und die Bekämpfung einer Manganstörung in einem Wasserwerk geben *He. Beger* und *Haase* [1e] an.

Für Zentralversorgungsanlagen sollte der Mangangehalt eines Wassers zur Vermeidung von irgendwelchen Störungen im Betriebe 0,1 mg/l Mn nicht übersteigen. Eine Entmanganung muß so arbeiten, daß der Mangangehalt höchstens 0,05 mg/l Mn beträgt.

#### w) Blei.

**α) Entstehung und Beurteilung.** Blei kann aus dem Untergrund aufgenommen werden. Es kommt dies aber fast nur in Gegenden vor, in denen Bleibergbau betrieben wird.

In Kriegszeiten kann eine unmittelbare Wasservergiftung auch durch Zusatz von Bleiverbindungen erfolgen. Die akute Bleivergiftung durch eine größere Bleidosis kommt fast ausschließlich in solchen Fällen vor.

Das Blei ist aber ein Gift, dessen Aufnahme selbst in minimalen Mengen, sofern die Aufnahme eine gewisse Zeit hindurch regelmäßig erfolgt, zu schweren Erkrankungen führen kann (Akkumulierung).

Das Blei wird besonders in der Leber, den Nieren, den Knochen und im zentralen Nervensystem ausgeschieden [*Spitta* 1c].

Die giftige Wirkung hängt nicht allein von der Menge, sondern auch von der Widerstandsfähigkeit des menschlichen Organismus dem Gifte gegenüber ab (*Fuhss, Bruns* u. *Haupt* II.)

*Höll* [1] berichtet über Untersuchungen, die einwandfrei gezeigt haben, daß sich bei andauernder Zufuhr von 0,3 mg/l Pb nur wenig übersteigenden Bleimengen Symptome der chronischen Bleivergiftung zeigten. Eine tägliche Bleizufuhr von über 0,1 mg/l Pb ist nach *Weyrauch* u. *Müller* [1] auf die Dauer für den Organismus als bedenklich anzusehen.

**β) Bedeutung bei Fortleitung des Wassers.** Am wichtigsten ist die Bleiaufnahme, die das Wasser nachträglich erfährt, wenn es durch Blei- oder bleihaltige Rohre geleitet wird (s. S. 221).

## 2. Bakteriologischer Befund.

### a) Allgemeines.

Die Bakterien, die im Boden die Zersetzung von organischen Pflanzen- und Tierresten bewirken, werden, wie auf S. 120 bereits ausgeführt, Saprophyten genannt. Sie stehen der Gruppe der Parasiten gegenüber, die vom lebenden Stoff sich auf Kosten ihrer Wirte ernähren.

Zu den ersteren gehört im wesentlichen die Bodenflora<sup>1</sup>. Der Erdboden ist gewissermaßen die Werkstatt der mineralisierenden Bakterien. In den oberen Bodenschichten leben die kohlenensäure- und sauerstoffbildenden Bakterien. Die tieferen Schichten sind namentlich die Zone der nitrifizierenden Bakterien. Wo der Regen auf nicht gänzlich unverschmutztes Ödland fällt, ist sein Wasser der Verschmutzung, z. B. auch durch menschliche und tierische Abfälle, ausgesetzt, bis die filtrierende Wirkung des Bodens oder die

<sup>1</sup> Am Ende einer langen Trockenperiode werden weniger Keime im Boden gefunden als zu Beginn (Bildung von Dauersporen). Nach dem ersten Regenfalle tritt starke Vermehrung ein.

biologischen Reinigungskräfte in Flüssen, Seen oder Teichen, oder beide Vorgänge gemeinsam, das Wasser wieder gereinigt haben.

In den ersten Abschnitten des Reinigungsprozesses gehen auch die meisten der aufgenommenen krankheitserregenden (pathogenen) Bakterien durch Sedimentation, Licht, Temperatur, Konkurrenzkampf der Bakterien untereinander, durch die Wirkung der Bakteriophagen und Protozoen sowie beeinflusst durch die chemische Zusammensetzung des Wassers zugrunde.

#### b) Keimzahlen.

Ein Grenzwert des Keimgehaltes ist nur für die Filtrate langsamer Sandfilter festgelegt worden (s. S. 122). Er beträgt 100 Keime für 1 cm<sup>3</sup> Wasser und bezieht sich nur auf den vom Reichsgesundheitsamt angegebenen Gelatinenährboden mit einer Bebrütungszeit von 48 Stunden bei 22° und einer Lupenausählung (s. S. 123).

(Werden andere Temperaturen oder andere Nährböden gewählt oder die Bebrütungszeit verkürzt und dann die Kolonien mikroskopisch ausgezählt, so werden meist abweichende Zahlen gefunden.)

Für andere Fälle sind kaum Grenzwerte festzulegen. Aus der Tiefe gefaßtes Grundwasser in feinkörnigem Boden ist praktisch keimfrei.

Nach *Spitta* [Ia] sollen uferfiltriertes und infiltriertes Grundwasser (künstliche Grundwasseranreicherung s. S. 12) sowie Quellwasser aus einem von Verunreinigungen im wesentlichen geschützten Einzugsgebiet wohl meist eine zweifelhafte Zahl nicht übersteigenden Keimgehalt aufweisen. Das gegenüber dem Grundwasser oft weit weniger infektionssichere Quellwasser ist (s. S. 14) oft Schwankungen in der Keimzahl ausgesetzt, die z. B. auf Niederschläge zurückgeführt werden können. Dagegen können namentlich bei Einzelbrunnen wohl infolge von Mängeln in der Ausführung, aber auch durch längere Stagnation Keimzahlen von über 200—300 und darüber beobachtet werden.

Die durch Stagnation bewirkte Keimsteigerung macht sich besonders bei einer Bebrütung der Gelatine-Kulturschalen bei 22° bemerkbar, weniger der Agar-Schalen bei 37°. Es empfiehlt sich daher sowohl die Keimzahl bei 22° als auch bei 37° für eine Beurteilung hinzuziehen (unter ev. Benutzung von Silikatnährboden s. S. 242). Da die Keimzahlen bei 22° oft etwas niedriger als auf dem Gelatinenährboden sind, ist bei Trinkwasser eine Gelatineplatte mit anzusetzen.

Die Keimzahlen geben besonders dann gute Fingerzeige, wenn sie durch die Ortsbesichtigung richtig verwertet werden.

In dem mit keimtötenden Mitteln behandelten Wasser sollen in der Regel weniger als 10 Keime (in 1 cm<sup>3</sup>) auf dem Gelatinenährboden [III, 4 u. 35] enthalten sein.

#### c) *Bacterium coli*.

Äußerst selten gelingt es, im Wasser pathogene Keime nachzuweisen. Man hilft sich daher als Indikatoren mit Bakterien, die meist in großer Zahl in verschmutzten Wässern vorkommen und während der biologischen Reinigung so verschwinden, daß man ihre Abwesenheit in einer bestimmten Wassermenge fordern darf. Es sind namentlich drei Bakterienarten maßgebend: *Bacterium coli*,

*Streptococcus faecalis* (ovalis, *Enterococcus*) und *Bacillus enteritidis* sporogenes (*Bacillus Welchii*).

Während namentlich der Nachweis einer Verschmutzung durch die zweite Bakterienart sich in außerdeutschen Ländern sehr verbreitet hat, wird in Deutschland fast nur der Nachweis von *Bacterium coli* gepflegt (s. S. 124).

Neben dem Vorkommen von *Bacterium coli* als Darmbewohner in Warm- und Kaltblütern kommen auch noch atypische Colibakterien in Betracht. Es sei auf die umfangreiche Literatur [*Ohlmüller* und *Spitta II*] hingewiesen.

*Spitta* [Ia] sieht ein Wasser, das in 100 cm<sup>3</sup> *Bacterium coli* vermissen läßt, für Trinkwasser als hygienisch gut an und gibt sich bei nicht echtem Grundwasser auch mit dem Fehlen in 50 cm<sup>3</sup> zufrieden.

Bei Einzelbrunnen in dicht bevölkerten Gegenden<sup>1</sup> und bei Notwasserversorgungen wird man sich mit dem Fehlen des *Bact. coli* in 25 cm<sup>3</sup> (evtl. sogar in 10 cm<sup>3</sup>) begnügen müssen.

Im desinfizierten Trinkwasser soll beim Ansetzen von 2mal 100 cm<sup>3</sup> möglichst in beiden Proben *Bacterium coli* fehlen, mindestens aber in einer Probe [*Spitta Ia*].

#### d) Nachträgliche Infektion.

Nach *Keim* [Ib] kommen in dem den Filterkies (bei der Enteisung in geschlossener Anlage überziehenden Eisen(III)-hydroxydschlamm erhebliche Bakterienmengen (aus der zugefügten Preßluft) vor. Sie treten nicht in Erscheinung, wenn beim Spülen Eisenflockchen entfernt werden. Als Infektionsträger spielt aber nach *Spitta* [I d] die Luft keine Rolle.

Mit zunehmender Reinheit verschwindet das lebende Element aus dem Wasser und verringern sich auch die reinigenden biologischen Faktoren, z. B. Saprophyten, Protozoen usw. Das primitive Leben einiger Mikroben, die in das reine Wasser auf dem Wege einer Infektion einfallen können, kann sich daher darin sehr lange halten.

Auf dem Wege zum Verbraucher wird das zugefügte Chlor abgeben und besitzt keine abtötende Wirkung<sup>2</sup> mehr. Nach *Deutschländer* [I] kann bei starker Inkrustation des Rohrnetzes durch Stagnation, Temperaturerhöhung und durch die bei der Oxydation durch anorganische oder organische Substanz (s. S. 70 u. 143) entstehenden Kalorien eine Vermehrung der *gewöhnlichen* Wasserkeime erfolgen.

Da somit ein reines Trinkwasser für eine Infektion sehr aufnahmefähig ist, ist es notwendig, es auch während der Verteilung zu überwachen.

Über die Beurteilung des Leitungswassers im Hause durch Ortsbesichtigung wird verwiesen (s. S. 15).

#### e) Wasserbehandlung.

Klare Wässer können durch oligodynamische Stoffe (besonders

<sup>1</sup> Das Medizinaluntersuchungsamt in Dresden begnügt sich bei Wasser aus Einzelbrunnen seit Jahrzehnten mit dem Fehlen des *Bacterium coli* in 10 cm<sup>3</sup>.

<sup>2</sup> S. unter e) Wasserbehandlung.

Silber<sup>1</sup>, s. S. 114) entkeimt werden. Das Silber wird entweder in der Form einer Silbernitratlösung (meist 0,1 bis 0,3 mg/l) oder mit Silberpräparaten<sup>2</sup> oder durch elektrolytische Zersetzung<sup>3</sup> von Silber angewandt. Namentlich hat sich diese Entkeimungsart bei längerer Speicherung des Wassers<sup>4</sup> bewährt.

Das gebräuchlichste Wasserentkeimungsmittel ist das Chlor<sup>5</sup> (s. S. 91).

Jedes Wasser hat sein Chlorbindungsvermögen (s. Chlorbedarf S. 94). Bei  $p_H$  über 7,8 wird die Wirkung vermindert. Beschleunigt wird sie durch kräftiges Rühren bei der Zugabe [s. *Folmers* Ia]. Bei dem Überchlorungsverfahren wird der Chlorüberschuß durch Aktivkohle beseitigt. Statt dieser kann bei geringen Chlorüberschüssen schweflige Säure oder Wasserstoffsuperoxyd genommen werden. Eine länger anhaltende Wirkung hat das Chloramin- bzw. Präammonisationsverfahren. Das z. B. in Osterode [s. *Wiederhold* und *Heinsen* I] nach Ammoniakzugabe zugesetzte Chlor ist nach teilweiser Abbindung noch in Bremen nachweisbar.

Der schon durch Spuren von Phenol erzeugte äußerst unangenehme Chlorphenolgeschmack ist durch Ammoniakzugabe<sup>6</sup> nur wenig herabzusetzen (besser Ammoniak + unterchlorige Säure). Auch der Zusatz von Kaliumpermanganat kann oft Erfolg haben. Am besten ist eine Absorption<sup>7</sup> der Phenole. Auf das Ozonverfahren<sup>8</sup> ist hinzuweisen.

Außerdem kann eine Entkeimung durch Bestrahlung<sup>9</sup> erfolgen.

### 3. Biologischer Befund.

#### a) Allgemeines.

Trink- und Hauswirtschaftswasser darf Planktonpflanzen und -tiere oder deren Trümmer, soweit diese als Verunreinigungsindikatoren gelten, nicht enthalten. Nach [III 4] soll ein Wasser frei sein von störenden Beimengungen sowie von Anzeichen, die den Zutritt von Verunreinigungen erkennen lassen.

<sup>1</sup> Oft in Verbindung mit Mangan(II)nitrat (DRP. 720677 Kl. 30i, 14. V. 1934) oder Silbermanganit (DRP. 734020 Kl. 30i vom 12. VII. 1932) oder durch Anätzung mit Oxydationsmitteln (DRP. 712792 Kl. 30i vom 15. IX. 1931).

<sup>2</sup> Z. B. Mikropur Nr. 60 und Nr. 1000 der Katadyn G. m. b. H., Berlin N 4, Invalidenstr.

<sup>3</sup> Katadyn G. m. b. H., Berlin N 4 und Angelmilwerke, Leipzig.

<sup>4</sup> Soll Wasser nur zu Feuerlöschzwecken gespeichert werden, so kann dem Wasser entweder Orthooxydiphenylnatrium 0,2 g/l, oder das Präparat Löwa 0,2 g/l (Fa. Julius Penner, Nahrungsmittelfabrik, Berlin-Schöneberg) und Raschit-Euklin W 1 g/l (Dr. Raschig, Ludwigshafen) zugesetzt werden.

<sup>5</sup> Meist in Form von Chlorgas, Hypochloritlauge, Caporit (I. G. Farben), Elektrolytchlor und unterchlorige Säure, die besonders oxydativ spaltend wirkt (s. S. 91).

<sup>6</sup> Es verbleibt ein etwas bitterer Nachgeschmack des Wassers.

<sup>7</sup> Am sichersten ist die vorherige Phenolabbindung durch Aktivkohle.

<sup>8</sup> Siemens & Halske, Elektrochemie, Berlin-Siemensstadt.

<sup>9</sup> Besonders innerhalb des Wellenbereichs 2300—2500 Angström (DRP. 730197 Kl. 30i vom 5. VI. 1940).

Kommen Pflanzen oder Tiere bzw. deren Trümmer oder andere mikroskopische (biologische) Verunreinigungsindikatoren in einem unterirdisch fließenden Wasser vor, so weisen sie im allgemeinen auf gröbere Verbindungen mit der Erdoberfläche hin. Manche der Lebewesen erlauben einen Rückschluß auf die Zusammensetzung des Wassers, besonders bezüglich des Gehaltes an Nährstoffen und damit in gewissem Umfange auch auf den vorausgegangenen Zutritt von Verunreinigungen. Diese Verunreinigungen können unter Umständen durch die biologische Untersuchung noch zu einer Zeit erkannt werden, wo ihr letzter Zutritt bereits längere Zeit zurückliegt.

Vertreter der meist blinden, subterranean Fauna (besonders das blinde Höhlenkrebsechen *Niphargus*), die in ihrem Vorkommen in Höhlen- oder Spaltenwässern gebunden sind, seien besonders erwähnt, ebenso der auch in Oberflächenwässern vorkommende Brunnendrahtwurm, der ebenfalls an sich keine Bedenken in gesundheitlicher Hinsicht auslöst, und der sich zuweilen auch in sonst hygienisch einwandfreien Wässern findet, da man ihn nicht immer vom Wasser der Trinkwasseranlagen fernhalten kann (s. unter c).

Theoretisch soll ein Trinkwasser frei von Organismen sein. Trotz bester Sandfiltration in den Wasserwerken wird man aber meist durch Feinfiltration (s. biologische Probeentnahme, S. 129) aus größeren Wassermengen pflanzliches oder tierisches Untersuchungsmaterial gewinnen können.

Biologische Vorgänge spielen in den Wasserbehandlungsverfahren des Trink- und Brauchwassers keine so bedeutende und ausschlaggebende Rolle wie bei der Abwasserreinigung (s. S. 210) und dem Vorfluterwasser (s. S. 192).

Es sei u. a. auf die die Biologie des Trink- und Brauchwassers behandelnden Veröffentlichungen von *Kolkwitz* [I b, d u. II a], und *He. Beger* [I u. II a] hingewiesen.

*Kolkwitz* [Ib] hat auf zwei Tafeln (auf die besonders verwiesen wird) die Organismen zusammengestellt, die beim massenhaften Auftreten in Wasserwerken die Veranlassung von sehr unliebsamen Wirkungen (Verstopfungen, Geschmacksbeeinträchtigungen usw.) sein können.

Im allgemeinen sind pflanzliche und tierische Organismen zu unterscheiden.

#### b) Pflanzliche Organismen.

Es kommen u. a. in Betracht: Eisen<sup>1</sup>- und Mangan<sup>2</sup>-Fadenbakterien (bei der Enteisung und Entmanganung des Wassers oder bei Wucherungen im Rohrnetz) und Schwefelbakterien.

In vielen Grundwasserwerken besitzt das Wasser einen Geruch nach Schwefelwasserstoff (vgl. S. 145), der auf anorganische Reduktion zurückzuführen ist. Er kann aber auch durch Fäulnis von organischen schwefelhaltigen Verbindungen oder durch sulfatreduzierende Bakterien (über deren Auftreten in technischen Anlagen *Baier* [I a] und *Schotte* [I] berichtet) entstehen. Hierdurch kann noch nachträglich ein Wasser aggressiv werden.

Anhäufungen von Schwefelbakterien sind häufig in reinen Wasserbehältern

<sup>1</sup> *Z. B. Leptothrix ochracea* oder *lopholesa*, *Gallionella ferruginea*.

<sup>2</sup> *Z. B. Crenothrix (Clonothrix) fusca*, *Leptothrix echinata*. Näheres siehe u. a. bei *Dorff* [II] und bei *He. Beger* [Ic].

durch weiße spinnwebartige Bodenablagerungen oder Überzüge an den Wänden zu erkennen. Hygienisch sind sie aber unschädlich.

Störungen werden auch bei Verwendung von Seewasser durch verwandte Spaltalgen *Oscillatoria Agardhii* und *Aphanizomenon*, die in Sandfilter eindringen und dort nach dem Absterben zersetzt werden, hervorgerufen. Üble Wirkungen in Oberflächenwässern, aber auch in einzelnen Brunnen kann unter Umständen die langsträhige Fadenbakterie *Sphaerotilus* hervorrufen.

Über Algenwachstum in Filteranlagen besteht eine reichhaltige Literatur. Es sei hier nur auf die Arbeiten von *Keim* [Ia] sowie auf die Ausführungen von *Sierp* [Ic] verwiesen.

Wichtig für das Algenwachstum hält *Rosenberg* [I]: Licht, Temperatur und gelöste Stoffe (namentlich Nitrat, Phosphat, Kalziumkarbonat und Silikat).

Nach *Kolkwitz* [Ia] ist zur Algenbekämpfung besonders die Zurückhaltung des Hellrot nötig, da diese Strahlen im Gegensatz zum Ultrarot das Wachstum fördern. Ultrarot ist der Bereich, in dem die Assimilationskurve sehr schnell abfällt. Er empfiehlt daher eine Verglasung mit grünen, blauen oder evtl. violetten Gläsern [durch die Lichtstrahlen der Wellenlängen  $0,6867 \mu$  (*Fraunhofersche* Linie B 7) bis  $0,646 \mu$  (Linie C) ausgeschieden werden sollen.]

Über Algen in Stauseen und Talsperren berichten u. a. *Sopp* [I] und *Sierp* [Ic].

*Holtje* [I] hält etwa 30 Arten für wichtig, davon sind die schlimmsten: *Anabaena*, *Oscillatoria*, *Asterionella*, *Dinobryon*, *Uroglenopsis* und besonders *Synura*, die bis 1 m unter Oberfläche wächst. Algenbekämpfung mit Kupfersalzen (evtl. durch Zerstäubung auf Wasseroberfläche [GWf 80, 544 (1937)]).

Wird eine Mengenfärbung für das bloße Auge durch eine Verfärbung des Wassers sichtbar, so spricht man von Planktonfärbungen, häuft sich die Masse in der Wasseroberfläche, von einer Wasserblüte. Die blaugrünen Wasserblüten können neben der Durchsetzung der oberen Wasserschichten wegen des geringen spezifischen Gewichtes auch eine Art Sahne an der Oberfläche bilden, die wie grüne Ölfarbe erscheint.

Über Algen in Schwimmbädern s. S. 182.

#### e) Tierische Organismen.

Während manche pflanzlichen Organismen in der Wasserreinigungstechnik erwünscht (z. B. Eisen- und Manganbakterien), im Rohrnetz aber unerwünscht sind, sind jedoch die tierischen, mit dem bloßen Auge sichtbaren Organismen bei der Behandlung und Weiterleitung des Trinkwassers meist ganz unerwünscht, da sie außer der Unappetitlichkeit nach dem Absterben noch mehr als die pflanzlichen zu einer sekundären Verunreinigung Veranlassung geben können.

Erstmalig (1890) berichtete *De Vries* über das Leben in den dunklen Räumen der Rotterdamer Wasserleitungen. Von den neueren Arbeiten sind u. a. besonders hervorzuheben *Schellenberg* [I] und *Boettcher* [I].

Die Plage durch tierische Organismen, namentlich in den Leitungen, ist ziemlich verbreitet.

*Boettcher* [I] empfiehlt die Behandlung eines Rohrnetzes mit einer Insektenpulveraufschwemmung<sup>1</sup>. Selbstverständlich ist eine solche Maßnahme nur dort anzuwenden, wo die Leitungen oder Behälter abgestellt und vor Inbetriebnahme wieder gründlich durchgespült werden können<sup>2</sup>. Sonst kann man nur durch häufiges Spülen dem Übelstand etwas begegnen.

Es handelt sich meist um Flohkrebse, Asseln und Borstenwürmer, Nematoden, Zuckmückenlarven (durch Eiablage der Mücken) usw. kommen gelegentlich in Wasserbehältern und der Brunnendrahtwurm (s. unter Allgemeines) in Brunnen vor. An den Wänden der Reinwasserkammern können sich auch Köcherfliegen<sup>3</sup> ansammeln. Sehr unerwünschte Folgen haben auch Dreikantmuscheln (*Dreissensia*), Schwämme (*Spongilla*) und Moostierchen (*Plumatella*).

### C. Warm- und Heißwasser.

Man unterscheidet drei Arten der Verwendung von Warm- und Heißwasser bzw. Dampf:

1. Für Haushalt-, Wasch- und Industriezwecke, 2. für Heizungsanlagen und 3. in Dampfkesselbetrieben.

Dampf wird namentlich in der Industrie zu Kraftzwecken, zum Trocknen, Kochen usw. verwendet.

Vom wirtschaftlichen Standpunkt aus geht das Bestreben nach weitgehendster Ausnutzung der Wärme von Abdampf, der schon Arbeit geleistet hat. Nur wenige Betriebe haben einen wirklich ausgeglichenen Kraft- und Wärmebedarf. Der notwendige Ausgleich wird nach *Splittgerber* [Ic] in der Praxis hergestellt, z. B. durch Erhöhung des Gegendruckes, wenn der auf die Leistungseinheit des Kraftverbrauches bezogene Wärmebedarf größer ist als die je Leistungseinheit der Gegendruckmaschine anfallende Abwärme. Durch Wärmeausnutzung in Abhitzeesseln kann die unmittelbare Dampferzeugung mehr oder weniger entlastet werden. Bei wechselnder Leistungsbeanspruchung kann u. a. durch Aufstellung von Speichern, die eine Dampfverbrauchsspitze kurze Zeit hindurch decken und in Zeiten geringerer Dampfantnahme aufgeladen werden, ein Ausgleich stattfinden.

Die Erwärmung des Wassers verursacht eine Verminderung der Härte durch Bildung unlöslicher Bodenkörper. Während bei Temperaturen unter 100° Wasserstein gebildet wird (bestehend besonders aus Karbonat, daneben Silikat, evtl. wenig Metalloxyd), tritt bei Temperaturen über 100° Kesselstein auf (bestehend neben Karbonat vor allem aus Sulfat, Phosphat, Silikat und Härtebildnern). Die zusammenhängende Form entsteht durch Entwässerung der zunächst wasserhaltigen Niederschläge.

Die Veränderung der Härtebilanz verursacht oft einen Metallangriff, nament-

<sup>1</sup> Es kann auch wasserlöslicher Pyrethrum-Extrakt genommen werden, z. B. von der Fa. Riedel-de Haen, Berlin-Britz.

<sup>2</sup> Giftig für Fische (Aquarien). Auch ist bei der Bekämpfung systematisch zu verfahren, da sonst die Organismen aus anderen Stellen wieder einwandern.

<sup>3</sup> Blau z. B. Ultramarinblau vertreibt die Stubenfliege (z. B. blaue Fenstervorhänge). Das von einer blauen Decke zurückgeworfene Licht genügt, die Fliegen zu vertreiben, auch wenn die Wände anders gefärbt sind.

lich, da die Magnesiumverbindungen, die zur hydrolytischen Spaltung unter Freiwerden des stark sauren Säurerestes neigen, besonders metallangreifend sind.

Bei hoher Temperatur findet nicht nur eine Spaltung der Bikarbonate unter Freiwerden von Kohlensäure statt, sondern auch eine Spaltung des Wassers in Wasserstoff- und Hydroxydionen. Eine Temperaturerhöhung um 1° ergibt eine Abnahme des  $p_{\text{H}}$  um etwa 0,01.

An Werkstoffangriffen beteiligen sich außerdem 1. der Sauerstoff, 2. die Kohlensäure (bei beiden Gasen ist der herrschende Druck besonders wichtig) und 3. Neutralsalze, die durch Erhöhung der Leitfähigkeit die Entstehung von Lokalelementen begünstigen! Ganz allgemein bewirkt die Erhöhung der Temperatur eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeiten.

Besonders wichtig ist die Entstehung von Werkstoffzerstörung durch erwärmtes Wasser bereits dadurch zu verhindern, daß das zur Bereitung des Warmwassers verwendete Kaltwasser sachgemäß aufbereitet wird.

### 1. Warmwasser<sup>1</sup> für Haushalt-, Wasch- und Industriezwecke.

Die Bereitung von Warmwasser erfolgt mit einer Heizeinrichtung und einer Anlage, in der die Übertragung der Wärme auf das Wasser stattfindet, z. B. mit einem feuerbeheizten Dampfkessel und einem Boiler, in dem die Wärme durch eine Heizschlange vom Dampf an das Wasser abgegeben wird. Für eine ausreichende Bemessung des Warmwasserverteilungsnetzes ist zu sorgen, evtl. sind Umwälzpumpen und der Anschluß der weitest gelegenen Zapfstellen an die Umwälzung vorzusehen.

In der Regel benutzt man 50–85° erhitztes Leitungs- oder Brunnenwasser, das zur Bereitung von Speisen, zum Waschen und Baden unbedenklich verwendet werden kann.

Vom Kaltwasser unterscheidet es sich durch seine erhöhte Temperatur und in seinem Verhalten gegenüber metallischen Werkstoffen.

Wenn nach *Naumann* [1e] die Zahlenwerte für eine ganze Reihe von physikalischen Eigenschaften des Wassers (z. B. Absorptionskoeffizient des Wassers für Luft und Sauerstoff, die Dielektrizitätskonstante, spez. Wärme und elektrolitische Dissoziation) in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen werden, so werden mit großer Regelmäßigkeit im Verlauf der Kurven Knickpunkte festgestellt, die stets in der Nähe von 60° liegen. Während bei niedriger Temperatur im Wasser reichliche Molekülschwärme vorhanden sind, wird ihre Zahl bei 60° sehr gering. Infolge der Auflösung der Molekülschwärme, mit denen die Gase bei niedriger Temperatur behaftet sind, verlieren sie ihre Hydrathülle und gewinnen an freier Beweglichkeit. Die chemische Aktivität des Sauerstoffs wird dadurch stark erhöht. Durch diese theoretische Betrachtung wird die Erfahrungsregel, daß Wasserversorgungsanlagen mit Rücksicht auf die

<sup>1</sup> Besonders ist auf DIN 1979 hinzuweisen, in der auch die technischen Vorschriften für zentrale Warmwasserbereitungsanlagen angegeben sind. Die Sicherheitsvorrichtungen richten sich nach DIN 4753, die zugehörigen Warmwasserbehälter je nach Bauart DIN 4801, 4803, 4804. Heißwasserbehälter der Durchlauferhitzer müssen bezüglich der Wanddicken ebenfalls DIN 4801 entsprechen. Bei den Rohrleitungen für die Warmwasserversorgungsanlagen sind auch die DIN 1988 (Techn. Vorschriften für Bau und Betrieb von Warmwasserversorgungsanlagen für Grundstücke) zu beachten. Für Absperr-, Meß- und Regelorgane sind die DIN-Blätter über Armaturen und Meßgeräte zu berücksichtigen.

Korrosionsgefahr nach Möglichkeit mit einer Temperatur unter 60° betrieben werden sollen, gestützt.

Meist wird für die Aufbereitung und Fortleitung des erwärmten Wassers Eisen, besonders Stahl, genommen. So besteht Boilermantel und Heizschlange aus Stahl, seltener aus Gußeisen, die Neben- und Rückleitungen aus unverzinkten oder verzinkten Stahlrohren.

Die Zerstörungserscheinungen treten bei weichen Wässern häufiger auf als bei harten. In der Regel kommt es zu lochförmigem Angriff<sup>1</sup> der Werkstoffe, der durch den Sauerstoff veranlaßt und durch den sich bildenden Rost begünstigt wird. Am stärksten werden Heizschlangen und Boiler betroffen. Sofern eine unvollkommen schützende Sinterbildung auch auf den Heizschlangen stattfindet, ist sie nachteilig wegen des verminderten Wärmedurchgangs.

Die Verwendung verschiedener Werkstoffe, besonders von Kupfer, neben Eisen, ist gefährlich, da Kupferspuren sehr bald in allen Teilen der Eisenanlage zu finden sind und zu Zerstörungen Veranlassung geben.

Zum Schutze gegen Korrosionen kann man vier Wege einschlagen: 1. Verwendung geeigneter Werkstoffe, 2. metallische oder nichtmetallische Schutzüberzüge, 3. sachgemäße Bauweise der gesamten Anlage und 4. günstiges Aufbereitungsverfahren.

Zu 1. Wird Kupfer genommen, so bildet sich meist zunächst eine schützende kristallisierte Kupfer(II)-oxydschicht. Auf größte Reinheit des Kupfers ist Wert zu legen.

Als Obmann des Arbeitsausschusses Korrosionsfragen in Warmwasseranlagen berichtete Kröhnke [Ia-c] über die Korrosionsbeständigkeit der Werkstoffe und kam zu dem Schluß, daß die Frage der Verwendbarkeit von Heimstoffen, die ihren Eigenschaften nach dem Kupfer ebenbürtig scheinen — wenn man von den nur im beschränkten Maße angewandten Austauschstoffen Glas (Boiler aus Glas mit bis zu 100 Liter Inhalt haben sich gut bewährt; für druckfeste Warmwasserbereiter ist das Problem noch nicht einwandfrei gelöst), Porzellan (Porzellanrohre, die durch Verschraubung und Gummimanschetten verbunden werden, haben hohe Widerstandskraft gegen Beanspruchung und Druck, sind aber nicht frostbeständig); Emaile (die höchstens  $\frac{1}{10}$ – $\frac{2}{10}$  mm starke Emaileerschicht, die mit dem Grundwerkstoff den gleichen Ausdehnungskoeffizienten haben muß, hat durch Zusammenarbeit mit den Deutschen Emaile-Werken erfolgversprechend angewandt werden können) und Kupremaplatten und -rohre (vorläufig in 2–3 m Länge, sie haben sich verhältnismäßig gut bewährt) absieht —, zur Zeit noch nicht unbedingt bejaht werden kann.

Aluminium kann nur mit äußerster Vorsicht in Warmwasserversorgungsanlagen verwendet werden. Mialki und Popper [I] beobachteten, daß der Temperatureinfluß hinsichtlich der Korrosionsverstärkung bei Aluminiumlegierungen sich stärker geltend macht als bei Reinaluminium.

Kunst- und Preßstoff sind zur Zeit noch zu temperaturempfindlich.

Zu 2. Überzüge sind meist nicht ganz porenfrei und fördern dann den Lochfraß. Ein Zinküberzug (s. S. 229) schützt nur so lange, als das Zink sich ungehindert im Wasser lösen kann und keine Korrosionsprodukte auf ihm abgelagert werden.

Eine Verzahnung, die besonders bei Kupfer angewandt wird, ist meist

<sup>1</sup> Bei Gußeisen findet, namentlich bei Heizeinrichtungen, weniger Lochfraß statt, dagegen kommen leicht Verkrustungen durch Härteausscheidungen, meist in schlammiger Form, vor.

unnötig, da unter Umständen, namentlich wenn die Verzinnung porös ist, teilweise Deckschichten aus dem Wasser gebildet werden.

Lackartige Anstriche des Warmwasserbereiters, nicht aber des Rohrnetzes, z. B. mit Brauer-Lack, haben sich meist nicht gut bewährt (DIN 4809 U), da sie unbeständig sind. Besser ist oft ein zwei- bis dreifacher dünner Zementanstrich, der aber öfter erneuert werden muß.

Zu 3. Die Warmwasserbereiter sollen zugänglich sein und leicht gereinigt werden können (Grundformen s. auch DIN 4801 und 4804). Ein Entschlammungsstutzen von 100 mm ist empfehlenswert. Die Leitungen sollen vor der Wand oder in leicht zugänglichen Schächten verlegt werden. Manche Anzeichen sprechen dafür, daß sich Niederdruckanlagen korrosionsbeständiger als die geschlossenen Anlagen verhalten. Sehr viele Fälle geben aber auch zu Trugschlüssen Anlaß. Es kommt z. B. vor, daß Warmwasserspeicher von gleicher Bauart im gleichen Straßenzug durchrosten oder nicht. Die ganze Frage ist noch nicht entscheidungsreif.

Über die Verhütung von Korrosionsschaden bei einer Hochdruckwarmwasserbereitungsanlage durch Einbau einer selbsttätigen Entlüftung berichtet A. Schmidt [I].

Zu 4. Nach DIN 4809 U [III, 24] und DIN 2000 [III, 38] kommen folgende Aufbereitungsverfahren in Betracht<sup>1</sup>:

- a) Entsäuerungsverfahren mit Umwälzung und Filterung durch alkalische Masse.
- b) Natriumphosphatverfahren und
- c) Sauerstoffbindungsverfahren.

#### a) Entsäuerungsverfahren.

Warmwasser bzw. das zur Herstellung des Warmwassers verwandte Kaltwasser, muß eine sehr weitgehende Reinheit haben, da Ablagerungen zur Bildung von Lokalelementen führen können. (Es ist daher eine Feinfiltration zu empfehlen<sup>2</sup> [Haase IIb].)

Das Wasser muß bis zum Kalziumkarbonat-Kohlensäure-Gleichgewicht (s. S. 57) entsäuert sein. Wenn dies nicht der Fall ist, so muß durch Vorschaltung eines geeigneten mit alkalischen Massen beschickten Filters oder durch Einschaltung eines solchen Filters in dem Wasserumlauf<sup>3</sup> ein solches Gleichgewicht hergestellt werden. Alkalische Massen sind Magno, Magnesit, Katsarit usw.

Hierfür geben Konrich und Haase [I] Richtlinien<sup>4</sup> an.

#### b) Phosphatverfahren<sup>5</sup>.

Die Phosphatschutzschichten haben meist ein rötlichgelbes Aussehen von geringer Stärke. Durch zu große Zusätze findet eine Ausfällung von Erdalkali-

<sup>1</sup> Weitere Verfahren: Elektroschutz Permutit A. G.-Berlin und Zugabe von Metasilikat (Permutit, A. G. Berlin).

<sup>2</sup> Z. B. Filterscheiben (Seitzwerke, Kreuznach) u. a.

<sup>3</sup> Da sich bei Erwärmung und nachfolgender Abkühlung freie Kohlensäure aus den Karbonaten bilden kann, muß das warme Wasser im Umlauf über alkalisches Material geleitet werden, wenn auch das kalte Wasser als solches nicht anfreigt wirkt. Die Filter müssen gut wirkende Rückspüleinrichtungen besitzen.

<sup>4</sup> Zu der Forderung (geringe Überalkalität), Filtration über alkalische Massen kommt auch Seelmeyer [Ib].

<sup>5</sup> Phosphat bildet mit verschiedenen Bestandteilen des Wassers in Abhängigkeit von dem  $p_{\text{H}}$ -Wert schwerlösliche Verbindungen. Es sind verschiedene Verfahren ausgearbeitet z. B. Killewald KCS-Phosphatverfahren DRP

phosphat statt, die meist nicht schützen, sondern Verstopfungen bewirken. Es kommt vor allem auf eine gute Wirkung der Zusatzmengenregler an.

Da für den Korrosionsschutz meist nur Mengen von 1—5 mg/l  $P_2O_5$  benötigt werden, die auch gesundheitlich<sup>1</sup> ohne Bedenken verwendet werden können, muß das Phosphatverfahren von einer einwandfreien Zumeßeinrichtung abhängig gemacht und Mono-, (bei karbonatärmeren Wässern) Diphosphat genommen werden.

Eine einwandfreie Schutzschichtbildung kann sich nur bei gleichmäßigem Zusatz bilden. Die Zumessung muß sich daher selbsttätig den täglichen und stündlichen Schwankungen des Warmwasserverbrauches anpassen.

Man kann auch das Wasser durch Filter mit Rhenaniaphosphaten<sup>2</sup>, die keiner besonderen Wartung bedürfen, laufen lassen.

### c) Sauerstoffbindungsverfahren.

Bei gleichmäßig hohem Sauerstoffgehalt des verwandten Leitungswassers muß ein Überschuß an Sulfit (zwischen 20—30% des berechneten Wertes) eine Boilertemperatur von nicht unter 60° und eine Mindestaufenthaltsdauer von 2 Stunden gewährleisten sein.

Gelöstes Kupfer kann die Bindung des Sauerstoffes katalytisch beschleunigen. Doch können an den Rohrwandungen abgeschiedene Kupferteilchen zur Bildung von Lokalelementen führen, die nur bei völligem Sauerstoffehlen unwirksam sind. Nur bei zuverlässigen Zumeßgeräten und Anpassung an den Sauerstoffgehalt und den obenangegebenen Voraussetzungen kann das Verfahren mit Erfolg angewandt werden.

## 2. Wasser in Heizungsanlagen.

Heizungswasser ist ein Warmwasser, das durch ständigen Umlauf mit geringfügigen Nachspeisungen eine Zusammensetzung erhält, die vom ursprünglichen Kaltwasser abweichend ist.

Durch die ständige Erwärmung und Abkühlung des Heizungswassers tritt eine Karbonathärteabnahme ein, da die durch Metalllösung entstandene Hydroxydionen beschleunigend wirken. Heizungswässer besitzen nach *Haase* [IIb] praktisch meist eine Karbonathärte<sup>3</sup> von ungefähr 2°, eine deutliche Phenolphthalein-Alkalität s. S. 55 und suspendierte Metallhydroxyde<sup>4</sup>. Da das einmal vorhandene Wasser Sauerstoff oder Kohlensäure nicht aufnehmen kann, treten Korrosionen und Kesselsteinbildungen meist nur dann auf, wenn zuviel Frischwasser entweder durch Undichtigkeiten in der Rohrleitung oder infolge eines zu klein bemessenen Ausdehnungsgefäßes (das leicht überläuft) zugegeben werden mußte.

Für die Erstellung von Heizungsanlagen sind Vorschriften erlassen worden.

<sup>1</sup> Bereits Zusätze von 50 mg/l  $P_2O_5$  können die Magensäure sehr stark abschwächen.

<sup>2</sup> Glühphosphfilter DRP. 686100.

<sup>3</sup> *Seelmeyer* [IIb] verlangt eine Mindestkarbonathärte von 1,1°.

<sup>4</sup> *Haase* [II d] empfiehlt, um die Entwicklung von Lokalelementen auszuschalten, den Einbau eines rückspülbaren Sandfilters, durch das etwa  $\frac{1}{10}$  der stündlich umlaufenden Wassermenge mit einer Geschwindigkeit von nicht mehr als 5 m gefiltert werden kann.

Besonders<sup>1</sup> hervorzuheben ist DIN 1979. In dieser wird auf verschiedene andere DIN-Vorschriften verwiesen<sup>2</sup>. Außerdem kommen unter Umständen noch in Betracht z. B. *Hesse* [II]: „Einführung in das Arbeitsgebiet des Zentralheizungsbaues; *Recknagel*: Hilfstabellen zur Berechnung von Warmwasserheizungen usw.; über Brennstoffbedarfsberechnung s. u. a. *Schmitz* [I].

Eine direkte Vereinigung von Zentralheizungs- und Warmwasserbereitung in der Weise, daß etwas Heizungswasser abgezapft wird, ist wegen der Notwendigkeit der Zusp eisung von Frischwasser nicht zu befürworten<sup>3</sup>. Zweckmäßig ist eine gesonderte Warmwasserbereitung.

In Niederdruckdampfheizungen<sup>4</sup> steht das weiche Wasser mit der Luft in Verbindung und kann Kohlensäure und vor allem Sauerstoff aufnehmen. Korrosionen und Kesselsteinbildung<sup>5</sup> können auch durch zu große Frischwasserzugabe erfolgen. Diese kann notwendig werden durch den Einbau zu kleiner Kondensatgefäße (Überlaufverluste), durch zu großen Dampfverlust in den eingebauten Ent- und Belüftungsstellen und durch Undichtigkeiten der Rohrleitungen<sup>6</sup>. Es empfiehlt sich zur Kontrolle der Frischwasserzugabe der Einbau eines Volumenwassermessers. Durch Passivierung der gefährdeten Metallflächen mit Hilfe von Chromat<sup>7</sup> kann eine Korrosions- und Steinbekämpfung bewirkt werden.

*Seelmeyer* [Ia] vertritt die Ansicht, daß Hochdruckdampfheizungen infolge geringer Sauerstoffaufnahme weniger Korrosionsschäden aufweisen, da die hohen Kondensattemperaturen nur geringe Sauerstoffaufnahme gestatten. Dieses gilt aber nur für einen vollkommen geschlossenen Dampf- und Kondensatkreislauf.

<sup>1</sup> *Kämpfer* [III, 56] schlägt die Abgabe einer eidesstattlichen Erklärung des Unternehmens vor, daß die Angabe nach DIN 1979 ausgeführt wurde, sowie eine stichprobenweise Nachprüfung von Anlagen durch eine Gemeinschaftsorganisation von Sachverständigen des Heizungsgewerbes und des Heizungshandwerkes.

<sup>2</sup> Z. B. für Wärmebedarfsrechnung der Gebäude: DIN 4701, für Ausführung der Anlagen: VDI-Richtlinien und Erlaß des Reichsarbeitsministers [III, 34] für Kesselgrößen: DIN 4702, für Standrohre: DIN 4750, für Sicherheitsvorrichtungen: DIN 4751, für Schornsteinquerschnitte: DIN 4705, für Mauerwerk der Feuerungen: DIN 1963, für Berechnung der Heizkörper: DIN 4703, DIN 4720 für Gußeisen und DIN 4722 für Schmiedeeisen, für Abmessungen der Rohrleitungen: DIN 2440, 2440 U, 2441, 2449, 2453 und 2454, für die Ausführungen der Farbenstriche: DIN 7976.

<sup>3</sup> Behelfslösungen sind: Die Anwendung eines Heizkörpers zur Erwärmung des Durchlaufwassers in einem Boiler oder durch Abtrennung eines kleineren Wasserumlaufkreises zur Erlangung einer höheren Temperatur für die Erwärmung eines Boilers.

<sup>4</sup> In der Praxis gelten meist Anlagen bis 2,5 atü als Niederdruckdampfheizungen, von 0,5 atü (= 110,8°) ab sind sie überwachungspflichtig. Von 2,5—15 atü werden sie oft als Mitteldruck- und über 15 atü als Hochdruckanlagen bezeichnet.

<sup>5</sup> Durch die Anlaß zu einer Wärmestauung und damit zur Schädigung des Werkstoffes führen kann. Niederdruckanlagen sind auch bei nur wenigen Zehntel atü Dampfkesselanlagen und verlangen eine Kesselwasseraufbereitung.

<sup>6</sup> Werden Kondensatrohre aus Kupfer oder Kupferlegierungen benutzt, so kann das Kondensat durch Abscheidung von Kupfer in eisernen Leitungen zur Ursache von Durchfressungen werden.

<sup>7</sup> Oder Chromsäure (z. B. das Chromverfahren von *Bran* und *Lübbe*, Hamburg 39).

Häufig wird man bei Gliederkesseln von Heizanlagen den gebildeten Kesselstein nicht abklopfen können und muß zur chemischen Reinigung schreiten. Gerade bei Heizungsanlagen besteht aber die Gefahr, daß An- und Durchfressungen durch Steinablagerungen zugesetzt und diese durch die Behandlung aufgelöst werden.

### 3. Wasser für Dampfkesselbetriebe.

#### a) Allgemeines.

Gerade beim Dampfkesselbetrieb und der Kesselspeisewasseraufbereitung sind Ingenieure und Chemiker aufeinander angewiesen. Beide müssen versuchen, sich in die fachtechnisch häufig abweichende Ausdrucksweise der beiden Berufe hineinzudenken und sie möglichst auf einen Nenner zu bringen.

Früher konnte sich der Kesselbetrieb bei den verwendeten niederen Kessel drucken mit einer einfachen Kenntnis der Speisewasserpflege begnügen. Der Übergang vom Mitteldruck (20 atü) zum Höchstdruck 100–130 atü vollzog sich zuerst in solchen Anlagen, bei denen Kondensat zur Kesselspeisung verfügbar war. Es machte sich aber schon der Ersatz des Verlustwassers (etwa 5%) erforderlich. Die Speisewasseraufbereitung wurde vor immer neue Aufgaben gestellt, besonders da in Industriekraftwerken der Dampf Strom erzeugt, als Abdampf in die Fabrikation geleitet wird und nicht mehr als Kondensat für die Kesselspeisung zur Verfügung steht.

Die wesentlichen Faktoren des normalen Dampfkreislaufes sind folgende: Beseitigung von stein- und schlammbildenden Stoffen, Gasfreiheit des Speisewassers, Begrenzung des Salzgehaltes im Kesselwasser, Reinheit des Dampfes und Kontrolle des  $p_H$ -Wertes.

#### α) Betriebsmaßnahmen.

Sämtliche Maßnahmen, die zum Schutze der Anlagen und für einen ordnungsgemäßen Betrieb notwendig sind sollen nach *Splittgerber* [Ib] verhüten: 1. die äußere Korrosion, 2. die innere Korrosion, 3. die Dampfspaltung, 4. die Laugenbrüchigkeit, 5. die Bildung von Kesselstein, 6. das Schäumen und Spucken der Kessel.

1. **Äußere Korrosion.** Durch die Anwesenheit von Feuchtigkeit sowie durch Unterschreitung des Taupunktes der Rauchgase treten (gewöhnlich) auf der Feuerseite von Kesseln und Vorwärmenteilen, aber auch auf Überhitzerschlangen Anfrassungen durch schwefelhaltige Rauchgase auf. Es ist daher kein zu kaltes Wasser zur Speisung zu verwenden, und die Rauchgase nicht unter den Taupunkt abzukühlen. Undichte Nieten und Nähte führen ebenfalls zu einer Rostung des Kessels. Auch die Feuchtigkeit des Mauerwerkes kann namentlich bei Stillständen zu einer äußeren Rostung führen.

2. **Innere Korrosion<sup>1</sup>.** Die innere Korrosion ist wohl die wichtigste. Sie kann nach *Splittgerber* [Ib] verschiedene Ursachen haben: a) den Gasgehalt, b) den Salzgehalt, c) den Säuregehalt, d) elektrische Lokalströme und e) längerer Betriebsstillstand.

a) Gasgehalt. Rostpusteln und pockenartige Vertiefungen finden sich meist an stark beheizten Stellen, an solchen mit starken Temperatursteigerungen (Einspeisungen), an kaltgerekten Stellen, in toten Ecken oder in Vorwärmern

<sup>1</sup> Auf die Arbeiten von *Splittgerber* [Ih], *Töller* [I] und *Westly* [Ic] sowie auf das Kapitel: „Angreifende Wässer“ (S. 217) mit dem Abschnitt: „Metallangriff“ wird besonders verwiesen.

**Schutzmaßnahmen.** Wasserentgasung und Einspeisung mittels hochgelegter Speiserinne über dem Wasserspiegel in feiner Verteilung sowie Entleerung oder Konservierung (s. unter e) des Kessels nach Außerbetriebnahme.

b) und c) **Salz- und Säuregehalt.** Gegen die schädlichen Bestandteile Magnesiumsalze, Eisensulfat, freie Säuren, Humusverbindungen schützt eine gute Speisewasserbehandlung und eine ausreichende Alkalität (Natronzahl siehe S. 55 und S. 140).

d) **Elektrische Lokalströme** können bei Anwesenheit von Metallen, die edler als der Kesselbaustoff sind, und zwischen bearbeiteten und unbearbeiteten Kesselteilen entstehen.

e) **Längerer Betriebsstillstand.** Man unterscheidet zwischen einer Trockenkonservierung nach Entleerung (durch Holzkohlenfeuer, Aufstellung von Schalen mit Chlorkalzium, Füllung der Überhitzerschlangen mit gasförmigem Ammoniak) und einer Naßkonservierung. Ist der Kessel nur einige Tage außer Betrieb, so soll die Temperatur nicht unter  $100^{\circ}$  sinken und der Kessel nicht völlig drucklos werden. Man füllt mit enthartetem Wasser unter Zugabe von so viel Ätznatron, daß nach Mischung durch Umpumpen eine Natronzahl von 1500—1800 erreicht wird. Bei Kesseln, die länger als 14 Tage außer Betrieb sind, bestehen keine Bedenken gegen eine Erhöhung der angegebenen Mindestnatronzahl. Bei Kesseln, die mit Phosphat betrieben werden und bei denen infolge ihres sauberen Zustandes ein Ablösen von Kesselstein durch Phosphat nicht zu erwarten ist, gibt man vor dem Auffüllen pro Kubikmeter Kesselinhalt 700 g Ätznatron und 500 g kristallisiertes Trinatriumphosphat, wodurch eine Natronzahl von etwa 1000 erreicht wird.

**3. Dampfspaltung.** Leitet man Dampf über erhitztes Eisen, so zersetzt er sich in Wasser- und Sauerstoff. Diese Reaktion beginnt bei  $300^{\circ}$  und steigt oberhalb von  $400^{\circ}$  stark an. Durch geeignete Führung des Wasserumlaufes sowie der Dampfverteilung im Überhitzer können die Ursachen beseitigt werden.

**4. Laugenbrüchigkeit.** Wo sich hohe Laugenkonzentrationen bilden können (besonders bei genieteten Kesseln) und bei schlechter Werkstattarbeit ist das Auftreten von Ribildungen zu befürchten. Nach amerikanischen Erfahrungen sollen sie durch Einhaltung eines mit steigendem Kesseldruck sich ändernden Soda-Natrium-Verhältnisses (s. S. 174) von 1:3 oder 1:4 behoben werden.

Nur bei genieteten Kesseln hat nach [Leick II] das Soda-Sulfat-Verhältnis (s. S. 174) eine Berechtigung. Bei anderen Kesseln sehe man davon ab, um nicht zwecklos die Konzentration des Kesselwassers zu erhöhen (s. Natronzahl S. 55). Eine Verhinderung der Laugenbrüchigkeit ist nach Splittgerber [Ib] dadurch zu erwarten, daß bei Gegenwart von Phosphat die Natronzahl auf etwa 100—400 gegenüber 400—2000 herabgesetzt werden kann, wodurch automatisch auch das Soda-Sulfat-Verhältnis verbessert wird.

**5. Bildung von Kesselstein.** Um sich ein Bild über eine notwendig werdende Verbesserung der Speisewasserwirtschaft zu machen, entnimmt man Proben des Kesselsteins anlässlich einer Reinigung aus den am stärksten und am schwächsten beheizten Stellen sowie des Schlammes aus dem Dampfraum des Kessels. Ershwert wird die Untersuchung durch Phosphate. Untersuchungsvorschläge s. bei R. Müller [I] und Splittgerber [If].

Der Kesselstein<sup>1</sup> besteht aus Kalziumkarbonat, -sulfat, -silikat und Magnesiumhydroxyd, -karbonat und -silikat, die namentlich in amorphem Zustand eine

<sup>1</sup> Die chemische Steinauflösung kann erfolgen a) mit Säuren, b) mit Alkalien, c) mit organischen Stoffen. Zu a): Die Behandlung mit Salzsäure oder organischen Säuren mit 5—10proz. Verdünnung darf nur bei Stillstand und kaltem Zustand angewandt werden. Nach Ablafenlassen der Säurenlösung muß mit

wärmestauende Wirkung ausüben, insbesondere bei gleichzeitiger Anwesenheit von Öl. Die Gefährlichkeit wächst mit der Porosität und dem Kieselsäuregehalt. Kieselhaltige Steinschalen (in den letzten Jahren sind eine Reihe von Entkieselungsverfahren ausgearbeitet worden, (*Spittiger* [Ie] u. s. S. 178) wirken schon in Dicken unter 0,1 mm. Sie verursachen bei hoher Heizflächenbeanspruchung Ausbeulung und Rohrreißer, gegebenenfalls mit Dampfspaltung (s. unter 3).

Es gibt verschiedene Verfahren, die im Kessel statt einer Steinbildung eine Schlammabildung erzielen wollen. Die Steinbildner sind aber möglichst außerhalb des Kessels auszuscheiden und die unvermeidliche Resthärte durch die entsprechende Phosphatzugabe in nicht kristallisierfähigen Kesselschlamm umzuwandeln. Nur in Kleinkesselbetrieben<sup>1</sup>, in denen aus wirtschaftlichen Gründen keine Reinigungsanlage gestellt werden kann, kann nach *Leick* [II] Soda direkt in den Kessel gegeben werden, und zwar z. B. 20 g/m<sup>3</sup> und Grad Nichtkarbonathärte bei häufigem Ablassen des Kesselinhaltes.

**6. Schäumen und Spucken der Kessel.** Schäumen und Spucken sind nach *Leick* [II] nicht gleiche Begriffe. Der Schaum bedeckt unter Umständen die ganze Oberfläche des Kesselwassers. Häufig füllt er aber auch den ganzen Dampfraum und reißt Schaumteile mit in die Dampfleitung. Das Spucken ist ein stoßweises starkes Aufwallen, wodurch der Dampf zeitweise verunreinigt wird.

Da die beiden Erscheinungen namentlich bei hoher Salzkonzentration und vor allem bei hohem Laugengehalt des Kesselwassers eintreten, wurde die zu hohe Konzentration als solche verantwortlich gemacht. Alle Schwebstoffe mit einer Korngröße von 0,1  $\mu$  (zwischen kolloidal und grobdispers) sind schaumbildend. Laugen und Magnesiumsalze halten die ausfallenden Teilchen länger in Lösung und wirken indirekt schaumfördernd.

### $\beta$ ) Betriebsüberwachung.

Jeder Kesselbetrieb muß dauernd überwacht werden. Neben den behördlich vorgeschriebenen Betriebsinstrumenten können verschiedene geeignete Meßinstrumente und Apparate entsprechend der Größe und Bauart der Anlage gebraucht werden.

Außer den Meßinstrumenten zur dauernden Kontrolle der Rauchgaszusammensetzung, der erzeugten Dampfmenge, der Speisewassermenge, des Druckes, der Temperatur, des Zuges u. dgl. m. sind auch selbstschreibende Apparaturen für die  $p_{H_2}$ -Messung, den Sauerstoff, die Leitfähigkeit, die Härte und Titrierautomaten (*Spittiger* [Ib]) hergestellt worden.

alkalischen Lösungen nachgespült werden. Die Behandlung mit Chromsäure (absolut schwefelfrei) kann auch in der Wärme erfolgen. Zu b): z. B. Trinitriumphosphat, das im Betrieb zugesetzt Schlammabildung im Kessel bewirkt. Zu c): Die Säuren erhalten einen Zusatz von Sparbeizen, durch den die Kesselwand nicht angegriffen werden soll, z. B. Brindi-Harzverfahren (Boehringer u. Söhne, Mannheim) usw.

<sup>1</sup> Bei Lokomobilekesseln und überhaupt bei kleinen Kesselanlagen, die ohne Überhitzung arbeiten, wird sich aus wirtschaftlichen Erwägungen heraus nicht immer die Aufstellung einer gesonderten Wasserbereitungsanlage lohnen. Hier können behelfsmäßig unmittelbar Enthärtungsmittel zugegeben werden. Die Herstellung von Kesselsteingegenmitteln, Kesselsteinlösemitteln und Kesselinnenanstrichmitteln sind von der Genehmigung durch den Reichswirtschaftsminister abhängig. (Verordng. v. 17. XII. 1942 RGBI. S. 727 und vom 19. IV. 1944 RGBI. S. 114.)

b) Kesselwasser.

α) Gasgehalt. Freie Kohlensäure darf im Kesselwasser nicht vorhanden sein. Sauerstoff kann nur nach Kesselstillstand bestimmt werden.

β) Gesamtsalzgehalt. Der Salzgehalt wird am einfachsten durch die Dichte bestimmt. (Entweder spez. Gewicht oder Grad Bé.) Den gegenseitigen Vergleich s. in der Tabelle 3 S. 245.

Am einfachsten wird die entnommene Kesselwasserprobe (s. S. 176). an Ort und Stelle nach Abkühlung auf 20° gespindelt. Übersteigt die Wassertemperatur 40°, muß ein Ergänzungswert zugerechnet werden. Er beträgt bei 45° +1,15, bei 50° +1,45, bei 55° +1,80 und bei 60° +2,15.

Einen Anhalt für den Salzgehalt gewinnt man durch folgende ungefähre Angaben; 1° Bé bei 20° = 6000 bis 10000, im Mittel 8000 mg/l Abdampfdruckstand je nach der Wasserzusammensetzung.

Für die einzelnen Salze beträgt der ungefähre Gehalt: Natronsalpeter ( $\text{NaNO}_3$ ) und Kochsalz ( $\text{NaCl}$ ) 10000; Glaubersalz ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), Natriumsulfid ( $\text{Na}_2\text{S}$ ), Trinatriumphosphat ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) und Soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 8000; Natronwasserglas ( $\text{Na}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{SiO}_2$ ) 7000; Ätznatron ( $\text{NaOH}$ ) 6000.

Der Gesamtsalzgehalt an gelösten Stoffen richtet sich nach der Kesselbauart, der Alkalitätszahl (Natronzahl) und dem Vorhandensein von Trübungen.

Im allgemeinen betragen die Höchstsalzgehalte des Kesselwassers:

Flammrohrdruckkessel . . . . .	2,0° Bé
Mitteldruckkessel . . . . .	0,5—1,0° Bé
Höchstdruck- und Hochleistungs-Wasserrohrkessel . . . . .	0,5° Bé

Das Ablassen des Kessels erfolgt entweder in gewissen Zeitabständen oder laufend. Bei letzterem Verfahren sind die Wasserverluste am niedrigsten.

Die prozentuale Menge des aus dem Kessel abzuführenden eingedickten Wassers richtet sich nach dem höchstzulässigen Salzgehalt des Kesselinhaltes und nach dem Salzgehalt des Speisewassers.

Wenn  $A$  = Salzgehalt (Abdampfdruckstand mg/l im Kesselwasser),  $a$  dasselbe im Speisewasser,  $b$  dasselbe im Dampfcondensat und  $x$  die abzuführende Wassermenge in Proz. des eingespeisten Wassers ist, so ergibt sich:  $x = 100 \cdot \frac{a-b}{A-a}$ .

Wenn der Dampf sehr wenig Salze enthält, kann  $b$  herausgelassen werden. Es ergibt sich dann die Formel:  $x = 100 \cdot \frac{a}{A-a}$ .

Eine gleiche Berechnung kann man auch aus dem Chlorid-, Sulfat- oder Alkalitätsgehalt anstellen.

Erreicht der Kaliumpermanganatverbrauch (s. S. 70) 500 mg/l, so ist der Kesselinhalt teilweise abzulassen<sup>1</sup>.

Chlorid ist in alkalischer Lösung ohne besondere Bedeutung.

γ) Alkalität, Soda-, Sulfat-Verhältnis, Natronzahl und Alkalitätszahl. Dem Speisewasser muß etwas Soda oder Ätznatron im Überschuß zugegeben werden.

Hierdurch findet eine Anreicherung im Kessel statt, die auch zum Schutze des Kesselbleches gegen Anfrassungen erforderlich ist. Sie muß aber ständig kontrolliert werden.

<sup>1</sup> Allgemein gültige Grenzwerte lassen sich nicht angeben. Sie hängen weitgehendst von der Art des Kessels und den Betriebsbedingungen ab.

Mit steigendem Kesseldruck bzw. steigender Kesselwassertemperatur tritt eine Spaltung der Soda ein. Durch diese Spaltung wird bei Kesseln über 15 atü die Einhaltung des zur Kessel-Gipssteinverhütung erforderlichen Karbonat-Sulfat-Verhältnisses erschwert.

Berechnet man die Gesamtalkalität ( $m$ -Wert; s. S. 53) auf Soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) (s. unten) und den gesamten Sulfatgehalt auf Natriumsulfat ( $\text{SO}_3 \cdot 1,774$  oder  $\text{SO}_4 \cdot 1,479$ ) unter Hinzurechnung des Sulfites ( $\text{SO}_2 \cdot 2,217$  oder  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 1,127$ ), so erhält man das Soda-Sulfat-Verhältnis zur Verhütung der Laugenbrüchigkeit. Es verhält sich dabei:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{Na}_2\text{SO}_4 = 1 : 0,2 \cdot \text{Dampfdruck}$  in atü.

Durch Ermittlung des  $p$ - und  $m$ -Wertes kann man die im Kesselwasser vorhandene Natronlauge und Soda berechnen (s. S. 53). Es ist dann:

$$2(p-m) \cdot 40 = \text{mg/l Ätznatron (NaOH)}; \quad (m-p) \cdot 106 = \text{mg/l Soda (Na}_2\text{CO}_3\text{)}$$

Ist  $m$  größer als  $2p$ , so ist kein Ätznatron vorhanden.

Berechnung bei Gegenwart von Phosphat s. S. 55.

Enthält das Kesselwasser noch Sulfid, so muß für jedes in 100 cm<sup>3</sup> enthaltene Milligramm  $\text{SO}_2$  0,16 cm<sup>3</sup> (bei  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  0,08 cm<sup>3</sup>)  $1/10$ n-Säure abgezogen werden.

Erst dann können die Gleichungen für die Natronzahl in mg/l (s. S. 55) aufgestellt werden.

Nach *Leick* [II] hat die erweiterte Formel in der Praxis weniger Anwendung gefunden als die frühere einfachere, die umgeformt lautet:  $\text{NaOH} + 0,22 \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Natronzahl in mg/l}$ .

Die Natronzahl soll zwischen 400 und 2000 (*Leick* möchte sie wegen Schäumungsgefahr auf 200—1000 herabsetzen), bei Phosphatreinigung zwischen 100 und 400 liegen.

Bei Höchstdruckkesseln mit geringerer Alkalität richtet man sich nach der *Alkalitätszahl* nach *Seyb* (s. S. 55). Sie soll folgende Werte haben:

Bis zu 20 atü  $400 \pm 50\%$ ; 20—40 atü  $200 \pm 50\%$ ; 40—100 atü  $50 \pm 50\%$ ; über 100 atü<sup>1</sup>  $60 \pm 50\%$ .

**5) Silikat, Phosphat und Sulfid.** Aus dem Kesselwasser geht Kieselsäure in Dampf über und scheidet sich auf den Turbinenschaufeln ab (s. Entkieselung S. 178). Ein Gehalt des Kesselwassers von 4,5 mg/l Kieselsäure soll bei Höchstdruckkesseln tunlichst nicht überschritten werden<sup>2</sup> [*Westy* I c].

Im Kesselwasser soll der Phosphatrestgehalt auf 15—70 mg/l PO<sub>4</sub> oder 10—50 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> steigen. Ein höherer Überschuss kann über nicht schaden.

Außer durch direkte Phosphatbestimmung kann der Gehalt aus der Alkalitätsbestimmung (s. S. 87) berechnet werden.

<sup>1</sup> Nach *Pfeiderer* [I b] sind bei Höchstdruckkesseln Korrosionen bei völliger Abwesenheit von Sauerstoff nicht zu befürchten, auch wenn die Alkalitätszahl auf 10—20 gesenkt wurde. Durch entsprechende Zugabe von Schwefeldioxyd bzw. Ammoniumphosphat-Ammoniumsulfat kann dies erreicht werden. Die Alkalitätszahl soll auch deshalb möglichst niedrig sein, weil der NaOH-Gehalt dafür verantwortlich zu machen ist, daß sich abwaschbare Salze auf den Turbinenteilen niederschlagen. Das sich bildende Dampfkondensat soll alkalisch sein, um Korrosionen zu vermeiden.

<sup>2</sup> Das Speisewasser darf für nur 10fache Eindickung im Kessel höchstens 0,45 mg/l SiO<sub>2</sub> enthalten. Bei 15facher Eindickung muß auf 0,3 mg/l entkieselt werden.

Der Sulfitüberschuß darf 10 mg/l  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  nicht überschreiten. Ein höherer Überschuß schadet jedoch nicht, wenn die Kesseltemperatur nicht höher ist als 275° (etwa 60 atü).

e) **Zucker.** Gelangt (z. B. in Zuckerfabriken) Zucker in den Dampfkessel, so ist der Kessel möglichst schnell abzulassen. Bereits bei einer Temperatur von 120° (etwa 1 atü) tritt freie Säure auf und dadurch Gefahr der Anfröschung, und bei höherer Temperatur Kohlebildung und Wärmestauung.

#### c) Kesselspeisewasser<sup>1</sup>.

Das gereinigte Wasser soll vollkommen klar, möglichst farblos und frei von Schwebestoffen sein.

Man erreicht dies durch Filterung meist mit vorheriger Ausflockung (durch Aluminium- oder Eisensalze, s. S. 182). Es wird besonders auf die Richtlinien für Wasseraufbereitungsanlagen verwiesen [III, 32].

In den Hochdruck-Dampfkraftwerken über 40 atü wird nach *Sellin* [I] das Speisewasser grundsätzlich vorbereitet 1. durch Wasseraufbereitung, 2. durch Verdampfer. Auch für letztere muß das Speisewasser entgast, alkalisiert und enthärtet ( $\leq 0,1^\circ$  d. H.) werden.

α) **Entölung.** Öl soll im Speisewasser nicht mehr als 1 mg/l enthalten sein, in Mitteldruckkesseln nicht mehr als 5 mg/l. Hochdruckkessel sollen möglichst ölfrei sein.

Die Entölung kann entweder chemisch durch Flockung oder elektrolytisch erfolgen. Als Nachentölung wird oft Aktivkohle genommen.

β) **Entgasung.** Ein Speisewasser soll nicht mehr als 1 mg/l  $\text{CO}_2$  und 0,05 mg/l Sauerstoff enthalten. Für Kessel über 40 atü soll der Sauerstoffgehalt nicht mehr als der Meßfehler (0,025 mg/l) betragen.

Die Entgasung erfolgt meist thermisch oder durch Zugabe von Sulfit ( $\text{O}_2$ -Bindung), letzteres namentlich zur Nachbehandlung<sup>2</sup>.

γ) **Enthärtung.** Je nach der Kesselart kann die noch im Speisewasser verbleibende Härte verschieden sein. So ist nach *Kämper* [Ib] für Flammrohrkessel<sup>3</sup> u. a. eine Härte bis zu 10°, für Heizrohr<sup>3</sup> und Lokomobilkessel bis zu 8° und für Wasserrohrkessel bis zu 0,5° d noch zulässig. Bei anderen Kesseln soll im enthärteten Wasser (Verfahren s. S. 177 u. 178) die Resthärte je nach Kessel- druck mehr oder weniger unter 0,25° d. H. liegen. Bei Anlagen über etwa 40° atü soll die Resthärte nicht höher als 0,1° betragen. Im Verdampferdestillat soll die Härte des Destillates nicht höher als 0,1° sein. Basenaustauscher (s. S. 178) können eine Resthärte von unter 0,1° bis zu 0,02° gewährleisten.

<sup>1</sup> Meist muß das zur Verfügung stehende Wasser, bevor es als Speisewasser Verwendung findet, aufbereitet werden. Ein für jede Art von Rohwasser geeignetes Verfahren gibt es nicht. Es muß vielmehr den Verunreinigungen des Rohwassers, wie der Bauart des Kessels, angepaßt sein. Es empfiehlt sich, eine Rohwasseranalyse anzufertigen und den jeweils zuständigen technischen Überwachungsverein oder die Vereinigung der Großkesselbesitzer Berlin-Charlottenburg zu Rate zu ziehen.

<sup>2</sup> Zur Abbindung der freien  $\text{CO}_2$  im Kondensat wird Ammoniak (bis zu 10 mg/l,  $\text{O}_2$  soll = 0 sein)\*zugesetzt. Über die Grenzen der Ammoniakzugabe und über Korrosionen von Messing-Kondensatorröhren s. *Splittgerber* [II u. k].

<sup>3</sup> Die bedingte Zulassung höherer Härtegrade bei Flammrohr- und Heizrohrkesseln erklärt sich aus ihrer besseren Zugänglichkeit, setzt aber die regelmäßige wasserseitige Reinigung der Flamm- und Heizrohre durch Klopfen des Kesselsteins voraus.

Die Enthärtung kann entweder thermisch oder chemisch erfolgen. In zweckmäßig ausgebildeten Kaskadenkochern scheidet sich ein Teil der Karbonathärte (erfahrungsmäßig nicht mehr als etwa 30% bei Siedetemperatur) durch Einblasen von Dampf von 101—105° aus. Nichtkarbonathärte und Magnesiumsalze müssen, soweit sie nicht durch Adsorption mitgerissen werden, mit Chemikalien ausgefällt werden.

**Chemische Enthärtung.** Die Berechnung der Zusätze erfolgt nach den Formeln von *Hundeshagen*. Es bedeuten K = Karbonathärte, N = Nichtkarbonathärte, Mg = Magnesia Härte, Ca = Kalkhärte und c = Kohlensäuregehalt.

Bei der warmen Enthärtung kann nach „Kesselbetrieb“ [III, 3] der Gehalt an freier Kohlensäure dann unberücksichtigt bleiben, wenn durch Erwärmen der Kohlensäuregehalt ausgetrieben worden ist. Sonst drückt man ihn der einfachen Berechnung halber in Härtegraden aus ( $\text{mg/l CO}_2 \cdot 0,127 = \text{°d H}$ ).

Nachfolgende Berechnungen (der benötigten Chemikalien in  $\text{g/m}^3$ ) sind auf 100proz. Chemikalien eingestellt. Von weniger prozentiger Ware muß man entsprechend mehr nehmen, und zwar nach folgender Formel:

$$\text{Wenn } a \text{ die berechnete 100proz. Chemikalienmenge ist, dann ist } x = \frac{100 \cdot a}{\frac{0}{0}}$$

Die chemische Enthärtung verlangt außerdem zur besseren Wirksamkeit einen Chemikalienüberschuß von 50—100  $\text{g/m}^3$  Soda, 30  $\text{g/m}^3$  Ätznatron oder 1—5  $\text{g/m}^3$   $\text{P}_2\text{O}_5$  im aufbereiteten, noch nicht mit Kondensat vermischten Wasser sowie Einhaltung einer Temperatur von mindestens 80°.

**Kalksodaenthärtung.** Ein Überschuß an Kalk darf nicht genommen werden, sondern nur an Ätznatron oder Soda.

Benötigte Ätzkalkmenge =  $10,0(K + \text{Mg} + c)$ , benötigte Sodamenge =  $18,9 \cdot N$ . Ätznatronsodaenthärtung. Benötigte Ätznatronmenge  $14,3(K + \text{Mg} + c)$ , Sodamenge  $18,9[Ca - (2K + c)]$ . Wenn Ca gleich oder kleiner ist als  $2K + c$ , so ist die Sodazugabe unnötig.

**Kesselwasserrückführung.** Jedes chemische Verfahren läßt sich als Rückführverfahren ausbilden. Im allgemeinen liegt die Rückführmenge bei 15—30% der Zusatzwassermenge. Man kann die rückgeführte Kesselwassermenge auch aus dem Chloridgehalt berechnen:  $K = \text{mg/l Cl}'$  im Kesselwasser;  $R = \text{mg/l Cl}'$  im Rohwasser;  $A = \text{mg/l Cl}'$  im aufbereiteten Wasser.

Wenn das im Enthärter vorhandene Wassergemisch aus  $x$  Teilen rückgeführten Kesselwassers und 100 minus  $x$  Teilen aufzubereitenden Rohwassers besteht (Kondensat ist noch nicht in dieser Mischung), so läßt sich die bei der Kesselwasserrückführung in den Reiniger zurückgebrachte Kesselwassermenge nach folgender Formel in  $\text{mg/l}$  Chloridgehalt berechnen:  $x = 100 \cdot \frac{A - R}{K - R}$ .

**Trinatriumphosphatenthärtung<sup>1</sup>.** Bei ausschließlicher Phosphatenthärtung ohne Kesselwasserrückführung werden je °d H und  $\text{m}^3$  Wasser nach *Splitzgerber* [If] 17 g  $\text{P}_2\text{O}_5$  oder 85 g des handelsüblichen krist. Trinatrium-

<sup>1</sup> Um Phosphat zu sparen, empfahl *Splitzgerber* (in einem Vortrag im Bezirksverein der Gas- und Wasserfachmänner in Dresden) 1. Entkarbonisierung mit Kalk, 2. Nachenthärtung durch Filtration über Basenaustauscher (s. S. 178) und 3. Entgasung. Wenn nur die Entgasung auf chemischem Wege z. B. durch Abbindung mit Natriumsulfit erfolgen soll, so braucht man hiervon die 40fache Menge des abzubindenden Sauerstoffes. Es würde dies zu einer starken Salzanreicherung im Kessel führen. Zweckmäßig wird zunächst eine Vorentgasung durch Erhitzung (Druck- oder Vakuummentgasung) vorgenommen. Der verbleibende Rest an Sauerstoff wird dann durch Sulfit abgebunden.

phosphates benötigt. Meist findet eine Vorenthärtung durch andere Chemikalien statt. Die Phosphatmenge hängt dann von der Alkalität des vorbehandelten Wassers ab. Zum mindesten muß eine Vorenthärtung durch Zugabe alkalischen Kesselwassers in getrennten Klärbehältern mit je 1–1½ Stunden Klärzeit vorgenommen werden.

Für die Phosphatreinigung mit Rückführung gilt nach *Spittlergerber* [I] die Formel<sup>1</sup> nach *Haendeler* [I] Trinatriumphosphat  $g/m^3 = 38 N + \frac{19 \cdot 2}{3} \cdot K$

einen zu hohen Verbrauch an. Meist beträgt er etwa 15 g Handelsphosphat<sup>2</sup> (mit 20%  $P_2O_5$ ) je °d H und m<sup>3</sup> Wasser.

Enthärtung durch Basenaustauscher. Man unterscheidet Basenaustauscher auf Zeolithgrundlage<sup>3</sup>, Kohlegrundlage<sup>4</sup> und Kunstharzgrundlage<sup>5</sup>. Die letzteren dienen dem Kationen- und Anionenaustausch.

Über die Theorie der Austauschadsorption, insbesondere der Wasserstoff- und der Hydroxyлаustauscher, der Herstellung der Austauschharze und der Prüfung der Austauschkörper sowie deren Anwendung bei der Enthärtung und auch bei der Vollentsalzung von Wässern gibt *Griesbach* [I] ausführliche Darlegungen.

Orzelithe und Wofatite sind sehr widerstandsfähig. Sie kommen in den verschiedensten, dem jeweiligen Verwendungszweck des Wassers angepaßten Ausführungsformen in den Handel, z. B. Orzelith S, Z und SD sowie Wofatit K, KS und P (Wofatit A wird nur noch in seltenen Fällen verwandt).

Zur vollständigen Entsalzung von Wässern wird den erwähnten Orzelithen bzw. Wofatiten, die dann als Kationen-Austauscher mit Säure regeneriert werden, ein Anionen-Austauscher (z. B. Wofatit M bzw. Permutit E) nachgeschaltet.

**8) Entkieselung.** Die Feststellung beider Kieselsäurearten ist notwendig (vgl. S. 99 u. 151).

Die Löslichkeit von Kalzium- und Magnesiumsilikat nimmt mit steigenden Temperaturen ab. Es muß daher mit der Bildung von Silikatstein im Kessel gerechnet werden, wenn nicht durch Zusatz von Phosphat eine schlammförmige Abscheidung der Silikate erreicht wird. Kieselsäure ist mit Wasserdämpfen aus Kesselwasser mit mehr als 50 atü Betriebsdruck, entsprechend 260° Siedetemperatur, etwas flüchtig und führt zum Verkieseln der Turbinen. (Siehe auch Silikat unter Kesselwasser.)

Mit Kalk findet keine ausreichende Entkieselung statt, wohl aber mit Magnesia. Das möglichst z. B. 97° heiße Wasser wird mit Magnesiumoxyd (im Handel als Hergan), und zwar 60–80 mg/l bis zu einem Kieselsäurebetrag von 25 mg/l versetzt. Zur gleichzeitigen Entkarbonisierung wird eine gemeinsame Aufschwemmung von Kalk und Hergan verwandt. Nach zweistündigem Stehen in einem Behälter, während dessen ein Teil des Schlammes ständig umgepumpt wird, wird das Wasser auf 0,5 mg/l entkieselt. An Stelle von Magnesiumoxyd kann ein durch Brennen von Dolomit mit nachfolgender Ablösung gewonnenes Hydrat (mit ungefähr 35% CaO und 35% MgO) für Wässer mit einer Karbonat-

<sup>1</sup> N = Nichtkarbonathärte, K = Karbonathärte.

<sup>2</sup> Meist mit 50% Wasser =  $Na_3PO_4 + 10 H_2O$ .

<sup>3</sup> Z. B. Permutite.

<sup>4</sup> Z. B. Orzelithe der Permutit AG Berlin.

<sup>5</sup> Z. B. Wofatite der I. G. Farbenindustrie. Im Handel (I. G. Lizenz) durch L. u. C. Steinmüller, Gummersbach; Wasserreinigungsbau, Breslau und Berkefeld-Filtergesellschaft, Celle.

härte von 4,8—9,3 verwendet werden. Bei höherer Karbonathärte müssen Mischungen von Kalk und Dolomithydrat und bei niedriger Karbonathärte Mischungen von Dolomithydrat und Hergan angewandt werden. Nach *Wesly* [Ic] können durch dieses Verfahren Spitzenwerte von 0,2 mg/l  $\text{SiO}_2$  erreicht werden. Für die Entkieselung in der Kälte (bis 0,3 mg/l  $\text{SiO}_2$ ) hat sich nach *Wesly* die Zugabe von Natriumaluminat und Magnesiumchlorid (im Verhältnis von Al zu Mg wie 1:1) bewährt. Das wirksame Magnesiumaluminat kann auch gesondert erzeugt und in Aufschwemmung zugegeben werden. Auch durch elektrolitisch erzeugte Flockungsmittel (z. B. Verfahren der Permutit A.-G., Berlin) kann eine Entkieselung bis 1 mg/l und weniger erfolgen.

e) **Musterbeispiel einer Wasseraufbereitung zur Speisung von Höchstdruckkesseln.** *Wesly* [Ia] gibt zur Speisung von Höchstdrucktrommelkesseln eines neuen Kraftwerkes folgende Verfahren an:

Die Karbonathärte wird mit chemisch gleichwertigen Mengen Kalkmilch gefällt, der zur Entkieselung in gemeinsamer Aufschwemmung 60 g/m<sup>3</sup> Magnesiumoxyd zugesetzt wird<sup>1</sup>. Nach Filterung über ein Magnofilter hatte das Wasser einen  $p_{\text{H}}$ -Wert von 9,5—9,8. Durch Neutralisation mit Schwefeldioxyd wurde auch der Sauerstoff gebunden. Die Enthärtung erfolgte mit Wofatit P (s. S. 178). Nach Durchlauf durch ein zweites Wofatitfilter betrug die Härte weniger als 0,03 °d H (Wiederbelebung des Wofatitfilters mit Natriumchloridlösung).

Zur Erreichung der richtigen Alkalität im Kesselwasser und zur schlammigen Ausscheidung der Resthärte wurde dem fertigen Speisewasser noch Ammoniumphosphat bzw. eine Mischung von Ammoniumphosphat und Ammoniumsulfat zugesetzt.

Weitere Musterbeispiele sind in den Veröffentlichungen von *Wesly* [Ic]; *Pfleiderer* [Ib] und *Sellin* [I] enthalten.

## D. Kühlwasser.

In vielen Betrieben wird Wasser für Kühlzwecke, z. B. für Oberflächenkondensation in Kraftwerken, Brauereien und Molkereien und zur Kühlung von Walzenstraßen usw., gebraucht. Es bestehen sehr oft keine Bedenken, zur Entlastung der Wasserförderung das Wasser wieder in den Betrieb zurückzuführen, wenn es in Plattenapparaten, Kühltürmen oder Kühlteichen gekühlt oder, wenn nötig, zweckentsprechend gereinigt worden ist (Rückkühlwasser).

### 1. Chemischer Befund.

Das Wasser muß so beschaffen sein, daß es

1. die Kühlfläche nicht angreift (der  $p_{\text{H}}$ -Wert soll nicht unter 7,2 liegen). Es darf somit keine aggressive Kohlensäure oder andere freie Säuren oder Salze, die durch Hydrolyse freie Säuren bilden, enthalten.

2. Darf es keine Ansätze bilden, die als Isolierschichten wirken können. Vor allen Dingen darf die Wirtschaftlichkeit einer Kondensationsanlage nicht durch Kühlflächenverschmutzung leiden.

Je nach der Temperatur des Kühlwassers darf im allgemeinen eine Karbonathärte von 8—10° im Umlaufwasser nicht überschritten werden. Der Gipsgehalt (besonders bei Betonkühltürmen ist ein Augenmerk auf den Sulfatgehalt des Wassers zu richten, vgl. S. 81) darf sich nicht über 70° d H anreichern. Der Grenzwert für den Gesamtsalzgehalt des Kühlturmwassers ist 0,5° Bé. Durch ständiges oder periodisches teilweises Ablassen des Kühlwassers können diese

<sup>1</sup> Durch die vorgesehene Filterung über Magnomasse kann dieser Zusatz wegfallen.

Grenzwerte eingehalten werden. So müssen z. B. für 1 kWh elektrischer Energie, die in Kondensationsturbinen erzeugt wird, 4 Liter eingedicktes Kühlturmwasser aus dem Kreislauf entfernt und durch frisches Wasser ersetzt werden.

Kondensatorstein (Wasserstein) bildet sich durch Erwärmung auf höchstens 50° durch Ausscheidung eines Teiles der Karbonathärte und ist oft schwer zu entfernen.

Entweder werden die Härtebildner in Form einer übersättigten Lösung gelöst erhalten<sup>1</sup>, so daß das Auftreten von festen Ablagerungen in den Kühlsystemen, Wasserverteilungsnetzen usw. vermieden wird, oder man beseitigt vorher die Karbonathärte  $\alpha$ ) durch Impfung,  $\beta$ ) durch kalte Entkarbonisierung oder  $\gamma$ ) durch Basenaustausch.

**Zu  $\alpha$ ).** Die Zerstörung der Karbonathärte durch Salzsäure ist einfach. Sie bedarf aber einer scharfen Überwachung der Säurezugabe. Eine Verminderung des Salzgehaltes tritt nicht ein. Für jeden Grad Karbonathärte (= 10 g CaO) werden 40 g 33proz. Salzsäure verbraucht. Es sollen stets ein Rest von 2–3° Karbonathärte verbleiben und die Kohlensäure (rieseln) möglichst entfernt werden.

**Zu  $\beta$ ).** Die Entkarbonisierung durch Kalk erfolgt kalt.

**Zu  $\gamma$ ).** Siehe unter Basenaustausch S. 178.

Erfolgversprechend ist eine Kombination der Verfahren. Nach DRP. 747462 Kl. 85b vom 27. IX. 1944<sup>2</sup> wird zunächst das Wasser mit Salzsäure behandelt, bis die Karbonathärte auf 6–10° gesunken ist und dann mit einem Stoff versetzt, der die Abscheidung des Kalziumkarbonats zu verzögern oder zu unterbinden vermag u. a. Sulfitablauge, Tannin, phosphorsaures Salz z. B. Natriumhexametaphosphat oder eine Kombination von letzterem und Tannin.

Kühlwasser darf möglichst keine Eisenverbindungen enthalten (keineswegs über 1 mg/l) und keine Ätzalkalität aufweisen.

Ein hoher Gehalt an Chlorid, Nitrat und Sulfat im Wasser wirkt besonders in der Wärme und bei Gegenwart von viel Luftsauerstoff metallangreifend.

Das Wasser muß praktisch ölfrei sein.

## 2. Biologischer Befund.

In biologischer Hinsicht muß das Wasser frei von Algen- und Pilzflocken und ähnlichen Beimengungen sein, um ein Verschlammen der Leitungen zu verhüten.

In solchen Fällen ist eine Chlorung des Wassers mit Kupferzugabe oder eine Ausflockung notwendig.

Es darf auch keine anderen ungelösten Stoffe, z. B. Detritus, enthalten.

Weitere Ausführungen über die chemischen und biologischen Verhältnisse bei Kühlwässern s. *Haase* [1e].

## E. Badewasser.

### 1. Gewässerbäder.

#### a) Allgemeines.

Die offenen Gewässer werden außer zu den sonst zu erfüllenden Aufgaben besonders zu drei Zwecken herangezogen: 1. zur Abwasserbeseitigung (Vorfluter), 2. zur Gewinnung von Trink- und Brauchwasser und 3. zum Baden.

<sup>1</sup> Es gelingt dies u. a. z. B. dadurch, daß man dem zu behandelnden Wasser je m<sup>3</sup> 0,7–5,0 g Natriummetaphosphat zusetzt (*Schumann* [1], *Döring* [1], *Kellermann* und *Griebel* [1]).

<sup>2</sup> Fa. Benckiser, Ludwigshafen/Rh.

Der letzte Zweck, durch den dem Körper Erholung und Kräftigung vermittelt werden, ist durchaus hoch einzuschätzen. Das Baden in frischer Luft und unter freiem Himmel wirkt auf den Körper ganz anders ein als in einem geschlossenen Schwimmbad.

*Spitta* [Ia] bedauert, daß das Baden im offenen Fluß oder See wegen angeblicher und wirklicher Gesundheitsgefährdung der Badenden zurückgedrängt wird. Andererseits ist aber, abgesehen von der Verschmutzung durch Abwasserleitungen, nicht zu verkennen, daß das Baden in einem schnell fließenden Fluß oder einem tiefen See mit steil abfallenden Ufern gefahrvoll ist.

#### b) Einrichtung der Bäder.

Dem „wilden Baden“ auf Wasserwerksgelände ist entgegenzutreten. Leider ist vom Betrieb der Freibäder nicht zu trennen, daß auch gewisse Verunreinigungen durch sie entstehen. So werden die notwendigen Abortanlagen häufig entweder direkt über dem Fluß angebracht oder sie entwässern ohne jede Klärung in den Fluß.

Mit dem Baden im See ist stets eine ausgiebige Benutzung des Strandes durch längeres Lagern usw. verbunden. *Bruns* [Ia] hat festgestellt, daß auch nach sehr starken Besuchstagen die biologisch nachweisbare Verschmutzung des Sandes außerordentlich gering ist und die natürlichen Faktoren wie Sonne, Regen und Wind für Selbstreinigung sorgen. Grobsichtbare Verschmutzungen wie Papierreste u. dgl., sind regelmäßig zu entfernen.

Es sind Bedenken geäußert worden, daß die Verschmutzung eines Seewassers z. B. durch den Badebetrieb groß werden könnte. Sie wird aber meist angesichts der großen zur Verfügung stehenden Wassermenge nur unwesentlich<sup>1</sup> sein.

Bei der Einrichtung von Freibädern ist auf die Einleitungen von Abwässern in den Flußlauf Rücksicht zu nehmen. Sie sind nicht direkt unterhalb solcher anzulegen.

#### c) Untersuchungsbefunde.

Besonders unappetitlich wirkt ein durch industrielle Abwässer verunreinigtes Wasser, wenn in ihm Pilzflocken (z. B. *Sphaerotilus natans*, s. S. 130) treiben, wenn es färbende oder riechende Stoffe enthält oder wenn eine Fettschicht auf dem Wasser schwimmt. Seen und Teiche, die ein starkes Algenwachstum aufweisen, sind nicht zum Baden geeignet<sup>2</sup> (s. S. 11).

Die chemische und biologische Untersuchung, die oft an Ort und Stelle auszuführen ist, wird einen Einblick über ständige oder zeitweise Verschmutzungen, die durch Algen und Pilzwachstum zu einer sekundären Verunreinigung führen können, verschaffen. Die chemische Untersuchung soll namentlich Sauerstoff, Sauerstoffzehrung, Schwefelwasserstoff, Stickstoffverbindungen (Ammoniak, Proteindamoniak, Nitrit) und organische Stoffe berücksichtigen<sup>3</sup>.

In bakteriologischer Hinsicht gehen die Ansichten auseinander. Gute Anhaltspunkte ergeben der Indoltiter (S. 125), die Kolizahl (auf *Gassner*-Silikat s. S. 124), der Kolutiter (S. 126) und die Silikatkeimzahl (S. 127) bei 37 und 22°. *Spitta* [Ia] gibt an, daß ein hygienisch leidlich gutes Flußbadewasser nicht mehr als 10 Kolibakterien in 1 cm<sup>3</sup> haben sollte. Vergleichende Untersuchungen

<sup>1</sup> Anders liegen die Verhältnisse bei manchem künstlichen, flachen Teich mit sehr starkem Badebesuch.

<sup>2</sup> So berichtet *Hårdtl* [I] über die Ausbreitung der wasserblütenbildenden Elaualgae, die er durch Zusatz von 0,2 g krist. Kupfersulfat je m<sup>3</sup> ohne Schädigung der Fische bekämpfte.

<sup>3</sup> Bei Sulfitzelluloseabwassereinleitung auch Sulfid.

des Wassers aus Badeanstalten an Gewässern und dem Wasser der Hallenschwimmbäder haben u. a. *Hilgermann, Kluge* und *Zimmermann* [I] ausgeführt.

## 2. Künstliche Freibäder.

### a) Verunreinigungen.

In der Mehrzahl handelt es sich um betonierte Becken. Derartige Bäder sind an warmen Tagen oft von Badenden überfüllt. Ein einigermaßen einwandfreies Wasser haben höchstens solche Bäder, in denen ständig ein *genügender* Zu- und Abfluß gewährleistet ist.

*Ridle* und *Stratemeyer* [I] unterscheiden drei Verschmutzungsgruppen:

1. Verunreinigungen, die von außen in das Becken gelangen, z. B. Staub, Blätter, kleine Zweige, Teile toter Insekten usw., aber auch Streichhölzer, Papier und Zigarettenreste usw.

2. Durch den Badegast eingeschleppt: Haare, Hautschuppen, Schweiß, ferner Körperpflegemittel, wie Seife, Puder, Creme, Hautöl und Ausscheidungen, wie Harn und Bakterien (insbesondere *Bacterium coli*).

3. Verschiedenste Bakterien, Protozoen, Algen, Tiere und die im Wasser gelösten Bestandteile anorganischen Ursprungs, also Salze, Eisen usw. (s. auch unter c).

### b) Wasseraufbereitung.

Meist wird man auch in Freiluftbädern um eine sachgemäße Badewasserreinigung nicht herumkommen.

Nur bei einem im Verhältnis zum Beckeninhalte geringen Badebesuch ist mit einer Behelfsdesinfektion, z. B. Zugabe von Caporit oder Natriumhypochloritlauge<sup>1</sup> auszukommen. Bei stark besuchten Bädern gibt man ungefähr 1 g Chlor auf 1 m<sup>3</sup> Wasser zu, oder man gibt unterchlorige Säure (s. auch unten) in Form von Chlorsodalauge<sup>2</sup> zu.

Bei stark besuchten Bädern ist eine ständige Umwälzung mit Filtration, evtl. mit vorausgegangenem Zusatz von Flockungsmittel<sup>3</sup> (Aluminiumsulfat oder Eisenchlorid), Desinfektion mit Chlor, unterchloriger Säure<sup>4</sup> evtl. mit Kupfer- oder Silberzusatz zweckmäßig. Näheres siehe S. 91 und S. 180 und u. a. bei *Olszewski* [Ib, e, f] und *L. W. Haase* und *Dreher* [I].

### c) Algen- und Mückenplage.

Besonders machen sich Algen in Schwimmbädern unangenehm bemerkbar, da sie Treppen und Leitern schlüpfrig machen und dem Wasser einen zum Baden wenig einladenden Eindruck verleihen.

Die Bekämpfung in den Bädern erstreckt sich nach *Kegel* [Ia] 1. auf die Abtrennung der Algen durch Filtration, 2. auf die Anwendung von Algengiften<sup>5</sup> und 3. auf die Unterbindung der Assimilation<sup>6</sup>.

<sup>1</sup> I. G. Farbenindustrie, Frankfurt a. M. Die Lauge enthält 150 g/l Chlor und ist im Verhältnis 1:20 zu verdünnen. Caporit ist 70% Chlorkalk.

<sup>2</sup> Deutsche Solvay-Werke, Bernburg.

<sup>3</sup> Siehe S. 203.

<sup>4</sup> Verfahren der Fa. Chlorator, Berlin SW.

<sup>5</sup> Z. B. Kupfersalzen.

<sup>6</sup> Durch teilweise oder ganze Entkarbonisierung. Die hohe Alkalität des Filtrates ist zur Vermeidung von Schleimhautreizungen mit Salzsäure bis zum p-Wert (s. S. 46) von 0,3 abzuschwächen.

Sehr oft wendet man eine Kombination dieser Verfahren an<sup>1</sup>.

Für die Bäder sind zwei Gruppen von Mücken wichtig.

Zunächst die Zuckmücken, deren rote Larven und die am Beckenrand angeklebten Puppen lästig und ekelregend wirken können. Die beste Bekämpfung ist eine alle 14 Tage bis 3 Wochen stattfindende Frischfüllung der Becken, um den Entwicklungsgang der Mücken zu stören. Unangenehmer noch ist die Stechmücke. Während die Zuckmücke nicht sticht, sind die Weibchen der Stechmücke sehr lästig. Ihre Entwicklung findet meist in kleinen Gewässern und Tümpeln in Wald und Wiese statt. Durch das sog. Sprayverfahren wird durch eine ölhaltige Flüssigkeit<sup>2</sup> den meisten Mückenarten die Atmungsmöglichkeit genommen. Näheres über die Mückenplage siehe in den Veröffentlichungen von *Peus* [I] und *Wilhelmi* [Ib].

#### d) Untersuchungsbefunde.

Die Anforderungen, die an ein aufbereitetes Freibekkenwasser zu stellen sind, decken sich mit denen für Hallenschwimmbekkenwasser.

### 3. Hallenschwimmbäder.

#### a) Wasseraufbereitung.

Über Baustofffragen bei der Herstellung und Warmwasseraufbereitungsanlagen in Hallenschwimmbädern berichtet *Naumann* [Id]. Über die Aufbereitung des Badewassers besteht eine reichhaltige Literatur. Über die Aufbereitung des Hallenbades im Berliner Reichsportfeld berichtet z. B. *Dreher* [I].

In den Dresdner Bädern wird vor der Filtration Aluminiumsulfat<sup>3</sup> zugegeben. Die Desinfektion erfolgt entweder mit Ammoniak und (nach etwa 5 Sek.) Chlor (s. S. 91) oder mit Chlor und (nach etwa 3 Min.) Wasserstoffsperoxyd [*Olszewski* If].

#### b) Untersuchungsbefunde.

Bei der hygienischen Beurteilung des Wassers von Hallenschwimmbädern sind die Ansichten sehr geteilt.

Besonders strittig ist die Beurteilung der Keimzahlen.

*Remy* [Ib] hat die Platten erst nach 8 Tagen gezählt, um die anfängliche Hemmung des Wachstums der Keime möglichst auszuschalten. Man stellt dann oft weit weniger günstige Desinfektionswirkungen auf die Keime fest. *Lemmel* (Dissertation) hält dagegen die Gelatinekeimzahl für keinen Maßstab. Einen besseren Hinweis gibt die bei 37° gewonnene Agar-Keimzahl, die unter 500 je Kubikzentimeter sein soll.

Während *Kruse*<sup>4</sup> die übliche Keimzählung als ganz ungeeignet auffaßt, will *Hoffmann*<sup>4</sup> ein Anzeichen fortschreitender Verunreinigung im Keimanstieg sehen, ohne daß über die Infektionsgefährlichkeit geurteilt werden könnte.

<sup>1</sup> Meist hat sich als genügend wirksam eine Filtration nach Zugabe von Flockungsmitteln (Aluminiumsulfat oder Eisenchlorid) mit Zugabe von Chlor und Kupfer zum Filtrat bewährt, ferner ist das Verfahren der Chem. Fabrik Petunia, Grötzingen, Kr. Karlsruhe, das auf der Entfernung der Kohlensäure unter Verwendung von Lanthanhydroxyd beruht (DRP. Nr. 694290 Kl. 85b vom 29. VII. 1940) zu nennen.

<sup>2</sup> Z. B. Mückenbekämpfungsmittel der I. G. Farbenindustrie, Frankfurt a. M. (evtl. auch Zerstäubungsmittel).

<sup>3</sup> Entweder ständig oder nach der Rückspülung des Filters etwa 3 Stunden lang.

<sup>4</sup> S. bei *Spitta* [Ia].

Ein guter Überblick über die Wasserbeschaffenheit kann durch die Benutzung der Silikatnährböden (siehe S. 241), da eine Bebrütung sowohl bei 22° als auch bei 37° möglich ist, gewonnen werden.

Am wichtigsten ist der Nachweis von *Bacterium coli*. Nach *Spitta* [Ia] kann man bei der Desinfektion des Beckenwassers wohl verlangen und rechtfertigen, daß grundsätzlich *Bacterium coli* in 50 cm<sup>3</sup> Wasser nicht mehr nachweisbar ist.

Für die *chemische* Untersuchung ist besonders wichtig die Bestimmung des Proteidammoniaks<sup>1</sup>. Im Laufe der Badezeit kann eine Erhöhung festgestellt werden. Es empfiehlt sich, die Bestimmung ständig neben der bakteriologischen Untersuchung auszuführen.

*Mahla* [I] benutzt die *Griesssche* Reaktion<sup>1</sup> und die allmähliche Erhöhung des Nitratgehaltes bei Schwimmbeckenwasser zur ungefähren mengenmäßigen Ermittlung von Verunreinigungen durch Harn.

Es kann ferner der Chloridgehalt zur Beurteilung herangezogen werden, wenn er gemeinsam mit dem Nitratgehalt ansteigt. (Bei Schwimmbecken- oder sonstigem Oberflächenwasser kann jedoch zur Algenbekämpfung auch Salz zugesetzt worden sein, auch tritt durch die ständige Chlorung ein langsames Ansteigen des Chloridgehaltes ein.)

Auch das Verhältnis von Chlorzahl zum Kaliumpermanganatverbrauch kann einen Hinweis ergeben (vgl. S. 70 u. 94).

Hinsichtlich der biologischen Untersuchung sei namentlich auf die Arbeit von *Wilhelmi* [I] verwiesen.

## F. Fischgewässer<sup>2</sup>.

(Von Prof. Dr. *Czerny* — Reichsanstalt für Fischerei, Berlin-Friedrichshagen.)

### 1. Stoffhaushalt.

Die Fische stellen als Lebewesen an ihren Wohnraum, das Wasser, bestimmte Anforderungen und werden in ihrem Wohlbefinden, unter Umständen sogar in ihrem Leben bedroht, wenn diese nicht erfüllt sind.

#### a) Trübung (s. S. 39).

Fische lieben im allgemeinen ein helles und klares Wasser, doch ziehen manche Arten trüberes Wasser vor, z. B. der Zander, und viele Arten gedeihen sowohl in klarem wie in trübem Wasser. Empfindlich gegen häufig vorkommende Wassertrübung ist die Forelle, die aus Gewässern, welche wiederholt und häufig getrübt werden, abwandert, soweit sie die Möglichkeit dazu hat. Örtliche Trübungen und Färbungen in einem Flußlauf (z. B. durch gewisse Abwässer) können auch das Aufsteigen der Fische in dem betroffenen Fluß verhüten und damit zu schweren fischereilichen Schädigungen Veranlassung geben.

#### b) Sauerstoff (s. S. 61).

Ein sehr wichtiger Faktor ist der *Sauerstoffgehalt*<sup>3</sup> des Wassers, und der größte Teil der alljährlich wiederkehrenden Fischsterben

<sup>1</sup> Über die Empfindlichkeit der Proteidammoniakbestimmung und der *Griessschen* Reaktion s. S. 84.

<sup>2</sup> Siehe auch die Kapitel: Vorfluter (S. 192) und Abwässer (S. 198).

<sup>3</sup> Über der „Sauerstoffhaushalt“ s. S. 194.

wird durch Sauerstoffmangel (hervorgerufen durch bakterielle Zersetzung der organischen Abwässer, s. S. 198 u. S. 200) bewirkt. Allerdings sind die Ansprüche der Fische an den Sauerstoffgehalt des Wassers je nach der Art sehr verschieden.

Für Salmoniden sind im Sommer schon 5–5,5 mg/l (3,5–3,8 cm<sup>3</sup>) Sauerstoff kritisch, bei 4 mg/l tritt Atemnot ein, bei 1,5–2 mg gehen Salmoniden in kurzer Zeit zugrunde. Weniger anspruchsvoll sind Hecht und einige Cypriniden, doch ist z. B. für Karpfen ein Sauerstoffgehalt von 3 bis 3,5 mg schon unangenehm. Auch wandern die meisten Fischarten, wenn sie dazu in der Lage sind, aus, wenn der Sauerstoffgehalt auf 3–4 mg gesunken ist. Bei 0,5 mg leiden Karpfen und Schleien unter stärkster Atemnot und kommen notatmend an die Oberfläche. Sie können in solchem Wasser nur kurze Zeit lebend bleiben. Empfindlich ist auch der Zander, er stirbt bereits bei 2 mg. Recht empfindlich gegen Sauerstoffmangel ist die Plötze, weniger der Ukelei, und die untere Grenze hinsichtlich der Empfindlichkeit bilden Stichling und Karausche. Letztere hält unter Umständen noch bei 0,75–0,5 mg aus. Daß der Aal besonders niedrigen Sauerstoffgehalt verträgt, ist eine Sage, die sich durch das ganze Schrifttum zieht. Die Praxis lehrt indessen, daß bei Wasserverschlechterung durch Sauerstoffmangel die Aale in den Reusen ebenso absterben wie die anderen Fische. Besonders gegen Schwefelwasserstoff scheinen die Aale sehr empfindlich zu sein.

Doch ist dabei zu bedenken, daß die Fische nur bei gutem Sauerstoffgehalt sich wohl befinden, wachsen, ernähren und sich fortpflanzen können, und besonders bei Erbrütung und Entwicklung der Fischbrut spielt der Sauerstoffgehalt des Wassers eine ausschlaggebende Rolle. Es kommt auch darauf an, ob der Sauerstoffgehalt plötzlich oder nur sehr langsam abnimmt. Im letzteren Falle vertragen die Fische noch einen geringeren Sauerstoffgehalt.

#### c) Fäulnisvorgänge (s. S. 190).

Neben Sauerstoffmangel sind Fäulnisvorgänge im Wasser für Fische sehr gefährlich. Der sich dabei bildende Schwefelwasserstoff ist für Fische ein starkes Gift. Dagegen ist das durch Zellulosegärung im Schlamm entstehende Methan nach *Bandt* [8b] für Fische ungefährlich (im Gegensatz zu der in den meisten Lehrbüchern vertretenen Anschauung).

#### d) Azidität und Alkalität ( $p_H$ -Wert) (s. S. 56 u. 52).

Weniger stört im Wasser die freie Kohlensäure, vorausgesetzt, daß dadurch der  $p_H$ -Wert nicht zu sehr nach der sauren Seite verschoben wird. Doch kann freie Kohlensäure auf gewisse Nährtiere schädigend wirken.

Sauer darf ein Fischwasser nicht reagieren, und schon sehr geringe Mengen freier Mineralsäure können ein Fischleben unmöglich machen. Daher ist die Bestimmung des  $p_H$ -Wertes zur fischereilichen Beurteilung des Wassers unbedingt notwendig. Auch im nicht verunreinigten Wasser treten durch Assimilations- und Dissimilationsvorgänge gewisse Schwankungen der natürlichen Reaktion auf, die erfahrungsgemäß etwa zwischen 6–8 liegen. Die Grenzen, inner-

halb deren die Fische überhaupt leben können (etwa 5,2—8,8), sind nicht ganz feststehende, sondern schwanken je nach der Fischart.

*Schäperclaus* [II] hat gezeigt, daß bereits ein länger dauernder  $p_{\text{H}}$ -Wert von etwa 5 und weniger Erkrankungen der Haut und Kiemen hervorruft, an denen die Fische schließlich eingehen. Für Karpfen ist der „saure Gefahrenpunkt“ beim  $p_{\text{H}}$  von 4,8 erreicht, der in kurzer Zeit tödlich wirkt. Der Wert ist etwas schwankend, da er auch von anderen Faktoren abhängt. Z. B. liegt er bei Anwesenheit von viel gelöstem Eisen höher.

Eine große Rolle spielt auch dabei das Säurebindungsvermögen oder die *Alkalität*. Ist der Wert niedrig, das Wasser also wenig gepuffert, so können schon Schneeschmelzwässer oder Abflüsse aus Nadelholzwäldern (beide enthalten meist freie Schwefelsäure) das Wasser sauer machen und zu Fischsterben führen. Besonders gefährlich sind in dieser Hinsicht die Abwässer aus Braunkohlengruben, hauptsächlich wegen des Gehaltes an Eisen(II)-sulfat (S. 190).

Dieses wird allmählich durch den im Wasser gelösten Sauerstoff oxydiert, wobei sich Eisen(III)-hydroxyd abscheidet und freie Schwefelsäure entsteht. Letztere macht das Wasser sauer und führt Fischsterben herbei.

Aber auch eine starke Erhöhung des  $p_{\text{H}}$ -Wertes können die Fische nicht vertragen.

Nach *Bandt* [Ic] beträgt der „tödliche  $p_{\text{H}}$ -Wert“ für Bach- und Regenbogenforellen, für Barsche und Kaulbarsche 9,2; für Plötzen 10,4; für Hechte 10,7; für Karpfen und Schleie 10,8 und endlich für Krebse (Fluß- und Amerikaner-) sowie für Wollhandkrabben 10,2. Diese Werte beziehen sich auf einsömmrige Fische bei mittleren Wassertemperaturen (12—18°). Für größere Fische kann man den tödlichen  $p_{\text{H}}$ -Wert um rund 0,2 höher ansetzen.

Auch auf natürlichem Wege kann durch stark assimilierende Pflanzen der  $p_{\text{H}}$ -Wert stark erhöht werden. Die Pflanzen sind nämlich imstande, das Kalziumbikarbonat nicht nur in Kalziumkarbonat überzuführen, sondern sogar in Ätzkalk. Daß dabei der größte Teil des Kalziumkarbonats ausgefällt wird (biogene Entkalkung), unterstützt noch die Reaktion.

So konnte man am Ufer des Müggelsees, allerdings unter sehr günstigen Bedingungen, auf Unterwasserpflanzenwiesen Werte von über 12 feststellen. Fischsterben aus dieser Ursache sind aber sehr selten, da diese hohen  $p_{\text{H}}$ -Werte meist nur an örtlich eng begrenzten Stellen auftreten und die Fische somit in andere Regionen auszuweichen vermögen.

Nur in ganz außergewöhnlichen Fällen, wo durch massenhafte Entwicklung von Wasseralgeln (Wasserblüte) der ganzen See von diesen Algen erfüllt war, sind Fischsterben beobachtet worden, weil die Fische der  $p_{\text{H}}$ -Erhöhung nicht ausweichen konnten.

Für das mit dem  $p_{\text{H}}$ -Wert in engem Zusammenhang stehende Säurebindungsvermögen oder die *Alkalität* (s. S. 52) gilt, daß bei geringer Alkalität, s. S. 55 (0,1—0,5), das Wasser wenig fruchtbar ist, d. h. wenig Fischnahrung erzeugt.

Offenbar hängt das damit zusammen, daß in einem solchen, wenig gepufferten Wasser infolge von Assimilation und Dissimilation der  $p_{\text{H}}$ -Wert starken Schwankungen unterliegt und der notwendige Pflanzennährstoff, die Kohlensäure, leicht ins Minimum gerät.

Mit steigender Alkalität nehmen die  $p_{\text{H}}$ -Schwankungen ab, der Kohlensäurevorrat zu. Damit steigt die Fruchtbarkeit. Eine Alkalität von 2—5 ergibt nur geringe  $p_{\text{H}}$ -Schwankungen, einen großen optimalen Kohlensäurevorrat und damit ein sehr fruchtbares Wasser. Höhere Alkalitätswerte kommen selten vor, eine früher behauptete Fruchtbarkeitsabnahme ist nicht erwiesen.

e) Eisen und Mangan (s. S. 107 u. 110).

Geringe Mengen von *Eisen* sind für das Pflanzenwachstum nötig, doch schaden größere Mengen.

Diese finden sich vor allem in Grundwässern in Form von Eisen(II)bikarbonat. Bei Berührung mit der Luft entweicht die Kohlensäure, und das Eisen wird oxydiert und scheidet sich als Eisen(III)-hydroxyd aus.

Besonders leicht fällt das Eisen auf den alkalischen Kiemen der Fische und auf Fischeiern aus und kann hierbei schädlich wirken. Der den Boden bedeckende Eisenschlamm verhindert die Ausbildung von Bodennahrung und macht damit das Wasser unfruchtbar. Besonders die Detritusfresser, welche das Eisen mit der Nahrung aufnehmen, werden dadurch direkt geschädigt. Bei Fischeiern wirkt der Eisenschlamm durch Luftabschluß und durch die von ihm ausgehenden Reizwirkungen stark schädlich. Zuflüsse zu Brutanstalten und Forellenteichen müssen daher unbedingt von größeren Eisenmengen befreit werden. Das gleiche gilt in noch höherem Maße von *Mangan*. Manganschädigungen sind zwar seltener, können sich aber in Brutanstalten sehr unangenehm bemerkbar machen.

f) Härte (s. S. 100).

Von den übrigen im Wasser natürlich vorkommenden Stoffen ist *Kalzium* (S. 105) zu erwähnen, das nur in der für Pflanzen wirksamen Form des Bikarbonates fischereiliches Interesse beansprucht. Da dieses aber schon durch einfache Titration mit Salzsäure erfaßt wird, genügt es, auf das bereits bei der Alkalität Gesagte hinzuweisen. Daß eine hohe *Gesamthärte* schädlich wirke, ist bisher noch nicht beobachtet worden. Ein einseitig hoher *Magnesium*gehalt kann vielleicht auf Fische und Fischnährtiere schädlich wirken, doch wird dieser meist durch das gleichzeitige Vorhandensein von Kalzium physiologisch genügend entgiftet.

g) Chlorid (s. S. 96).

Weniger wichtig ist dagegen das Chlorid, das fischereilich eine unbedeutende Rolle spielt.

Doch sei hier daran erinnert, daß nach *Wundsch* [Ic] als Grenzzahl für den Chloridgehalt eines Fischwassers etwa 3000 mg/l Cl anzunehmen ist. Im übrigen können aber viele Süßwasserfische einen Wechsel zwischen Brack- und Süßwasser ohne weiteres vertragen.

h) Phosphat (s. S. 87).

Phosphor ist unentbehrlicher Nährstoff für Bakterien und Pflanzen, also für die Ernährung im Wasser. Daher wird er einesteils

rasch verbraucht, anderenteils ebenso rasch wieder an das Wasser abgegeben [*Einsele* I].

Mit der Analyse erfassen wir also immer nur den gerade nicht in Wirksamkeit getretenen Anteil, der uns über die Intensität des Phosphatstoffwechsels nichts aussagt. Wir werden daher je nach dem biologischen Leben, d. h. je nach der Jahreszeit, in ein und demselben Gewässer bald mehr oder weniger Phosphat finden. Im Winter wird die Menge am größten sein, da dann die Mineralstoffe größtenteils wieder an das Wasser abgegeben sind. Im Frühjahr werden sich mit zunehmendem Pflanzenwachstum die Phosphate rasch vermindern, um gegen Ausgang des Sommers ein Minimum zu erreichen. Mit dem Absterben der Pflanzenwelt werden die Phosphate wieder an das Wasser abgegeben.

In natürlichen, unverunreinigten Gewässern wird man im allgemeinen Werte von 0,1 bis herunter zu etwa 0,005 mg/l  $P_2O_5$  zu erwarten haben, manchmal wird man auch Null finden. Künstlich zugeführte Phosphate pflegen in solchen Gewässern rasch verbraucht zu werden. Trotzdem ist das Phosphat unser wertvollster Düngstoff für Fischgewässer, besonders für Teiche [*Wunder* I].

#### i) Stickstoffverbindungen (s. S. 82).

Das gleiche kann nicht von den Stickstoffverbindungen gesagt werden. Vorausgesetzt, daß der Stoffwechsel des Teiches in Ordnung ist, daß es also nicht an Phosphat, Kalzium, Kohlensäure und einer gewissen Menge an organischer Substanz fehlt, wird durch Bakterientätigkeit aus dem im Wasser gasförmig gelösten Stickstoff eine genügende Menge Stickstoffverbindungen gebildet, um diesen notwendigen Nährstoff nicht ins Minimum geraten zu lassen. Eine besondere Stickstoffdüngung wird also meist entbehrlich sein.

#### k) Kalium (s. S. 100).

Das gleiche gilt auch vom Kalium. So wertvoll es auch auf dem Acker ist, so wenig hat es sich bei der Teichdüngung als notwendig gezeigt. Eine Kalidüngung verspricht nur bei Brut- und Brutaufzuchtteichen Vorteil, da unsere natürlichen Gewässer schon genügend Kalium enthalten.

Da reine Kalilösungen schon bei verhältnismäßig niedrigen Konzentrationen giftig wirken, muß man sich hierbei vor einem Zuviel hüten. Allerdings ist die Gefahr der Giftwirkung in der Praxis gering, da die im Wasser sonst vorhandenen Salze, vor allem die Natriumsalze, schwächer auch die Kalzium- und Magnesiumsalze, eine physiologische Entgiftung bewirken.

#### l) Natürliche Giftstoffe.

Was das Vorkommen *natürlicher Giftstoffe* im Wasser anbelangt, sei hier zunächst auf *freie Schwefelsäure* (s. S. 215 unter d) verwiesen.

Ein besonders eigentümlicher Fall ist das aus den Nadeln des Lebensbaumes ausgelaugte *Thujaöl*, welches Krämpfe und nach einiger Zeit den Tod der Fische verursacht. Lebensbäume sind daher in der Nachbarschaft von Fischgewässern, besonders Teichen, mit Mißtrauen zu betrachten (*Ebeling* [Ia]).

Auch *Saponine*, z. B. aus Roßkastanien, wirken in einer Verdünnung von 0,5 bis 1 mg/l (entsprechend 5 mg Roßkastanie) noch tödlich.

*Arsenbestäubungen* vom Flugzeug aus haben bisher nur sehr selten zu Fischsterben geführt, da nach *Bandt* [Ia] die Arsenverbindungen der meisten Bestäubungsmittel schwer löslich sind und die ausgestreuten Mengen nicht sehr große sind.

## 2. Fischereiliche Abwasserkunde.

Ausschlaggebend für die fischereiliche Beurteilung der Abwässer ist ihre *Wirkung im Vorfluter*.

Diese hängt nicht nur von der Natur und Konzentration der Abwässer, sondern in fast noch höherem Maße von den physikalischen und chemischen Bedingungen des Vorfluters (s. S. 197), wie Größe, Wasserführung, Stromgeschwindigkeit, Temperatur, Karbonathärte, Pflanzenbesiedlung usw., ab.

Dabei spielt die *Selbstreinigungskraft des Flusses*, d. h. seine Fähigkeit, eingeleitete Abwässer zu verdauen, eine besondere Rolle (s. S. 192). Diese ist aber keine konstante Größe, sondern schwankt je nach Temperatur, Wasserführung, chemischer Zusammensetzung (besonders Sauerstoffgehalt).

Je nach der Jahreszeit und je nachdem es sich um einen reinen oder schon verunreinigten Fluß handelt, wird die Verdauungsfähigkeit für Abwässer sehr verschieden sein. Auch das bei Abwassertechnikern sehr beliebte *Verdünnungsverhältnis* ist ein recht roher Maßstab und kann ohne genaue Kenntnis der Örtlichkeit leicht zu Fehlschlüssen verleiten (*Mahr* [Ia]). Die Mischung des Abwassers mit dem Vorfluterwasser ist meist eine sehr unvollständige, indem das zugeleitete Abwasser oft kilometerweit am Einleitungsufer dahinfließt, wie man das an gefärbten oder getrübten Abwässern oft mit bloßem Auge beobachten kann. Sehr gefährlich wirken auch die sog. *Abwasserwellen*, d. h. stoßweise Ableitung größerer Abwassermengen.

In fischereilicher Beziehung unterscheidet man die große Gruppe der organischen Abwässer von den übrigen, den anorganischen Abwässern, doch gibt es auch Abwässer, welche gleichzeitig beiden Gruppen angehören.

### a) Organische Abwässer<sup>1</sup>.

Das hauptsächlichste Kennzeichen der organischen Abwässer ist, daß sie ein starkes Sinken des Sauerstoffgehaltes im Vorfluter verursachen (s. S. 194).

Charakteristisch für solche Abwässer ist, daß die Hauptschädigung nicht unmittelbar an der Einleitungsstelle, sondern oft erst viele Kilometer unterhalb auftritt.

Ferner sind diese organischen Stoffe gute Nährstoffe für gewisse Bakterien und Pilze, die man unter dem Namen *Abwasserpilze*, hauptsächlich *Leptomitius lacteus* und *Sphaerotilus natans*, zusammenfaßt.

Diese sind sauerstoff- und strömungsliebend und überziehen bei üppiger Ausbildung Boden und Ufer (besonders Wasserpflanzen, Reisig u. dgl.) mit an Schaffelle erinnernden Überzügen, dadurch die Ausbildung von Fischnahrung stark beeinträchtigend. Sind die Lebensbedingungen für die Pilze un-

<sup>1</sup> Siehe auch S. 199 und S. 200.

günstig geworden, indem es entweder an Sauerstoff oder an organischer Substanz fehlt, so sterben sie ab und treiben mit dem Wasser stromabwärts. Hierbei setzen sie sich in die aufgestellten Netze und behindern den Fischfang bzw. ruinieren die Netze. Im nächsten Stau setzen sie sich zu Boden, faulen hier (s. S. 193) und können beim Auftreiben ein zweites, sekundäres Fischsterben erzeugen. Die Mengen an organischer Substanz, die diese Pilze zum Wachstum brauchen, sind verhältnismäßig gering. So konnte ein äußerst starkes Leptomitius-Wachstum bereits bei einem Kaliumpermanganatverbrauch von nur 35 mg/l  $\text{KMnO}_4$  (s. S. 70) beobachtet werden.

Ein frisches organisches Abwasser wird weniger schädlich wirken als ein solches, das in starker fauliger Zersetzung in den Vorfluter gelangt. Besonders schädlich wirken diese Abwässer bei Einleitung im Winter unter Eis, vornehmlich, wenn sie in vom Vorfluter durchströmte Seen gelangen, da dann die Erneuerung des verbrauchten Sauerstoffs aus der Luft infolge der Eisbedeckung verhindert wird.

Von ihnen wirken die Zucker- und Stärkefabriken am gefährlichsten, weil sich hier der Betrieb auf die kurze Zeit der *Kampagne* zusammendrängt, und weil sie in den Winter fällt, wo durch niedrige Temperatur und Verminderung des Pflanzenwachstums evtl. durch Eisbedeckung die Selbstreinigungskraft des Vorfluters ohnehin geschwächt ist.

#### b) Anorganische Abwässer.

Anders wirkt die Gruppe der anorganischen Abwässer. Sie enthalten fast ausschließlich solche Stoffe, welche für den Fisch direkt giftig sind.

Hier setzt die Wirkung im Vorfluter unmittelbar an der Einleitungsstelle ein, während sie sich flußabwärts allmählich durch Verdünnung oder natürlichen Abbau der Giftstoffe verliert. In dieser Gruppe ist die größte Mannigfaltigkeit zu finden, es können deshalb hier nur die wichtigsten herausgegriffen werden.

*Saure Abwässer* enthalten freie Säuren und können das Vorfluterwasser sauer machen, wenn seine Alkalität nicht zur Neutralisierung ausreicht.

Hierher gehören die Abwässer von Braunkohlengruben (auf die bereits beim Eisen und beim  $p_{\text{H}}$ -Wert näher eingegangen ist), von Beizeereien, Sprengstofffabriken, Düngemittelfabriken u. dgl. Solche Abwässer enthalten außer der Säure meist noch andere schädigende Bestandteile wie Kupfer-, Zink- und Eisensalze, nitririerte ringförmige organische Verbindungen und ähnliche.

*Kupferhaltige Abwässer* wirken besonders schädlich, da Kupfersulfat bereits bei 0,5 mg/l Forellen abtötet [*Czerny* I c]. Durch gleichzeitig vorhandenes Zink (aus Messingbeizeereien) wird diese Wirkung noch verstärkt.

Zink selbst ist nicht ganz so giftig<sup>1</sup>, kann aber beim Fischtransport mit Sauerstoff in verzinkten Kannen oder beim Baden der Fische in Kochsalzlösungen zur Parasitenentfernung bei Verwendung von Zinkkeimern ebenfalls Schaden anrichten. Auch zinkhaltige Abwässer, z. B. aus Preßpanfabriken, kommen vor.

<sup>1</sup> Schädlichkeitsgrenze (*Ebeling*) für Forellen 2,3—5 mg/l.

Eine weitere Klasse sind die Abwässer aus Galvanisierungsanstalten (s. S. 208). Sie enthalten außer giftigen Schwermetallsalzen, z. B. Kupfer, auch das höchst giftige Ion der *Blausäure*.

Da Blausäure bereits in einer Konzentration von 0,1—0,15 mg/l HCN Fische abtötet, kommen unterhalb derartiger Betriebe öfters Fischsterben vor. Erschwerend wirkt noch der Umstand, daß durch die Gegenwart der Schwermetallionen (z. B. Cu, Zn, Ag u. dgl.) die Blausäure stabilisiert wird, während sie sonst als Alkali- oder Erdalkalisalz in natürlichen sauerstoffreichen Gewässern bei großer Verdünnung verhältnismäßig rasch abgebaut wird.

Eine weitere Sondergruppe bilden die *phenol- und teerstoffhaltigen Abwässer*.

In größerer Konzentration (von 5 mg/l Phenol ab [Heller I c]) wirken sie direkt giftig, doch sind Fischsterben aus dieser Ursache selten. Ganz ungeheuren Schaden richten sie aber dadurch an, daß sie den Fischen einen unangenehmen Geschmack verleihen und sie dadurch ungenießbar machen (Czerny [Id], Ebeling [Ib]).

Rein wären noch Abwässer aus Bergbaubetrieben, Kohlenwäschereien u. dgl. zu erwähnen, welche durch *Wassertrübung und Verschlammung* wirken, ohne sonst giftige Stoffe zu enthalten.

Wassertrübung veranlaßt die Fische zur Abwanderung, Verschlammung verhindert die Ausbildung von Fischnahrung.

Es ist selbstverständlich, daß sich die Abwasserschädigung nicht nur auf die Abtötung der Fische beschränkt, sondern auch auf die *Fischnahrung schädlich wirkt*, also auch auf die übrige Tier- und Pflanzenwelt. Man kann die Empfindlichkeit der Flora und Fauna gegen Wasserverschlechterung ungefähr mit der der Fische gleichsetzen. Siehe S. 185.

Eine Ausnahme macht nur das *Ammoniakwasser*. Durch Undichtwerden eines Tankschiffes war eine größere Menge Ammoniakwasser in einen Fluß gelangt und hatte hier ein Fischsterben verursacht, ohne indessen die Fischnahrung im geringsten zu schädigen.

Weitere Probleme ergeben sich noch, wenn das Abwasser nicht in die fließende Welle, sondern in stehende Gewässer eingeleitet wird. Hier spielen das spezifische Gewicht des Abwassers bei Einleitungstemperatur und die Gestaltung z. B. eines Sees noch eine besondere Rolle [Willer I; Liebmann Ia].

### 3. Fischereilich chemische Wasseruntersuchung.

Für die chemische Untersuchung von Fischgewässern und Abwasserschäden wird man sich im allgemeinen möglichst vereinfachter Analysenverfahren bedienen, wenn nicht gerade rein wissenschaftliche Untersuchungen über den Kreislauf der Stoffe im Gewässer beabsichtigt sind. Es hat sich nämlich gezeigt, daß erst größere Änderungen im Chemismus des Wassers sich in einer Änderung des biologischen Geschehens bemerkbar machen.

Es werden daher für die Praxis meist mit Vorteil solche Analyseverfahren bevorzugt, welche trotz geringerer Genauigkeit bei möglichst vereinfachter Ausführung zu jeder Einzelbestimmung nur wenig Wasser verbrauchen. Eine größere Zahl von Wasserproben

kann dann von Untersuchungsreisen mitgenommen werden. Man bekommt so einen viel besseren Aufschluß über die tatsächlichen Verhältnisse, als wenn nur wenige große Proben mit höchster wissenschaftlicher Genauigkeit untersucht worden wären.

Aus diesen Erwägungen heraus wurden für fischereiliche Zwecke die Stufenkolorimeter geschaffen (*Czensuy* [Ia, b]), die sich in der Praxis gut bewährt haben (s. S. 46).

Noch etwas genauer wird man, allerdings unter erhöhtem Wasserverbrauch, mit den limnologischen Feldmethoden arbeiten können [III, 2].

## G. Vorfluter<sup>1</sup>.

### 1. Allgemeines.

Nach *Weldert* [I] stellt jedes natürliche Gewässer einen in sich geschlossenen, im allgemeinen und in biologischer Hinsicht im Gleichgewicht befindlichen Organismus dar. Auf jede Änderung eines Lebensfaktors wird der Organismus in seiner Gesamtheit reagieren, bis wieder Gleichgewicht erreicht ist.

Den Gesamtkreis aller der Reaktionen oder Umsetzungen, mit denen ein Gewässer auf Eingriffe in den Wasserhaushalt antwortet, sei es durch Abbau oder Ausscheidung der zugeführten Fremdstoffe, pflegt man mit dem Sammelbegriff „*Selbstreinigung* der Gewässer“ zu bezeichnen (s. auch S. 189).

Eine eingehende Kenntnis der Vorfluterhältnisse bei verschiedenen Jahreszeiten in trockenen und nassen Jahren muß stets als Grundlage für die Beurteilung dienen. Besonders zu berücksichtigen ist, daß in einer Reihe von trockenen Jahren die Verhältnisse anders als in normalen Zeiten werden können. Über die in verschiedenen Jahren beobachteten Wasserstände und die zugängigen Abflubmengen berichten die Jahrbücher der Ämter für Gewässerkunde, ab 1937 reichdeutsches Jahrbuch (Pr. Landesanstalt, Berlin).

Da es aber nicht möglich ist, die Wassermenge des in der Natur vorkommenden Wassers künstlich zu vermehren, bleibt nur eine mengenmäßige Streckung durch Aufspeicherung (Talsperren usw.). Die Güte des Wassers läßt sich durch Beeinflussung der Fließgeschwindigkeit, Verhinderung der Verlandung der Uferregionen und durch die Beaufsichtigung der Abwassereinleitungen usw. verbessern.

### 2. Schlamm und suspendierte Stoffe.

Von großer Wichtigkeit ist die Schlammfrage. Der Schlamm kann entweder anorganischer oder organischer Natur sein.

Der natürliche Belebtschlamm ist eine Abart des Ufer- oder Litoralschlammes. Man unterscheidet ferner den Grundschlamm, Tiefenschlamm und Faulschlamm.

Wenn auch an Ort und Stelle die Untersuchung des Schlammes sich mehr auf die grobsinnliche und evtl. mikroskopische Betrachtung erstrecken wird, während die eingehende Untersuchung im Laboratorium vorgenommen werden muß (evtl. nach Konservierung, s. S. 23), so gibt doch schon die Ortsbesichtigung (s. S. 15) wertvolle Hinweise.

<sup>1</sup> Siehe auch das vorausgegangene Kapitel „Fischgewässer“ S. 184.

Nach von *Gonzenbach* [I] sind im Litoralschlamm die Zersetzungsvorgänge aerob-anaerob gemischt. Das Verhalten des Stickstoffs und des Schwefels deutet auf einen weitgehenden aeroben Abbau der Plasmastoffe der Organismenleichen. Für einen Rest an Sauerstoff sprechen auch die Schlammwürmer. Zellulose und Huminstoffe sind widerstandsfähiger und verursachen den Überschuß an Glühverlust gegenüber dem Tiefschlamm. Der Tiefschlamm hat ein starkes Reduktionsvermögen (hoher biochemischer Sauerstoffbedarf). Der Gehalt an Gesamtschwefel und Sulfidschwefel ist hierin 8—9mal größer als im Litoralschlamm, wo durch Oxydation des Schwefels meist Sulfat in Lösung geht. Der Gesamtstickstoffgehalt ist im Tiefschlamm häufig doppelt so groß wie im Litoralschlamm. Nur der geringste Teil des Eiweißstickstoffes ist bis zu Ammoniak und Aminosäure abgebaut. Nitrat ist kaum vorhanden im Gegensatz zum Litoralschlamm, in dem es sich als Oxydationsprodukt neben Ammoniak und Aminosäuren befindet. Entsprechend den anaeroben Verhältnissen der Tiefe ist die Konzentration an organischem Kohlenstoff größer als im Litoralschlamm.

Dem Tiefschlamm kommt eine hygienische Bedeutung nur zu, wenn er aufgewirbelt wird, z. B. bei Schlammrutschungen an steilen Uferböschungen.

Nach *Imhoff* [Ie] braucht man mit faulem Bodenschlamm in Gewässern nur dann zu rechnen, wenn die Fließgeschwindigkeit bei mittlerem Niederwasser kleiner als 0,3 m/s ist. Sehr stark zehrt der Schlamm aber, wenn er auftreibt.

In einem See kann es zur Schichtbildung kommen. So berichtet z. B. *Liebmann* [Ia] über die Wirkung von Sulfid-Zellulose-Abwässern auf den Chemismus der Eiweißschperre und *Schulze-Forster* [Ia] über Ablagerung zersetzlichen Schlammes in gestauten Gewässern.

*Ohle* [Id] untersuchte die Wechselwirkung zwischen Wasser und Schlamm, die in erster Linie durch das Gleichgewicht zwischen Oxydation und Reduktion reguliert werden. Die Grenzschicht zwischen Boden und Wasser oder, anders ausgedrückt, das bodennahe Wasser, ist von ausschlaggebender Bedeutung für den Phosphorgehalt, ja den gesamten Stoffhaushalt eines Gewässers.

In der bodennahen Wasserschicht herrschen der für die Adsorption wesentliche Feinstdetritus sowie Kolloidsole und -gele vor und vermitteln den Stoffaustausch zwischen Wasser und Schlamm. Hierbei üben die Bakterien eine bedeutsame Mitwirkung aus.

Es ist nicht immer notwendig, daß schon die in das Gewässer eingeleiteten Wasser Schwebestoffe, die sich dann absetzen, mit sich führen.

Die gelösten und schein gelösten mineralischen Verunreinigungen (z. B. aus Bergwerksabwässern, chemischen Betrieben usw.) werden zum Teil durch Sauerstoffeinwirkung, zum Teil durch Umsetzung mit der Karbonathärte des Flußwassers ausgeflockt, wie z. B. das Eisensulfat aus den gepumpten Grubenwässern mancher Braunkohlenbergwerke oder aus Pyritgruben.

Selbst gute und nach dem heutigen Stande der Technik weitestgehend gereinigte industrielle Abwässer können auch nach ihrer Einleitung in den Vorfluter oft gegenseitig sich so weit beeinflussen, daß neue Färbungen, Trübungen, ja sogar Ausfällungen entstehen können, die eine unerwünschte Belastung des Vorfluters bedeuten.

Außer der primären Verschlammung, die durch Absinken von Schwebestoffen zusammenkommt, besteht eine sekundäre, durch Absterben der durch die Verunreinigungen hervorgerufenen Flora und Fauna (s. S. 198).

Die im ganzen Jahr zugeleiteten städtischen und gewerblichen Abwässer tragen im Winter zur Pilz- und im Sommer zur Schlamm- und Schwebstoffbildung bei. Bei mangelhafter Klärung vermögen sie auch im Sommer Pilz- und Schlamm- und Schwebstoffbildung hervorzurufen.

Nährstoffhaltige Abwässer führen oft zur Verkräutung und mit ihr zur Verlandung von Vorflutern. Den Einfluß der Verkräutung auf den Selbstreinigungsvorgang eines Flusses schildert *Liebmann* [Ib], Infolge des Bewuchses an Wasserpflanzen in einer Flußmitte schreitet dort die Selbstreinigung rascher als an den nichtverkräuteten Seiten vorwärts.

### 3. Gelöste Stoffe.

Die Einleitung gelöster *anorganischer* Stoffe wird meist mit Ver-  
salzung bezeichnet.

Das durch Kali- und Hausabwässer in den Vorfluter gelangende Chlorid oder Sulfat (z. B. bei Textilabwässern) kann nur durch Verdünnung gehörig unschädlich gemacht werden.

Enthalten diese Anorganika freie Säuren oder Alkalien, vermag das Gewässer abhängig von seinem Gehalte an Karbonaten bzw. Bikarbonaten diese mehr oder weniger vollständig abzubinden, also unschädlich zu machen (Säure- bzw. Alkalibindungsvermögen s. S. 46 u. 56).

Besonders schwierig, ja bisweilen unmöglich, ist oft der biologische Abbau, wenn für das Flußwasser gänzlich artfremde Stoffe, wie manche Schwermetallsalze (z. B. Chromate, Kupfer- oder Zinksalze s. S. 209) oder Teer und Teerprodukte (vgl. S. 208) usw., in das Abwasser gelangen.

Auch die in so vielen Werken abgehenden Schmieröle gehören in diese Gruppe von Verunreinigungen; sie sind zu einer weitverbreiteten Plage unserer Gewässer geworden.

Die letzten Stoffe gehören schon zu den *organischen Substanzen* (s. S. 212). Die einlaufenden Abwässer dürfen nur soviel gelöste organische Substanzen enthalten, daß die Selbstreinigungskraft leicht damit fertig werden kann. Über den verschieden starken Abbau von Eiweißstoffen, Stärke und Öl im Flußwasser berichtet u. a. *Matsubara* [I]. Besonders wichtig für den Abbau ist die Mitwirkung des Sauerstoffs. Es müssen daher alle Überlegungen, die sich mit der Gewässer-Reinigung befassen, von dem Sauerstoffhaushalt ausgehen.

### 4. Sauerstoffhaushalt.

Der der Wassermengenmessung durch einen Pegel entsprechende Gütepegel nach *Jordan* [Ib], *Meinck* [Ia] und *Weldert* [I] kann durch fortlaufende Sauerstoffbestimmungen gewonnen werden.

Meist sind bei einem fließenden Gewässer die Sauerstoffverhältnisse über den ganzen Pegelquerschnitt die gleichen. Nur bei starker einseitiger Ver-

schmutzung sind sowohl in der Mitte als auch an den Ufern Sauerstoffbestimmungen notwendig.

Die in regelmäßigen Zeitabständen ausgeführten Bestimmungen der Wassertemperatur, des Sauerstoffgehaltes, der Sauerstoffzehrung und evtl. des biochemischen Sauerstoffbedarfs werden unter Berücksichtigung der Wasserführung in Schaulinien (Gütepegel) zusammengestellt.

Es kann dabei die Abszissenachse durch die Beobachtungszeit, z. B. Monate oder Wochen, gebildet werden. Auf der Ordinate werden die Wassertemperaturen in Graden und die Sauerstoffgehalte in mg/l aufgetragen, wobei zunächst durch eine Linie die der Wassertemperatur entsprechende Sauerstoffsättigung und durch eine andere der gefundene Sauerstoff dargestellt werden.

Das dazwischen liegende Band gibt entweder das Defizit oder die Übersättigung an Sauerstoff an. Wird auch die Sauerstoffzehrung aufgetragen, so ergibt der Zwischenraum das Zehrungsband. Der Zwischenraum zwischen der BSB-Linie und dem ursprünglichen Sauerstoffgehalt ergibt das BSB<sub>2</sub>-Band.

Dem Längsprofil der Wassermengenmessung entspricht das Güteprofil der Wassergütebestimmung. Es enthält mit einem Gefälleprofil kombiniert die Gütepegelstellen mit den Untersuchungsergebnissen und bietet einen Überblick über die Sauerstoffverhältnisse des Gewässers. Hierdurch sind die Änderungen des Zusammenwirkens von Belastung, Selbstreinigungskraft und des sonstigen Einflusses biologischer Vorgänge zu erkennen.

Bei der Aufstellung der Güteprofile wird in einer besonderen Schaulinie ein Gefälleprofil aufgezeichnet, auf dessen Abszissenachse die Entfernung in Kilometern aufgetragen wurde, auf der Ordinate wiederum die Temperatur in Graden und die verschiedenen Sauerstoffwerte für einen Zeitabschnitt, z. B. Monat in mg/l. Die Schaulinie enthält außerdem noch Angaben über die mittlere Wasserführung und das mittlere Gefälle.

## 5. Prüfung der Aufnahmefähigkeit eines Gewässers.

Bei der Prüfung der Flußläufe auf Aufnahmefähigkeit für eine bestimmte — ihrer chemischen Zusammensetzung nach annähernd bekannte — Abwassermenge müssen die gesamte Beschaffenheit des Flusses und alle Nebenumstände berücksichtigt werden.

Das Vorhandensein von Wehrteichen, von kanalisiertem Flußstrecken mit verminderter Durchflußgeschwindigkeit, die Gefälleverhältnisse und vor allem die Dauer der Niedrigwasserführung sind von großer Bedeutung.

Eine vorhandene und die allenfalls noch zu erwartende Vorbelastung des aufnehmenden Gewässers sollen bei der Abschätzung des eng mit dem Sauerstoffhaushalt verbundenen Selbstreinigungsvermögens ebenfalls nicht vernachlässigt werden.

Voraussetzung für die Einleitung von städtischen Abwässern in fließende Gewässer ist, daß innerhalb der Einleitungsstelle nicht direkt Trink- und Hauswirtschaftswasser entnommen wird und bis zu einer Entfernung von mindestens 5 km flußaufwärts keine weiteren Einleitungen von Schmutzwasser erfolgen.

Wenn die Verdünnung des Abwassers bei Niedrigwasser im Vorfluter bei einem Abwasseranfall von 150 Liter ET (pro Einwohner und T<sub>20</sub>) über

600fach ist, so genügen nach [III 61] Rechen (s. S. 201) mit höchstens 20 mm lichter Stäbentfernung; bei 300—600fach ist eine Absetzanlage (s. S. 202) bei 200—300fach eine biologische Tropfkörperanlage (s. S. 207) und unter 200fach eine Belebtschlammanlage (s. S. 205) notwendig.

Für die Einleitungen von Gewerbe- und Industrieabwasser sind besondere Untersuchungen anzustellen. Auf jeden Fall darf eine Einleitung von Abwasser nur zugelassen werden, wenn die schon bestehenden Abwassereinleitungen in einen solchen Zustand gebracht werden, wie er den Grenzbedingungen entspricht.

Es ist nicht angängig, z. B. von einer kleinen Stadt die biologische Reinigung ihrer Abwässer zu verlangen, nur weil oberhalb liegende Industrien den Fluß bereits stark verschmutzt haben.

Die Verschmutzung durch das gewerbliche Abwasser läßt sich in „Einwohnergleichwerten“ ausdrücken.

Als Einheit gilt der fünftägige biochemische Sauerstoffbedarf (s. S. 67) der auf einen Einwohner fallenden täglichen Wassermenge (für deutsche Verhältnisse im Mittel 54 g). Beispiele für Einwohnergleichwerte gewerblichen Abwasser bezogen auf BSB = 54 g/E Tag sind nach amerikanischen Feststellungen (s. *Imhoff* [II]):

	Einwohnergleichwerte	
Molkerei . . . . .	auf 1000 l Milch	10—50
Brennerei . . . . .	„ 1000 l Getreide	1500—2000
Brauerei . . . . .	„ 1000 l Bier	300—2000
Stärkefabrik . . . . .	„ 1000 l Mais	500
Schlachthof . . . . .	„ 1 Ochsen	
	== 2,5 Schweine	70—200
Zuckerfabrik . . . . .	„ 1 t Rüben	120—400
Bleicherei . . . . .	„ 1 t Ware	250—350
Färberei mit Schwefelfarben . . . . .	„ 1 t Ware	2000—3500
Papierfabrik . . . . .	„ 1 t Papier	100—300
Holzschleiferei . . . . .	„ 1 t Holzschliff	50—80
Sulfit-Zellstoffwerk . . . . .	„ 1 t Zellstoff	3000—4000
Flachsрrösterei . . . . .	„ 1 t Flachsstroh	750—1150
Wollwäscherei . . . . .	„ 1 t Wolle	2000—3000
Gerberei . . . . .	„ 1 t Häute	1000—4000
Wäscherei . . . . .	„ 1 t Wäsche	700—2300
Zellwollefabrik . . . . .	„ 1 t Zellwolle	500—700

Es ist anzuraten, sich nicht zu sehr auf diese, auf amerikanische Verhältnisse zugeschnittenen „Einwohnergleichwerte“ einzulassen, sondern auf Grund von eigenen Feststellungen den durchschnittlichen biochemischen Sauerstoffbedarf der jeweils erzeugten Fabrikabwässer zu errechnen.

Nach *Husmann* vollziehen sich unter dem Wechselspiel bekannter und noch unbekannter Kräfte chemischer, physikalischer und besonders biologischer Art die Umsetzungen im Fluß und die Aufbearbeitung der Schmutzstoffe. Besonders lassen sich nicht die sekundären Verunreinigungen, die häufig von ausschlaggebender Bedeutung sind, formelmäßig erfassen.

Die richtige Standortwahl für gewerbliche Abwasser produzierende Betriebe ist erst nach gründlicher Kenntnis der Verfluterbeschaffenheit und des Abwassers zu treffen (s. S. 211).

## 6. Chemische, bakteriologische und biologische Untersuchungsbefunde.

Für die Beurteilung einer durch *chemische* Untersuchungen nachzuweisenden Flußverunreinigung sind nur die bei Niederwasser gefundenen Ergebnisse heranzuziehen; *Ilzhöfer* [I] empfiehlt zur Beurteilung folgende Einteilung:

1. *Vorhandene Zersetzung*. Durchsichtigkeit S. 39, Ammoniumverbindungen S. 83, Nitrit S. 147, Sauerstoffdefizit S. 66. Die Größe des Sauerstoffdefizits läßt unter Umständen Rückschlüsse auf die Größe der Verunreinigung zu.

2. *Zersetzungsfähigkeit*. Fäulnisfähigkeit S. 77, Kaliumpermanganatverbrauch S. 70, Chlorzahl S. 94, Verhältnis von Kaliumpermanganatverbrauch zur Chlorzahl S. 95, Chlorzehrung S. 95, Sauerstoffzehrung S. 67, Biochemischer Sauerstoffbedarf S. 67.

3. *Ausreichende Verdünnung* (für gelöste anorganische Bestandteile). Elektrolytische Leitfähigkeit S. 43, Gehalt an Chlorid S. 96 usw.

Bezüglich des *Zersetzungsgrades* gaben die stärksten Ausschläge die Bestimmung des Ammoniaks, geringere dagegen die der Durchsichtigkeit und der suspendierten Stoffe. *Zersetzungsfähigkeit* war am deutlichsten durch die Sauerstoffzehrung. Der Kaliumpermanganatverbrauch gab nur geringe Ausschläge, etwas stärker die Chlorzahl sowie die Chlorzehrung. Zur Feststellung der *Verdünnung* des Wassers war der Chloridgehalt besser geeignet als der Abdampfrückstand.

In den meisten Fällen bietet demnach die Sauerstoffzehrung oder der biochemische Sauerstoffbedarf den besten Beurteilungsmaßstab.

Ein besonderes Augenmerk ist auf den *Nachweis* und die Bestimmung von gelösten Stoffen aus gewerblichen Abwässern zu richten, z. B. Säuren, Metalle, besonders Kupfer und Zink (s. *Sierp* [I]), Phenole, Zyanverbindungen (s. *Meinck* [Ic]) usw. (S. 208 u. 209).

Gute Hinweise ergibt auch die *bakteriologische* Untersuchung.

Die „geklärten“ Abflüsse enthalten immer noch Millionen von Keimen im Kubikzentimeter. Keimzahlbestimmungen haben also hier wenig Zweck.

Nach der Aufnahme der Abwässer durch die Vorfluter ist die Keimzahl aber sehr oft ein guter Maßstab für die Größe und Schnelligkeit der Selbstreinigungsvorgänge im Wasser und für die Verteilung der Abwässer in dem Vorfluter überhaupt.

Zweckmäßig ist ihre Feststellung bei 22° und 37° auf Gelatine- bzw. Agarnährboden (s. S. 240). Da es sich meist nur um Vergleichswerte handelt, kann vor allem auch der Silikatnährboden (s. S. 241) mit Erfolg herangezogen werden.

Neben der Keimzahl wird besonders nach Einleitung städtischer und häuslicher Abwässer bei der Prüfung über die Infektionsgefährlichkeit des verunreinigten Fluß- oder Seewassers der Nachweis des *Bacterium coli* gute Dienste leisten.

Neben der Bestimmung des Kolititers kommt hier besonders die Kolizahl in Betracht (s. S. 124). Der Nachweis der Wasserbakterien erfolgt in hochkonzentrierten Nährböden. *Baier* [Ib] will zu neuen Erkenntnissen gelangen durch Isolierung von Wasserbakterien und Studium deren Stoffwechsel in einem der natürlichen Umwelt entsprechenden künstlichen Nährboden.

Während die bisher übliche bakteriologische und besonders die chemische Untersuchung nur einen Anhalt für die Beschaffenheit des Wassers zur Zeit der Probeentnahme geben, vermittelt die *biologische* Untersuchung einen Überblick über das pflanzliche und tierische Leben, das sich den durch die Verschmutzung veränderten Lebensbedingungen angepaßt hat und zeitigt demnach auch dann Ergebnisse, wenn zur Zeit der Untersuchung kein Abwasser dem Vorfluter zufließt.

Die biologische Wasseranalyse (s. S. 128) hat in dem Saprobiensystem von *Kolkwitz* und *Marsson* (s. S. 259) ihre grundlegende Zusammenfassung gefunden.

Über die Beurteilung der Ergebnisse unter Verwendung dieses Saprobiensystems macht *Kolkwitz* [II a] nähere Angaben.

*Helfer* [Ic] hat einige Veränderungen dieses Saprobiensystems vorgenommen und unter anderem eine Gruppe neu aufgestellt: die Allerweltsorganismen (Pantosaprobien). Seine Anschauung über die Einstufung einzelner Leitformen im Saprobiensystem ist bemerkenswert, sie mahnt zur Vorsicht bei der Gesamtbeurteilung eines für die Gewinnung von Trink- und Brauchwasser in Betracht kommenden Gewässers.

*Helfer* [Ia, b] beurteilt die Gewässer auch nach ihrer makroskopischen Flora und Fauna. Er hat einige farbige Wandtafeln zur biologischen Gewässerbeurteilung entworfen [*Helfer* II]. *Liebmann* [Ic] möchte eine Umgestaltung des Saprobiensystems vornehmen.

Über die Untersuchung des Teichplanktons und dessen unterschiedlicher Zusammensetzung in den einzelnen Monaten berichtet umfassend *Bethge* [I].

Durch Abwassereinleitungen kann auch eine Verkrautung oder Verpilzung, die wiederum zu einer sekundären Verschmutzung führen kann, eintreten.

Die Entwicklung der Abwasserpilze richtet sich nach der Wasserbeschaffenheit. So ist z. B. *Sphaerotilus* (der vielfach Aminosäuren bzw. deren Abbauprodukte Ammoniak und Nitratstickstoff im Verein mit Kohlenhydraten benutzt) in bezug auf die Wahl seiner Nährstoffe weniger spezialisiert als *Leptomitus*, der zu üppiger Entwicklung (Optimum  $p_{\text{H}}$  2,9–5,4) organische Stickstoffverbindungen notwendig hat. *Penicillium fluitans* tritt in stark sauren Abwässern auf.

Die massenhafte Entwicklung von Schwefelbakterien (*Thiothrix* und *Beggiatoa*) ist kein direktes Anzeichen für Wasserverschmutzung, sondern für den Schwefelwasserstoffgehalt [s. *Dix* I].

## H. Abwasser.

Das wirtschaftlich und chemisch-biologisch wohl wichtigste Gebiet der Behandlung, Verwertung und Beseitigung der Abwässer konnte nur gestreift werden.

Näheres über häusliche und städtische (sowie gewerbliche, soweit sie in städtischen Kläranlagen mitbehandelt werden) bringen: besonders das Handbuch von *Brix*, *Imhoff* und *Weldert* [II], das sehr übersichtlich angeordnete Taschenbuch von *Imhoff* [II] und die chemisch-technischen Ausführungen von *Sierp* [Ic] (S. 263).

Bei gewerblichen Abwässern haben oft chemische Fragen ausschlaggebende Bedeutung. Sie sind in jedem Fall so anders gelagert, daß sie nicht in einigen Sätzen behandelt werden können. Es wird besonders auf die Arbeit von *Sierp* [Ic] S. 471–670 verwiesen.

Die Aufgaben der Abwasserbehandlung nach dem Kriege behandelt *Imhoff* [1a].

Maßgebend für alle Erwägungen der Abwasserbehandlung, -verwertung und -beseitigung ist stets seine Stoffeigenart unter Berücksichtigung der örtlichen Verhältnisse.

Es gibt besonders folgende Möglichkeiten: 1. Wiederverwendung des Abwassers als Betriebswasser, 2. Gewinnung von verwertbaren Abfallstoffen durch zweckentsprechende Behandlung, 3. Eindampfen des Abwassers, 4. Verteilung auf Landflächen, 5. Einleitung in Gewässer, 6. Einführung in den Untergrund.

Abwässer ändern sich je nach Menge und Beschaffenheit in verschiedenen Jahreszeiten und sogar in verschiedenen Tagesstunden. Man unterscheidet häusliche, städtische und gewerbliche Abwässer.

Die häuslichen Abwässer enthalten das Küchenspülwasser, die Wasch- und Badewässer, evtl. Abflüsse von Abortgruben oder Wasserspülklosetts sowie Abflüsse aus Stallungen und nicht selten feine Müllbestandteile (siehe unter 1).

Städtisches Abwasser ist das in Straßenrinnen oder Kanalisation gesammelte häusliche Abwasser, vermehrt um Regen- und Schneeschmelzwasser, Wasser der Straßenreinigung mit mehr oder weniger feinem Sand, Abwässer aus städtischen Betrieben und Abwässer aus den angeschlossenen gewerblichen Betrieben. Die Zusammensetzung kann daher eine andere als die der rein häuslichen Abwässer sein (siehe unter 2).

Die gewerblichen Abwässer richten sich nach der Art des Betriebes (siehe unter 3).

Über die Entnahme von Abwasserproben s. S. 27.

Es können an Ort und Stelle nur wenige Vorprüfungen und Untersuchungen (z. B. Temperatur, absetzbare Schwebestoffe, Trübung,  $p_{\text{H}}$ -Wert usw.) ausgeführt werden, da die organischen Stoffe<sup>1</sup> erheblich stören. Die Proben sind möglichst bald, evtl. nach Konservierung in das Laboratorium zu bringen (s. S. 23).

## 1. Häusliche Abwässer.

Wenn irgend möglich, sind die Häuser der Kanalisation anzuschließen. Wo dies nicht der Fall ist, muß man sich mit Hauskläranlagen<sup>2</sup> begnügen, bei denen jedoch sehr häufig die Bedienung zu wünschen übrig läßt.

Es sind nachstehende Anforderungen an sie zu stellen:

1. Mehrkammerige Faulgruben sind gründlich auszuräumen, sobald der Bodenschlamm in der ersten Kammer im Mittel ein Drittel der nutzbaren Tiefe erreicht hat; gleichzeitig sind etwa vorhandene Schwimmschichten zu entfernen.

2. Faulgruben mit verkürzter Durchströmung sind jährlich mindestens zweimal, und zwar zweckmäßig im Frühjahr und Herbst zu entschlammen.

3. Aus sog. Frischwasserkläranlagen ist der ausgefaulte Schlamm aus dem Faulraum in höchstens halbjährigen Fristen zu entfernen; zugleich ist der

<sup>1</sup> Sehr häufig lassen sich zur Bestimmung von Chlorid, Ammonium, Nitrit und Nitrat die störenden Stoffe durch Ausfällen mit Aluminiumsulfat und Natronlauge ausflocken.

<sup>2</sup> *Viehl* [1] empfiehlt eine Faulgrube mit vorderen tiefem und nachgeschaltetem, durch eine Tauchwand abgeschlossenem, flachen Teil, beide mit Be- und Entlüftungsrohren.

Schwimmschlamm an der Oberfläche des Faulraumes zu beseitigen. Der vor der Einlaftaucht wand und auf dem Absetzraum sich bildende Schwimmschlamm ist dagegen in kurzen Zwischenräumen (8—14 Tage jeweils) in den Faulraum überzuheben. Hierfür geeignete Gerätschaften sind zu beschaffen und dauernd bereitzuhalten.

4. Die Grundstückseigentümer haben die Überwachung der Hauskläranlagen und deren regelmäßige Bedienung und Räumung durch Beauftragte der Gemeinde und der Aufsichtsbehörde jederzeit zu dulden.

5. Hauskläranlagen aller Art sind zu beseitigen, indem man sie nach Desinfektion mit Chlorkalk mit Erde auffüllt, sobald die Möglichkeit eines Anschlusses an ein gemeindliches Entwässerungsnetz mit Sammelreinigungsanlage besteht.

Bei größeren Siedlungen mit zerstreuter Bauweise empfiehlt sich die Einstellung eines gemeinschaftlichen Wärters für eine größere Anzahl von Einzelkläranlagen. Hierdurch verteilen sich die Kosten der Wartung auf die einzelnen Häuser zu kleinen Beträgen, und die Hausbewohner sind der Sorge um ihre Kläranlage enthoben, zumal neben unsachgemäßem Einbau in den meisten Fällen die auftretenden Schwierigkeiten auf eine mangelnde Aufsicht zurückzuführen sind.

## 2. Städtische Abwässer.

### a) Allgemeines.

Nach *Langbein* [III 43] wird die Bedeutung der Abwasserfrage von kleinen und mittleren Gemeinden noch immer unterschätzt.

Durch eine gute Ortsentwässerung müssen die Abwässer möglichst bald aus dem Bereich der menschlichen Siedlungen entfernt werden. Werden außerdem das Regenwasser und gewerbliche Abwässer mit abgeführt, so spricht man von einer Vollkanalisation. Bei dem Trennverfahren werden Schmutzwasser und Regenwasser in zwei Leitungen abgeführt.

Die Menge des häuslichen Abwassers je Tag und Kopf des an die Kanalisation angeschlossenen Einwohners ist großen Schwankungen unterworfen und entspricht im wesentlichen dem Reinwasserbedarf<sup>1</sup>.

Während für Orte ohne Wasserleitung etwa 30 l, für ländliche Orte und kleine Städte mit Wasserleitungen 30—80 (dazu der Bedarf für das Vieh, Großvieh etwa 30—50, Kleinvieh entsprechend weniger) als Durchschnittswerte gelten, steigt der Verbrauch in größeren Städten und Kurorten auf ungefähr 100—200 l und mehr an. In Industriorten übersteigt der Bedarf an Betriebswasser den häuslichen Bedarf oft um das Mehrfache.

Auf die Frischerhaltung des Abwassers in den Kanälen ist größtes Gewicht zu legen, da hierdurch große Mißstände bei der Abwasserreinigung vermieden werden können.

Der  $p_H$ -Wert schwankt in den Grenzen 5,5—8, die Temperatur zwischen 10 und 20°. Bei Schneeschmelzwasser sinkt sie auf 2—3° herunter.

Das an Ort und Stelle festzustellende Äußere, wie Aussehen, Trübung, Farbe, Geruch, gibt oft sehr wichtige Anhaltspunkte über

<sup>1</sup> Wichtig ist die Kenntnis der Zusammensetzung des Ursprungswassers. Manche Besonderheit eines Abwassers kann auf die Beschaffenheit des Rein-(Leitungs-)wassers zurückzuführen sein.

den Zustand des Abwassers, über bestimmte Zuflüsse häuslicher oder gewerblicher Art.

Rein häusliches Abwasser ist eine grau getrübe Flüssigkeit und hat in frischem Zustand kohllartigen Geruch mit leichtem, phenolartigem Unterton. Geht häusliches Abwasser in Fäulnis über, so wird es infolge Bildung von Schwefelwasserstoff bzw. Schwefeleisen schwarz und bekommt einen widerlich jauchigen Geruch nach Schwefelwasserstoff, Indol und Skatol.

Die faulige Beschaffenheit eines Abwassers ist nicht immer am Geruch erkennbar, besonders dann nicht, wenn andere stark riechende Stoffe vorhanden sind, die den Geruch übertönen. In diesen Fällen gibt die Bleipapierprobe (s. S. 76) bessere Ergebnisse. Die Bestimmung des Trübungsgrades (s. S. 39) gibt oft Aufschlüsse über die Konzentration des Abwassers. Sie kann besonders bei der Kontrolle von Reinigungsanlagen wertvolle Unterlagen über den Reinigungserfolg geben.

Besonders wichtig ist die Bestimmung der Schwebestoffe (s. S. 40).

Nach der Konzentration kann man drei Arten von Abwässer unterscheiden:

Konzentration der Abwässer	Schwebestoffe mg/l	Im filtrierten Wasser				
		Gesamt- abdampf- rückstand	Chlorid	Am- moniak	organ. Stick- stoff	Kalium- perman- ganat
Gering (dünnbesetztes Abwasser)	bis 500	bis 500	bis 100	bis 30	bis 10	bis 200
Mittel (starkes Abwasser)	bis 1000	bis 1000	bis 150	bis 50	bis 30	bis 300
Hoch (dickes Abwasser)	über 1000	über 1000	über 150	über 50	über 30	über 300

Die Abwasserreinigung muß das örtlich erforderliche Ausmaß besitzen ohne unnötige Überspannung der Geldmittel<sup>1</sup>. Es ist stets die Frage zu prüfen, ob eine Verwertung (z. B. landwirtschaftlich) möglich ist. Siehe Richtlinien [III, 15, 44 u. 45].

#### b) Mechanische (Vor-) Reinigung<sup>2</sup>.

Die Technik der Abwasserreinigung befaßt sich zunächst mit der Beseitigung der suspendierten Stoffe. Sie erfolgt durch Rechen, Fettfänger, Sandfänger und Absetzbecken.

**α) Rechen.** In einem Rechen werden die größeren Sperrstoffe<sup>3</sup> zurückgehalten.

**β) Fettfänger.** Die Gesamtmenge des im städtischen Abwasser enthaltenen Fettes schwankt nach den verschiedenen Angaben zwischen 5—10 g je Kopf und Tag des an die Kläranlage angeschlossenen Einwohners.

Diese Fettmengen sind aber zum größten Teil in den Schlammstoffen enthalten. Sie lassen sich daher nur schwer abfangen.

<sup>1</sup> Die möglichst einfachen Bauweisen für Kläranlagen sind auch nach dem Kriege anzustreben [s. Kunze und v. Strauch Ie].

<sup>2</sup> Alle Abwässer sollen mindestens mechanisch geklärt werden.

<sup>3</sup> Zur Beseitigung werden Zerkleinerungsmaschinen empfohlen, aus denen das Rechengut ins Abwasser zurückfließt und so in den Schlamm kommt (s. Imhoff [Ia]).

Nach *Sierp* [Ic] kann eine Kläranlage für 100000 Einwohner bei 10% Fettgehalt des Schlammes mit mindestens 500 kg Rohfett pro Tag bzw. mit 182,25 t im Jahr rechnen. Bei einem Preis von 30.—RM. für 100 kg würde dies einem Erlös von 150.—RM. im Tag entsprechen. Dieser Betrag wird aber auch zum großen Teil durch die Gewinnungskosten aufgebraucht. Über Gewinnungsverfahren aus Fettschlamm auf der Berliner Kläranlage Wassmannsdorf sowie der Münchener Anlage siehe *Heilmann* [Ib]. Meist läßt sich das Fett wirtschaftlich am besten am Anfallort (s. Normenblatt „Fettabscheider“ [III, 43 u. 52]) gewinnen.

**γ) Sandfänger.** Die Abscheidung der spezifisch schweren Sandstoffe erreicht man in den meisten Fällen durch eine Verringerung der Fließgeschwindigkeit des Wassers bis auf etwa 0,3 m/sec.

Die anfallende Sandmenge richtet sich ganz nach den örtlichen Verhältnissen. Sie wird mit 5—12 l je Kopf und Jahr angegeben.

In einem schlecht konstruiertem Sandfang setzen sich nicht nur die mineralischen Teile, sondern auch organische ab, die dann in Fäulnis geraten.

**δ) Absetzbecken** bilden den wichtigsten Teil jeder Kläranlage.

Im Absetzbecken (s. auch S. 196) handelt es sich meist nicht um ruhendes, sondern um fließendes Wasser. Man unterscheidet: 1. Körnigen Schlamm (Sand, Kohlschlamm, Zuckerrübenerde usw.), 2. Flockenschlamm, Eisen- oder Aluminiumhydroxyd oder belebter Schlamm usw., 3. städtischer Abwasserschlamm, der zwischen beiden steht.

Maßgebend für körnigen Schlamm ist die Oberfläche in ihrer Beziehung zur durchfließenden Wassermenge. Die Tiefe ist gleichgültig. (Meist werden flache Becken verwendet.)

$$\text{Oberfläche (m}^2\text{)} = \frac{\text{Wassermenge (m}^3\text{/h)}}{\text{kleinste Sinkgeschwindigkeit (m/h)}}$$

Unter kleinster Sinkgeschwindigkeit versteht man die in Absetzgläsern nach *Imhoff* festgestellte Geschwindigkeit, mit der die letzten Schwebstoffe den Boden des Absetzglases erreichen.

Die zulässige Belastung des Klärbeckens ergibt sich aus der zugeführten Wassermenge, die in der Zeiteinheit auf die Einheit der Oberfläche kommt.

Oberflächenbelastung (m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> h) = kleinste Sinkgeschwindigkeit (m/h).

Bei Flockenschlamm läßt sich eine Sinkgeschwindigkeit aus dem Absetzglas nicht berechnen. Es ist mit Oberfläche und Tiefe, also mit der Durchflußzeit, zu rechnen.

Bei städtischem Abwasserschlamm ist ebenfalls die Berechnung aus der Durchflußzeit üblich:

$$\text{Durchflußzeit (h)} = \frac{\text{Absetzraum (m}^3\text{)}}{\text{Wassermenge (m}^3\text{)/h}}$$

Beträgt die Durchflußzeit bei einem 2 m tiefen Becken 1,5 h, so ist die Oberflächenbelastung 2 m: 1,5 h = 1,33 m/h.

Aus Erfahrungstatsachen haben sich zwei Hauptbauweisen entwickelt, und zwar langgestreckte, flache Becken<sup>1</sup> mit einer Tiefe von höchstens 2,0—2,5 m, deren Sohle nach dem Abwasserzulauf hin sich allmählich vertieft und am Zulauf einen Sammelraum besitzt, aus dem der abgesetzte Schlamm entfernt

<sup>1</sup> Um eine möglichst gute Ausscheidung der Schwebstoffe zu erzielen, soll man die Absatzbecken nicht zu kurz und nicht zu tief machen.

wird, und runde Flachbecken<sup>1</sup> mit etwa der gleichen Tiefe, bei denen das Abwasser in der Mitte zugeführt und das Klärprodukt kranzförmig am Rande abgenommen wird. Bei diesen Becken vermindert sich die Fließgeschwindigkeit zum Ablauf hin immer mehr und mehr. Die Tiefe nimmt in den meisten Fällen bei den runden Becken ebenfalls zum Ablauf hin ab. Der sich absetzende Schlamm wird zu einem in der Mitte liegenden Schlammraum befördert.

Bei abwassertechnisch richtig gebauten Absetzbecken kann man damit rechnen, daß die absetzbaren Schwebestoffe zum allergrößten Teil innerhalb 1,5–2 Stunden abgesetzt sind.

Bei Klärbecken ist außer den absetzbaren Stoffen auch noch der Gesamtschwebestoffgehalt zu bestimmen, und zwar auch vor und nach dem Entschlammern der Becken.

Der Gehalt an Schwebestoffen, die sich in 2 Stunden absetzen, soll nach der Absetzanlage nicht mehr als höchstens 0,5 cm<sup>3</sup>/l (nach *Husmann* sogar im Tagesmittel 0,2) betragen. Der Gehalt an Gesamtschwebestoffen (s. S. 40) soll unter 100 mg/l liegen.

Filterblätter nach *Sierp* können besonders in Streitfällen das Bild über die Wirkung einer Kläranlage oft ergänzen.

#### c) Chemische Fällungsmittel.

Werden zur Unterstützung der Absetzwirkung ausflockende Chemikalien zugesetzt, soll der Gesamtschwebestoffgehalt unter 30 mg/l sein.

Nach dem Niersverfahren<sup>2</sup> wird das Wasser mit Eisenspänen unter Einleitung von Luft oder Kohlensäure-Abgasen behandelt. Meist werden dem Wasser Eisensalze, z. B. Eisenchlorid<sup>3</sup> [*Künzel-Mehner* Ia u. b.] zugesetzt.

#### d) Katalysatoren.

Zur Abwasserreinigung werden neben oxydierenden Gasen anorganische Katalysatoren benutzt, die in dem zu reinigenden Abwasser aufgeschlämmt werden (DRP. 737016, Kl. 85c vom 11. I. 1939, Allg. Elektrizitäts-Gesellschaft).

#### e) Schlammbehandlung.

Bei einer Abwassermenge von 150 l pro Kopf und Tag kann man mit einem Schlammanfall von 6–7 cm<sup>3</sup>/l rechnen.

Der in den Absetzbecken anfallende Frischschlamm wirkt sehr unästhetisch und stellt durch seinen hohen Gehalt an schädlichen Keimen eine ständige Gefahr für die Bewohner und Arbeiter der Anlage dar. Er sollte daher möglichst bald und gefahrlos beseitigt werden. Es ist eine ganze Reihe verschiedener Verfahren hierfür entwickelt worden. Es kommen nach *Sierp* [Ic] in Frage: 1. Verschiffen ins Meer. 2. Entwässern auf Sickerbeeten, in Filterpressen, auf Saugzellenfiltern oder in Zentrifugen. 3. Vergraben auf Gelände oder Verteilen auf Geländeflächen im flüssigen oder entwässerten Zustand. 4. Kompostieren

<sup>1</sup> *Pöpel* [Ic] setzt sich für radial durchflossene Klärbecken (unter Vermeidung der Einströmungsenergie) mit ständig kreisenden Schlammräumern ein.

<sup>2</sup> DRP. 724206 Kl. 87c vom 17. VI. 1937.

<sup>3</sup> Bei schwierigen Gerbereiabwässern wird eine Klärung durch Zusatz von 200–500 g FeCl<sub>3</sub>/m<sup>3</sup> bis zum *p*<sub>H</sub>-Wert 5–7 oder 50 g FeCl<sub>3</sub> + 300–450 Abfallsalzsäure (20° Bé) bis zum *p*<sub>H</sub> 4,5 zugesetzt.

mit und ohne Zusatz von Torf oder Müll. 5. Unterbringung in Schlammteichen. 6. Verbrennen des Schlammes oder der nach 2 gewonnener Filterkuchen (oder Verschwelung<sup>1</sup>). 7. Ausfaulen mit Gewinnung von Gas und Dünger.

**α) Schlammfäulung.** Namentlich das letzte Verfahren ist am meisten verbreitet. Man unterscheidet zweistöckige Kläranlagen, in denen der Schlamm in einen Schlammzersetzungsräum herunterrutscht, und solche mit getrennter Schlammfäulung<sup>2</sup>.

Als Grundzahl für die Faulraumgröße hat sich bei zweistöckigen Anlagen 30 l pro Kopf für rein häusliches Abwasser<sup>3</sup> bewährt. Diese Grundzahl bezieht sich auf eine mittlere Jahrestemperatur von 16°.

Für die getrennten Schlammfäulräume nach *Prüss*, in denen der Schlamm durch Schraubenschaufler ständig gemischt wird, wird die Grundzahl mit 20 l je Kopf und Tag<sup>3</sup> angegeben. Bei Zufluß von Tropfkörperschlamm (s. S. 207) steigt die Grundzahl auf 60 l/Kopf, bei Zufuhr von Überschußschlamm aus Belebtschlammanlagen (S. 205) steigt sie auf 90 l/Kopf an.

Rein äußerlich haben Frisch- und Faulschlamm große Unterschiede:

Frischschlamm ist gräubraun gefärbt, stark schleimig, hat fäkalischen Geruch. Trotz des geringen Gehaltes von 5% Trockensubstanz ist er zähflüssig, läßt sich schlecht pumpen und gibt nur schwer sein Wasser ab.

Faulschlamm dagegen ist schwarzgrau gefärbt, hat teerigen Geruch. Bei einem Trockensubstanzgehalt von 20% ist er leichtflüssig und läßt sich leicht pumpen. Er besitzt eine sehr gute Dränierfähigkeit. Die Menge des Faulschlammes im Verhältnis zum Frischschlamm ergibt sich aus nachstehender Tabelle:

	Frischschlamm	Faulschlamm
Gesamtanfall je Kopf und Tag . . .	1 l	0,2 l
Wassergehalt . . . . .	95%	80%
Trockenmenge/Kopf/Tag . . . . .	50 g	40 g
Fettgehalt der Trockensubstanz . .	10—15%	3—4,5%

Auch der aus den Tropfkörpern (s. S. 207) gespülte Schlamm ist einer Ausfäulung zugänglich. Belebter Schlamm (s. unter  $\gamma$ ) fault nur bei Zumischung von 15% Frischschlamm. *Imhoff* läßt ihn in den Zulauf zur mechanischen Reinigung pumpen.

Zum Trocknen des Schlammes ist ein Trockenplatz<sup>4</sup> erforderlich.

<sup>1</sup> Die noch nicht zu allgemein verwertbaren Ergebnissen geführt hat, s. *Schulz* [I].

<sup>2</sup> Sie können über Flur gebaut werden. Sie müssen einen guten Wärmeschutz haben, lassen sich aber leichter heizen.

<sup>3</sup> Wurde stark schlammbildendes gewerbliches Abwasser zugesetzt, so erhöht sich die Zahl.

<sup>4</sup> Nach *Imhoff* [Ia] ist für große Anlagen die künstliche Entwässerung in Saugfiltern vorzuziehen.

Bei einer Schlammmenge von 0,26 l je Kopf und Tag benötigt man 0,05 m<sup>3</sup> auf den Einwohner, bzw. für 20 Einwohner je 1 m<sup>2</sup> Trockenplatz. *Imhoff* [II] rechnet mit einer neunmaligen Füllung der Trockenplätze im Jahr. Ist sehr viel gewerbliches, besonders stark eisenhaltiges Abwasser angeschlossen, so erhöhen sich die Flächen entsprechend.

Die Verwertung des Schlammes erfolgt am besten in der Landwirtschaft<sup>1</sup>.

Bei dem Faulprozeß wird Gas gewonnen. Hierüber besteht eine große Literatur, auf die verwiesen werden muß.

Die auf den einzelnen Kläranlagen anfallenden Gasmengen werden meist für den Tag mit 20 Liter je Kopf des angeschlossenen Einwohners angegeben. Sie sind großen Schwankungen unterworfen, da sie von einer Reihe äußerer Einflüsse abhängig sind und von der Menge der im Abwasser enthaltenen organischen Substanz. Auf 1 kg zersetzte organische Substanz werden bei normaler Temperatur nach verschiedenen Angaben zwischen 392—800 l Gas entwickelt. Hierbei hängt die gewinnbare Gasmenge nicht nur von der Menge, sondern auch von der Art der organischen Substanz<sup>2</sup> ab.

**β) Heißvergärung.** Nach dem Elka-Verfahren [s. *Gaul* I] wird der vorgetrocknete Schlamm zu Gärhaufen aufgeschichtet.

**γ) Belebungsverfahren.** Für große Städte kommt u. a. das Belebungsverfahren<sup>3</sup>, wenn es die Platzverhältnisse erlauben, in Betracht.

Bei dem Belüftungsbecken kommt es auf eine richtige Handhabung an, so daß Blähschlamm vermieden wird.

Einen Fingerzeig gibt die Feststellung des Schlammindex:

$$\text{Schlammindex} = \frac{\text{Gewichtsprozent der Schwebestoffe im Belebungsbecken} \times 100}{\text{Schlammvolumen im Belebungsbecken (30 Min. Absetzzeit)}}$$

Liegt der Schlammindex unter 1, so zeigt die Anlage meistens schlechte Beschaffenheit. Ein hoher Schlammindex zeigt gewöhnlich schweren Schlamm an, der schnell absetzt, dagegen ein niedriger Schlammindex einen aufgeblähten, schlecht absetzenden und daher auch schlecht wirkenden Schlamm. Der im Lüftungsbecken vorhandene belebte Schlamm soll stets in guter Beschaffenheit gehalten werden. Dies kann durch richtige Bemessung der Zulaufmenge an Abwasser und durch die Zugabe richtiger Luftmengen erfolgen.

<sup>1</sup> Da es besonders auf die humusbildenden Stoffe ankommt, ist ausgefaulter Schlamm trotz der Verringerung des Stickstoffgehaltes um 40% vorzuziehen. Man kann ihn auch streufähig machen. 1,25 m<sup>3</sup> Torfkompost wird erhalten aus: 0,5 m<sup>3</sup> stichfestem Klärschlamm, 75 kg Torf, 10 kg Kalziumkarbonat und 5 kg Kali. Über Biohumdünger siehe *Falk* [I]. Nach *Elbert* [I] sollen die Gemeinden (unter Verzicht auf Unkostendeckung) Klärschlammdünger herstellen.

<sup>2</sup> Der Sammelbegriff „organische Substanz“ umfaßt ein vielseitiges immer wechselndes Gemisch einfacher und hoch molekularer chemischer Verbindungen, die in einem Faulraum vergast, nicht überall die gleichen Gasmengen und die gleiche Zusammensetzung ergeben. *Teichgraber* [I] versteht unter „spezifischer Gasmenge“ die, welche 1 g organischer Trockensubstanz bei vollständiger Vergasung unter anaeroben Bedingungen liefert.

<sup>3</sup> Die Anlage besteht aus einem Belüftungsbecken (entweder durch Paddelräder, durch Einblasen von Druckluft durch Filterplatten usw., bis in allen Teilen des Beckens 2—5 mg/l Sauerstoff enthalten sind) und einem Nachklärbecken (der dort sich absetzende Schlamm wird als „Rücklaufschlamm“ wieder in das Belüftungsbecken gegeben).

Außerdem ist eine Untersuchung des Schlammes vorzunehmen durch die mikroskopische Methode, durch die Feststellung des biochemischen Sauerstoffbedarfs und die Feststellung der Dränierungsform.

Schlecht dränierbarer Schlamm hält das Wasser hartnäckig fest. Der bei 12° gewonnene Belebtschlamm gibt auf einem Filter sein Wasser schneller ab als der bei 4° gewonnene.

Wichtig ist auch die mikroskopische Methode. (Der Schlamm ist unkonserviert zu untersuchen.)

In guter Verfassung hat er sehr wenig Flagellaten und Amöben, vorwiegend Ciliaten, z. B. *Carchesium*, Vortizellen, *Aspidisca*, *Loxophyllen*.

*Kolkwitz* hat festgestellt, daß sich bei Überlastung die Bakterien stark vermehren. Es treten Spirillen und große bewegliche Stäbchen auf, die den Aktivierungsvorgang nachteilig beeinflussen können.

Die Menge des zu beseitigenden Überschussschlammes aus dem Belüftungsbecken ist sehr groß, und seine Beseitigung stellt eine der Hauptaufgaben des Belebtschlammverfahrens dar (s. unter  $\alpha$ ) Schlammfäulung).

Verbesserungsvorschläge für das Belebungsverfahren sind u. a.: das P-Verfahren (von *Nolle* s. *Sierp* [Ic] mit Zugabe von Ammoniak und Phosphat und das Z.-Verfahren (*Zigerli*) mit Zugabe von Asbest und Abänderung der Belüftungsart (DRP. Nr. 715716, Kl. 85c, vom 6. I. 1942).

#### f) Biologische (Nach-) Reinigung.

Man kann nur mechanisch gereinigtes Abwasser direkt in den Vorfluter dort ablassen, wo kleine Abwassermengen anfallen und ein großer, auf seinem bisherigen Laufe wenig beanspruchter Vorfluter zur Verfügung steht. Wenn größere Abwassermengen einem kleinen Vorfluter zugeleitet werden müssen, muß das Abwasser noch weiter gereinigt werden.

Die Beseitigung der Fäulnisfähigkeit eines Abwassers geschieht durch den Abbau der nach der mechanischen bzw. chemischen Behandlung im Abwasser verbleibenden gelösten Stoffe mit Hilfe der biologischen Verfahren.

Eine der Hauptaufgaben bei der biologischen Abwasserreinigung ist die reichliche Sauerstoffzufuhr, damit der aerobe Zustand gewahrt und die bakterielle Oxydierung der organischen Stoffe gewährleistet bleibt.

**$\alpha$ ) Teiche.** Die natürlichste Nachahmung der Selbstreinigung im Fluß findet man bei den Abwasserteichen, den Stauseen und in den Abwasserfischteichen [*Wundsch*, Id].

**$\beta$ ) Landbehandlung.** Es gibt eine Reihe Reinigungsverfahren: Rieselfelder, Beregnung, und Bodenfiltration. Sie werden stets eine große Rolle spielen [*Kreuz*, II; *Roßberg*, I].

Zum ordnungsmäßigen Betrieb der Rieselfelder ist es erforderlich, einen Rieselfeldplan festzulegen<sup>1</sup>, damit das Abwasser der Stadt an jedem Tag des Jahres ohne Rücksicht auf Niederschläge abgenommen und auch gereinigt wird.

Grundsätzlich sollte man eine Vorbehandlung des Abwassers fordern, zu-

<sup>1</sup> Nach *Günther* [I] soll im Bewässerungsplan genügend lange vor der Ernte oder der Beweidung keine Abwasserbeschickung vorgesehen werden. Gemüsepflanzen sollen mit dem Abwasser nicht in Berührung kommen; Wurzelgemüse ist auszuschließen.

mal das Abwasser durch eine mechanische Vorreinigung nur einen unbedeutenden Teil seiner Dungstoffe verliert.

Die Abwasserverregnung<sup>1</sup> stellt eine gute und auch bequeme, aber nur unter ganz bestimmten Bedingungen zu empfehlende Art der Abwasserverteilung und eine wertvolle Ergänzung der Abwasserverrieselung dar.

Gegen die Verregnung unbehandelten oder nur mechanisch geklärten Abwassers hat *Seifert* [Ia] Einwände erhoben, die zu einer ungewohnt lebhaften Aussprache [*Heilmann* Id] geführt haben. Unter anderen kommen *Imhoff* und *Pallasch* [*Heilmann* Id] zu der Forderung, das zu verregnende Abwasser biologisch vorzureinigen. Grundsätzlich [III, 44] soll eine mechanische Vorreinigung erfolgen.

γ) **Tropfkörper.** Ein Nachteil der offenen Tropfkörper ist das Auftreten größerer Fliegen- und Mückenplagen, deren Larven sich im Tropfkörper in großer Menge entwickeln und am Abbau der Stoffe teilnehmen. Besonders lästig wirkt die kleine Tropfkörperfliege (*Psychoda*)<sup>2</sup>.

Geschlossene belüftete Tropfkörper haben gegenüber offenen Tropfkörpern einen geringeren Geländebedarf und geringere Baukosten.

In den letzten Jahren hat die Entwicklung des biologischen Tropfkörpers<sup>3</sup> große Fortschritte gemacht (Hochleistungstropfkörper usw.).

Der Schlammgehalt nimmt im Tropfkörper mit zunehmender Körpertiefe als Folge der biologischen Umsetzungen zu.

Der aus den Tropfkörpern mit den Abläufen abgespülte Schlamm eignet sich sehr gut direkt zu Dungzwecken und ist außerdem der Zersetzung durch Ausfäulung (s. S. 204) unter Methangasbildung (vgl. S. 204) zugänglich.

δ) **Tauchkörper.** Die unter Wasser arbeitenden biologischen Körper mit künstlicher Belüftung sind nicht sehr wirtschaftlich. Sie arbeiten sich aber sehr schnell ein [*Imhoff*, II].

ε) **Belebungsverfahren.** Siehe S. 205.

ζ) **Untersuchungsbefunde.** In biologischen Anlagen soll ein weitgehender Abbau der organischen Stoffe, gemessen am Glühverlust des Abdampfrückstandes und somit eine Erniedrigung des biochemischen Sauerstoffbedarfes eintreten. Bei Abläufen aus Tropfkörpern soll er 80 mg/l nicht sehr übersteigen, bei Belebtschlammverfahren möglichst unter 50 mg/l liegen.

Die Fäulnisfähigkeit eines Wassers hängt vor allen Dingen, namentlich als Ursache der üblen Gerüche, vom Schwefelgehalt ab. Eine Fäulnisunfähigkeit des Wassers von biologischen Reinigungsanlagen ist zu fordern (vgl. S. 77).

Über die Beurteilung des Nitratgehaltes von Tropfkörpern sind die Meinungen geteilt. *Imhoff* [Ic] führt einen hohen Nitratgehalt auf Einwirkungen des Schlammes zurück und will daher ein Ansteigen vermeiden.

<sup>1</sup> Auf vorhandene Wasserversorgungsanlagen ist bei Verregnung und bei Verrieselung der Abwässer Rücksicht zu nehmen. Über die Verregnung von Molkereiabwässern [s. III, 44a].

<sup>2</sup> Der Insektenplage bei Abwasserreinigungsanlagen kann man wirksam durch sachgemäße Anpflanzungen u. a. Vogelschutzmaßnahmen begegnen.

<sup>3</sup> S. u. a. *Liebmann* und *Demoll* [I], *Imhoff* [Ib u. h], *Pöpel* [Ic], *Pöninger* [I] und *Husmann* [Ic].

Die Sichttiefe (gemessen mit der Scheibe s. S. 39) soll in biologisch geklärtem Abwasser möglichst 60 cm, der Kaliumpermanganatverbrauch (s. S. 70) um mindestens 60% geringer als beim mechanisch gereinigten Abwasser sein.

### 3. Gewerbliche Abwässer<sup>1</sup>.

Die Beurteilung der gewerblichen Abwässer richtet sich von Fall zu Fall nach den betreffenden Verhältnissen. Man muß zunächst möglichst die ganze Fabrikation kennenlernen und sich ein Bild über die in den verschiedenen Behandlungsarten einer Fabrik anfallenden Abwässer machen. Besonders erschwerend ist, wenn die Herstellung der Erzeugnisse einem Wechsel unterworfen ist.

Wichtig ist die Forderung der Neutralisation und der Entfärbung sowie der Entfernung von Giften und die Beseitigung oder Verwertung von Stoffen, die zu einer Verschlämzung oder sonstigen späteren Verfärbung führen können (z. B. Metallsalze). Schwierigkeiten können auch erst entstehen durch Vermischen von Abwässern, entweder von gewerblichen Abwässern verschiedener Herkunft oder von gewerblichen Abwässern mit häuslichen Abwässern.

#### a) Vermischung mit städtischem Abwasser.

Grundsätzlich sollen die Abwässer besonders kleinerer Betriebe in die Kanalisation abgelassen werden, da nur dann eine genügende Reinigung gewährleistet ist.

##### α) Einfluß auf die Kanalisation.

In den meisten Städten bestehen polizeiliche Vorschriften, die das Ablassen gewerblicher Abwässer in das städtische Kanalnetz betreffen.

In diesen Vorschriften ist das Ablassen von Öl und Fett, festen Stoffen, die zu einer Versandung, Verschlämzung oder gar Verstopfung führen können, von giftigen und explosionsfähigen Stoffen, die das Leben der Arbeiter in den Kanälen und den Bestand der Kanäle selbst gefährden, ferner das Ablassen von saurem und giftigem Abwasser verboten.

Die Abwässer sollen nicht mit zu hoher Temperatur (nicht über 35°) in die Kanäle gelassen werden. In den meisten Vorschriften wird die Temperatur noch niedriger eingesetzt.

Gewerbliche Abwässer sind für Kanalisationen nicht immer schädlich. Abwässer mit schädlichen Stoffen liegen immer vor,

wenn es sich um Abwasser aus Gerbereien, Papierstoff- und Zellstoffabriken, Zuckerrfabriken, Molkereien und Sauerkrautfabriken handelt. Kokereien, Gaswerke und Schwelereien haben in ihren Abwässern Phenole (S. 194). Das Abwasser aus Bleichereien kann Chlorkalk und schweflige Säure, aus galvanotechnischen Betrieben Zyan (s. S. 209) enthalten. Die Abwässer der Montan-

<sup>1</sup> Kunze gibt in einem Vortrag: „Die großdeutsche Industrie und die Wasserwirtschaft“ [1c] die in der Fabrikation anfallenden Abwassermengen an. Hier-nach kommt auf 1 Tonne ungebleichten Zellstoff 200 m<sup>3</sup> Abwasser (auf gebleichten 500—550), auf 1 Tonne Druckpapier 500 (Feinpapier 900—1100), auf 1 Tonne Kunstseide oder Zellwolle 150—250 und auf 1 kg Tuch 1000—1400.

fabriken sind wegen ihres Gehaltes an freier Säure gefährlich. Metallbeizerei-abwässer enthalten freie Mineralsäure und giftige (Cu-, Zn-) Salze, Draht-ziehereien ebenfalls freie Säure und Eisensalze. Gleichfalls schädliche Abwässer weisen Dynamitfabriken, Acetylenanlagen, Braunkohlengruben, Kaliwerkko sowie Sodafabriken u. a. auf. In allen diesen Fällen wird es eine wichtige Aufgabe des Abwasserchemikers sein, die Unschädlichmachung dieser Abwässer, soweit dies möglich ist, herbeizuführen und das zweckmäßige Material für die Abwasserableitung zu wählen.

### β) Einfluß auf die Abwasserbehandlung.

Während normales häusliches Abwasser etwa 3–5 cm<sup>3</sup>/l absetz-bare Stoffe hat, kann dieser Gehalt durch die Aufnahme gewerblicher Abwässer auf 20–30 cm<sup>3</sup>/l, z. B. bei Faserstoffen, oft sogar, z. B. beim Zufluß von eisensalzhaltigen Abwässern, noch höher (250 cm<sup>3</sup>) gesteigert werden.

Besonders stark kann der Einfluß gewerblicher Abwässer auf die biologische Nachbehandlung<sup>1</sup> (s. S. 206) der häuslichen Abwässer sein sowie auf die Weiterbehandlung des Klärschlammes<sup>1</sup> (wodurch sich eine Vergrößerung des Faulraumes notwendig macht).

*Sierp* [Ic] teilt die gewerblichen Abwässer in vier Klassen ein. Er unterscheidet die Abwässer, die ohne Vorbehandlung, die nach Vorbehandlung oder nur in bestimmten Mengen und die überhaupt nicht mit häuslichem Abwasser vermischt werden dürfen.

Es sind namentlich beim Vermischen ein hoher Fettgehalt des Abwassers, das Auftreten der sauren Gärung und ein zu hoher Gehalt an giftigen Stoffen, besonders Zyan ([*Meinck* I b] s. auch S. 194), Kupfer und Zink zu vermeiden.

Abwässer von Zuckerfabriken, Gerbereien, Zellstoff-, Papierfabriken, Kokereien, Hydrierwerken usw. sind möglichst gesondert zu behandeln.

### β) Einteilung der Abwässer aus gewerblichen Betrieben.

Die Abwässer der Fabriken lassen sich in drei Gruppen unterteilen:

1. Abort-, Küchen-, Wasch- und Badewässer; 2. Kondens-, Kühl- und Waschwässer der Betriebe; 3. die eigentlichen Fabrikations-abwässer.

Man unterscheidet anorganische<sup>2</sup> (u. a. Abläufe der Betriebe des Erz- und Salzbergbaues sowie der Metallindustrie<sup>2</sup>) oder organische Stoffe enthaltende Abwässer.

Zur Unschädlichkeitsmachung der ersteren (z. B. aus dem Salzbergbau) kommt fast nur die *Verdünnung* in Frage. Manche anorganischen Salze können aber auch *ausgeflockt* werden, z. B. Eisen aus Beizereiabwasser (nach Neutralisation und Belüftung).

*Jordan* [Ia] teilt die organische Stoffe enthaltenden Abwässer (s. auch S. 259) in drei Gruppen ein.

Zur ersten Gruppe, die den häuslichen Abwässern nahesteht, rechnet er die Abläufe von Schlachthöfen, Abdeckereien, Lederfabriken, Krankenhäusern und ähnlichen Betrieben.

<sup>1</sup> Z. B. durch Kupfersalze und Zinkverbindungen. Nach *Sierp* u. *Ziegler* [I] war bei 1% Zn in der Trockensubstanz die biologische Reinigung stark gestört. In Mischung Frischschlamm + Faulschlamm soll Zn 0,1% in der Trockensubstanz nicht übersteigen.

<sup>2</sup> Siehe auch S. 198 u. 200.

Sie unterliegen der *Faulung*, sind konzentrierter als die häuslichen Abwässer und können unter Umständen sehr viel Fettstoffe oder Chemikalien enthalten.

Abwässer der zweiten Gruppe sind u. a. die Abläufe aus Molkeereien, der Zucker- und Stärkeindustrie, Brauereien, Brennereien und Preßhefefabriken.

Sie unterliegen der *sauren Gärung*, wobei namentlich Milch- und Buttersäure auftreten.

Zur dritten Gruppe gehören die Abwässer des Kohlenbergbaues, der Gaswerke und Kokereien, Kunstseide- und Sulfit-Zellulosefabriken sowie ähnlicher Betriebe und der chemischen Industrie.

Sie sind fäulnisunfähig.

#### c) Untersuchungsbefunde.

Von besonderer Wichtigkeit ist die Bestimmung der Reaktion ( $p_{\text{H}}$ -Wert), der suspendierten Stoffe, des Abdampf- und des Glührückstandes.

Der Glührückstand gibt aber nicht immer ein einwandfreies Bild über die Konzentration des Abwassers an organischen Stoffen.

Einen besseren Anhalt gibt die Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfes, des Gehaltes an organischem Kohlenstoff und organischem Stickstoff. Die übrige Prüfung richtet sich je nach dem Fabrikationsbetrieb auf: z. B. organische Säuren, freie Mineralsäure von Beizereiabwässern usw., gelöste Gase verschiedenster Art, Chlorid (namentlich Magnesiumchlorid), Kolloide, Zellulose, Ligninsubstanzen, Fett und Öle, Schwermetalle, schweflige Säure, Phenole und Zyanverbindungen.

#### d) Reinigung und Verwertung.

Die Reinigung der Abwässer richtet sich ganz nach den in dem Abwasser enthaltenen Stoffen. Einige dieser müssen wegen ihrer Giftigkeit oder wegen ihrer sonstigen schweren Schädigungen, die sie im Vorfluter oder bei der Vermischung mit städtischen oder sonstigen Abwässern hervorbringen können, beseitigt werden. Andere im Abwasser enthaltene, an und für sich als harmlos anzusehende Substanzen können aber die Entfernung der zu beseitigenden Stoffe sehr erschweren.

So kann jedes Abwasser dem Chemiker neue Schwierigkeiten bringen, die zum Teil nur in Versuchsanlagen zu lösen sind.

Als Beispiele seien die Entphenolung<sup>1</sup> von Abwässern s. u. a. *Herbert* [I], die Entkupferung s. u. a. *Sierp* [Id] und [G.I. 64, 648 (1941)], die Entzinkung s. *Sierp* u. *Ziegler* [I] und die Entgiftung von Zyan s. *Meinck* [I b] angeführt.

Von grundlegender Bedeutung ist die Beantwortung der Frage: Besteht nicht die Möglichkeit, die anfallende Abwassermenge dadurch zu verringern, daß das gesamte Abwasser oder wenigstens Teile davon wieder in den Betrieb zurückgenommen und im Kreislauf verwendet werden (z. B. Eisenbeizereien, Wollwäschereien). Häufig

<sup>1</sup> *Schulz*, DRP. 729549 Kl. 12a vom 10. II. 1940 entphenolt durch Filtration mit Säuren regenerierbaren Basenaustauschern auf Kohle- oder Kunstharzbasis.

wird man dann eine Reinigungsanlage (Absetzbecken, Filter usw.) in den Kreislauf einschalten oder durch Chlorung (oder sonstige Maßnahmen) das Wasser frisch zu erhalten versuchen (z. B. Zuckerfabrikabwässer).

Wichtig ist vor allem zu untersuchen, ob nicht die Möglichkeit besteht, das gewerbliche Abwasser und die in ihm enthaltenen Nutzstoffe zu verwerten<sup>1</sup> und nutzbar zu machen.

#### e) Standortwahl für die Betriebe.

Es ist festzustellen, ob es nicht vorteilhaft ist, das Abwasser von einem kleinen Vorfluter ganz fernzuhalten, also durch einen Kanal einem größeren zuzuführen oder es sonstwie zu beseitigen. Bei der Neugründung von gewerblichen Betrieben ist die richtige Standortwahl von allergrößter Bedeutung, um Rückschläge und Fehlinvestitionen zu vermeiden.

## IX. Angreifende Wässer.

### A. Allgemeines.

Man hat erkannt, welche nachteiligen Eigenschaften manche Wässer und Bodenarten gegenüber den verschiedenen Metallen und Baustoffen<sup>2</sup> (Beton, Mörtel usw.) besitzen.

Bei verschiedenen Wasserwerken, wie z. B. in Breslau, Dessau, Frankfurt a. M., Wiesbaden, Wilhelmshaven war beobachtet worden, daß allmählich durch das Leitungswasser nicht nur das Rohrnetz, sondern auch das Material der Aufspeicherungsbehälter angegriffen wurde.

### 1. Salzarme (weiche) Wässer.

Für die Erhaltung der nichtmetallischen und metallischen Werkstoffe spielen die Härtebildner des Wassers eine bedeutsame Rolle.

Wässer mit gleicher Härte können sich aber (s. u. a. *Haase* [IIa]) zuweilen den Werkstoffen gegenüber verschieden verhalten. Die Gesamthärte eines Wassers ist allein nicht für seine Kennzeichnung ausreichend. Der Härtegrad vermag aber wichtige Rückschlüsse und Anhaltspunkte für die Beurteilung zu geben.

Weiche Wässer (vgl. die Härtestufeneinteilung S. 247, Tabelle 5b) gehören, wenn nicht besondere Maßnahmen für die Aufbereitung getroffen worden sind, zu den gefährlichen natürlichen Wässern. Vor allem gilt dies von den sehr weichen Wässern, die außerdem in der Regel noch sehr salzarm sind.

Derartige sehr weiche Wässer kommen nicht nur als Oberflächenwässer (vor allem Talsperrenwässer), sondern auch als Grundwässer aus Urgesteinsgebieten vor.

Über den Beton- und Mörtelangriff weicher Wässer s. S. 213.

<sup>1</sup> So können z. B. aus Eisenbeizereien-Abwässern (s. u. a. *Möhle* [I]) Eisensalze wiedergewonnen werden. Zum Teil läßt sich z. B. auch die *Şulfitzellstoffablauge* (s. *Vogel* [II]) verwerten. Über Abfallverwertung siehe ferner *Sierp* [Ib] und *Husmann* [Id].

<sup>2</sup> Über Werkstofffragen in der Wasserversorgungs- und Abwassertechnik (s. u. a. *Heilmann* [Ic]).

## 2. Saure Wässer.

Auf S. 209 ist bereits Näheres über die durch Mineralsäure, freie Kohlensäure usw. bewirkte Azidität gesagt worden. Auch organische Säuren (z. B. Huminsäuren) in Moorwässern können das Material der Leitungen angreifen.

Für Wasserversorgungsanlagen spielen der  $p_{\text{H}}$ -Wert (s. S. 53), d. h. die Menge der Wasserstoffionen, die zur Zeit der Messung zur Verfügung stehen, die Säuremenge (Gesamtazidität s. S. 56, die die gesamten abspaltbaren Wasserstoffionen umfaßt) und die Größe der Pufferungsfähigkeit eine bedeutende Rolle. Nach *Haase* [IIa] muß man für die Beurteilung der Angriffsfähigkeit eines Wassers diese drei Faktoren berücksichtigen.

Die Feststellungen der Aggressivität und die analytische Überwachung einer Wasserentsäuerung erfolgen am besten nach den Angaben auf S. 139—140.

Wichtig sind u. a. nach *Haupt* [Ia] die Schwankungen im Kohlensäuregehalt, die vielfach durch das Heben und Sinken des Grundwasserspiegels infolge zu starken Abpumpens entstehen. Hierdurch können Erdschichten, die organische Stoffe, z. B. aus Waldhumus, Acker oder Moorboden, enthalten, den Einflüssen des beim Absenken des Grundwassers nachdringenden Luftsauerstoffes ausgesetzt werden, wodurch eine vermehrte Kohlensäurebildung entsteht.

Ein Ansteigen der Kohlensäure kann aber auch durch Erweiterung des Einzugsgebietes oder allmählich durch landwirtschaftliche Ausnutzung und Ansiedlung entstehen.

Auch durch zeitweiliges unzureichendes Arbeiten der Entsäuerungsanlagen oder durch unzweckmäßige Wahl des Entsäuerungsverfahrens kann gelegentlich ein aggressiver Kohlensäuregehalt im Wasser auftreten.

Wenn ein entsäuertes Grundwasser mit einem entsäuerten, sehr weichen Talsperrenwasser gemischt wird, so kann unter Umständen das Mischwasser im Gegensatz zu den beiden Einzelwässern eine beachtliche Aggressivität bekommen. Siehe auch unter Blei S. 221.

Beispiel. Wenn ein im Kalziumkarbonat-Kohlensäure-Gleichgewicht (s. Tabelle 9 S. 249) stehendes Wasser mit einer Karbonathärte von 16,9°, einem Gehalt an freier Kohlensäure von 64,8 mg/l und einem  $p_{\text{H}}$ -Wert von 7,13 mit einem weichen Wasser mit einer Karbonathärte von 1,2°, einem Kohlensäuregehalt von 0 und einem  $p_{\text{H}}$ -Wert von 8,59 im Verhältnis 1 + 5 gemischt wird, so enthält das Mischwasser bei einer Karbonathärte von 3,8° und einem Kohlensäuregehalt von 10,8 mg/l: kalkaggressive Kohlensäure<sup>1</sup> 9,3 mg/l. Der  $p_{\text{H}}$ -Wert dieses Wassers<sup>2</sup> ist 7,27, während der  $p_{\text{H}}$ -Gleichgewichtswert<sup>3</sup> 8,44 beträgt.

Über die Einwirkung kohlenensäurehaltigen Wassers auf die für Leitungszwecke hauptsächlich verwendeten Metalle sowie auf Mörtel ist in den nächsten Abschnitten Näheres mitgeteilt.

## 3. Öle und Fette.

Im Wasser greifen sie schon in geringer Menge Beton und Metalle an infolge Spaltung in freie Fettsäuren. Bei Warmwasserversorgungszwecken (s. S. 165) und Kesselspeisewässern (s. S. 176) ist besonders darauf zu achten, daß das Wasser möglichst frei von Öl und Fett ist.

<sup>1</sup> Nach Tabelle 8 S. 249 unter Benutzung von Tabelle 7 S. 248.

<sup>2</sup> Nach der Tabelle auf S. 249 müßte das Mischwasser nochmals entsäuert werden.

<sup>3</sup> Nach *Strohecker*.

#### 4. Elektrische (vagabundierende) Ströme.

Elektrische (umherirrende) Ströme, auch Irr- oder Streuströme genannt, greifen das Leitungsmaterial oft stark an.

So wurden durch die Einwirkung von Erdströmen der elektrischen Straßenbahn schwere elektrolytische Zerstörungen des Wasserleitungsrohrmaterials beobachtet. Auf Beton- und Eisenbetonkörper erscheinen elektrische Ströme im allgemeinen nicht besonders einzuwirken. Auch das Eternitrohr ist gegen elektrische Ströme unempfindlich. Über die Messung von Irrströmen gibt *Böninger* [I] nähere Angaben. Siehe ferner S. 256.

Der Deutsche Verein von Gas- und Wasserfachmännern hat Veröffentlichungen auf diesem Gebiete herausgegeben, die auch die Frage der Schutzmaßnahmen behandeln [GWF. 79, 275 (1936) u. 80, 604 (1937)] sowie [III, 27].

Über die Bestimmungen für den Anschluß von Blitzableitungen an Gas- und Wasserleitungsrohren finden sich bei *Violet* und *Böninger* nähere Angaben [GWF. 80, 604 (1937)] s. auch [III, 15].

### B. Beton- und Mörtelangriff.

#### 1. Betonherstellungswasser.

Bei den Rohstoffen zur Herstellung des Betons<sup>1</sup> unterscheidet man 1. den Zuschlagstoff, d. h. das zu verkittende Trümmergestein, 2. den Zement, der zur Verkittung nötig ist, und 3. das Anmachwasser, welches das Erhärten des Zementes auslöst.

Da der Beton eine Mischung ist, die überaus große Kalkmengen enthält, ist es gleichgültig, ob als *Anmachwasser* hartes oder weiches, alkalisches oder saures Wasser verwendet wird.

Auch *Sulfat*, z. B. Magnesiumsulfat, das den abgebundenen Beton zerstört (s. S. 214), setzt sich im Frischbeton mit dem freien Kalk des Zementes sofort in Gips um  $[\text{MgSO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{CaSO}_4]$ .

Es ist aber bei *stark salzhaltigen* Wässern und *sehr sauren* Wässern ein Versuch am Platze. Bei Eisenbetonbauten sind derartige Wässer nicht zu verwenden.

*Organische* Substanzen sollte ein Anmachwasser möglichst wenig enthalten. Namentlich sind durch *zuckerhaltige* Abwässer verunreinigte Wässer und jede unbeabsichtigte spurenhafte Verunreinigung des Zementes mit Zucker, z. B. beim Transport usw., unbedingt zu vermeiden. Nach *Grün* (II) verhindert eine Handvoll Zucker in einer Betonsäule schon deren Verhärtung.

Aber auch durch äußere Einflüsse — starker *Frost* oder große *Hitze* — kann ein neu errichtetes Bauwerk zerstört werden.

#### 2. Angriff auf erhärteten Beton.

Sehr widerstandsfähig ist das erhärtete Kies-Zement-Gemisch. Es kann mehr als durch äußere Gewalten durch schädliche Stoffe allmählich vernichtet werden. Solche Stoffe werden meist durch Feuchtigkeit resp. durch das Wasser dem Beton zugeführt, wodurch chemische Umsetzungen stattfinden. (S. a. *Kleinlogel* [II]).

<sup>1</sup> Meist wird der Beton mit Portland-Zement (einem Kalzium-Aluminium-Zement) und Sand hergestellt und als Guß- oder Stampfbeton angewandt. Damit das Wasser möglichst wenig Kalk (aus dem Beton) lösen kann, ist dichter kalkarmer Beton zu nehmen. Das Verhältnis zwischen Zement und den Zuschlagstoffen soll 1:2 bis 1:3 möglichst nicht überschreiten. Im übrigen siehe die Schutzmaßnahmen S. 216.

Es ist ein falscher Weg, wenn man erst die Ursache von Betonschädigungen feststellt. Sie hätten sich sehr oft vermeiden lassen, wenn vor dem Baubeginn zweckentsprechende Untersuchungen, vor allem auch chemische, stattgefunden hätten.

Bei Bauplanungen spielt für die Auswahl des Baustoffes u. a. die Beschaffenheit des Grundwassers und des Bodens eine maßgebende Rolle. Besonders ist dies der Fall bei Bauten, bei denen Gründungen notwendig und Rohrleitungen zu verlegen sind. Nach *H. Müller* [Ia] ist vor Baubeginn zu entscheiden, ob Holz- oder Betonpfähle, Betonrohre, gemauerte Kanäle oder Steinzeug genommen werden sollen und welche Zementarten, Schutzanstriche, Grundwasserentkungen usw. notwendig sind, da dies für die Kosten und den Bau selbst von großer Wichtigkeit ist.

Spann- und Betonrohre zeigten in Versuchen auch in stark angreifenden Gewässern keinen Angriff. Die Spannbetonbauweise läßt sich auch für andere Bauteile verwenden (*Haase* [II b] und *Könitzer* [I]).

#### a) Salzarme (weiche) Wässer.

*Regen- und Kondenswasser* oder sonstige weiche Wässer nehmen begierig Salze auf. Da kleine Mengen sich sofort mit dem Kalk des Betons absättigen, können nur große schnell strömende Mengen eine Gefahr bedeuten, besonders, wenn das Wasser schon durch seinen Gehalt an freier Kohlensäure sauer reagiert.

Nach *Grün* [II] ist bei salzarmen schnell fließenden Wässern ein  $p_{\text{H}}$ -Wert von 6,5 bedenklich. Bei einem Wasser mit dem  $p_{\text{H}}$ -Wert 6 sind Sicherheitsmaßnahmen am Platze.

Als *Schutzmaßnahme* (s. auch S. 216) wird in solchen Fällen schon eine dichte, glatte Oberfläche bei sorgfältiger Herstellung des Betons genügen, evtl. bei gleichzeitiger Flutierung. Im Anfang der Erhärtung ist ein Anstrich mit Bitumen zu empfehlen. Als Ausbesserung kommt Neuausfugung, bei Beton Zement einspritzung oder Erneuerung in Frage.

#### b) Salzreiche (mittelharte oder harte) Wässer.

Der Marmorversuch nach *Heyer* (s. S. 60) ist stets anzuraten. Aber auch neutrale oder gar alkalische Wässer können betonschädigend sein, da manche Salze (z. B. Sulfat) nachteilig einwirken, die Zeit der Einwirkung meist sehr groß ist und die schädlichen Salze vom Beton aufgefangen und konzentriert werden. Besonders die fortwährende Strömung und das Fallen und Steigen des Grundwasserspiegels können eine Zerstörung herbeiführen.

Die zerstörende Wirkung der *Sulfate* auf Mörtel ist darauf zurückzuführen, daß die Schwefelsäure dieser Salze mit dem Kalk und dem Kalziumaluminat des Zementes zu einer mit 30 Molekülen Wasser auskristallisierenden Doppelverbindung, dem Kalziumsulfat-aluminat ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{CaO} + 3 \text{CaSO}_4 + 30 \text{H}_2\text{O}$ ), zusammentritt. Die große Raumbanspruchung dieser Verbindung bedingt, daß das Mörtel- oder Betongefüge mit überaus starker Gewalt gesprengt wird.

Da die Kristalle des Kalziumsulfat-aluminates feine weiße Nadeln bilden, die in ihrer Form krankheitserregenden Bazillen ähneln, sind sie scherz- und vergleichshalber „Zementbazillen“ genannt worden.

Die Angaben über einen schädlichen Gehalt an Sulfat für Betonbauten sind sehr verschieden, und zwar deshalb, weil die jeweiligen Verhältnisse anders gelagerte sind.

Druck- und Strömungsverhältnisse des Wassers, Kalkgehalt und Dichtigkeit des Betons sowie etwaige Schutzschichtbildungen spielen eine so große Rolle, daß bereits von 85 mg/l  $\text{SO}_4$  ab eine gutachtliche Beratung angebracht

ist. In einem Falle ist Portlandzementbeton schon durch ein Wasser mit einem Gehalt von 70—130 mg/l  $\text{SO}_2$  (= 84—156 mg/l  $\text{SO}_4$ ) zerstört worden. Meist gilt als Schädlichkeitsgrenze<sup>1</sup> 300 mg/l  $\text{SO}_4$  bei stehendem und 200 mg/l  $\text{SO}_4$  bei ziehendem Grundwasser.

Der *Magnesium*gehalt sollte mehr als bisher berücksichtigt werden, da leicht durch hydrolytische Zersetzung der Magnesiumverbindungen Säuren entstehen. Mehr als 300 mg/l MgO ist als schädlich anzusehen.

Chlorid und Nitrat sind kaum schädlich, besonders wenn sie an Natrium oder Kalium gebunden sind.

Schädigend können auch *Ammoniumsalze* wirken, da das Ammoniak durch den Kalk des Betons ausgetrieben und die Säure frei wird. Schädigend wirkt besonders Ammoniumsulfat.

Gefährlich sind *Fette* und *Öle*, da die Fettsäuren mit dem Kalk des Betons in fettsaure Salze (Kalziumoleat und Kalziumpalmitat) übergehen. Mineralöle sind dagegen als harmlos zu betrachten.

#### c) Bergwerkswässer.

Bergwerkswasser kann freie Schwefelsäure enthalten, die durch Oxydation von Schwefel oder Sulfiden entsteht. Auch Schwefelwasserstoff kann bei Luftzutritt zu Schwefelsäure oxydiert werden (s. S. 145).

#### d) Moorwässer.

Moorwässer sind meist salzarm, sie können freie Schwefelsäure oder Eisensulfat (vgl. S. 225), das leicht aufspaltbar ist, enthalten. Die Sulfate können netzartig auftreten und ihr Gehalt sehr unterschiedlich sein. Gefärbte Humusstoffe geben durch Einwirkung von Licht und Sauerstoff Kohlensäure. Die fast farblosen Humusstoffe können angreifender wirken.

#### e) Kanalwässer.

Städtische Kanalwässer sind meist unschädlich. Der  $p_{\text{H}}$ -Wert des Wassers ist des öfteren zu prüfen. Sehr häufig bildet sich eine Sielhaut, die aber oft durch mitgeführten Sand immer wieder zerstört wird.

Über die Frage, ob die Sielhaut in Entwässerungsleitungen ein Schutz ist, ist eine lebhafte Debatte ausgetragen worden u. a. *Schnuhr* [I], *Husmann* und *Behnisch* [I].

Schädigend können Sulfate bei schwankendem Sielwasserstand werden, namentlich bei Einleitung von Gerberei- und Fischmehlfabrikabwässern.

#### f) Warmwässer (vgl. S. 165).

Gegenüber erwärmten Wassers ist Beton gut beständig. Schwierigkeiten, die durch die wechselnde Temperatur entstehen, können durch Verwendung von Eisendrahtarmierungen und Betonauskleidungen beseitigt werden. Öle und Fette sind im erwärmten Wasser schädlicher als im kalten.

### 3. Baugrund-Probeentnahme.

Um sich über den Baugrund Rechenschaft zu geben, sind Probebohrungen zu machen, aus denen man die Höhe des Grundwasserstandes, die Fließrichtung und die Geschwindigkeit ermittelt. Aus jeder Wasser- und Bodenschicht sind Proben zur Untersuchung zu entnehmen, und zwar:

<sup>1</sup> Die Schädlichkeit richtet sich nach der Härte des Wassers. Bei weichen Wässern schaden schon geringe Sulfatmengen, bei härteren größere nicht.

vom Wasser eine Probe zur Bestimmung des  $p_{\text{H}}$ -Wertes, der Härte, von Magnesium, Eisen, Ammonium, Sulfat und Chlorid, zwei mit Marmor beschickte Flaschen für den Marmorversuch nach *Heyer* und zwei mit Kadmiumazetat versetzte Flaschen (wenn ein Geruch nach Schwefelwasserstoff vorliegt), zur Bestimmung von Schwefelwasserstoff. Die Bodenprobe dient zur Bestimmung des  $p_{\text{H}}$ -Wertes, von Kalziumsulfat, Sulfid, Eisen usw. Zweckmäßig können auch gleich an Ort und Stelle Prüfungen vorgenommen werden.

#### 4. Richtlinien für die Anforderungen an Beton.

Maßgebend sind die Bestimmungen von DIN 1045 (Bestimmungen für Eisenbeton) und DIN 1048 (Bestimmungen für Steife-Prüfungen und für Druckversuche an Betonwürfeln), sowie auf die Vorschriften der Prüfung der Betonfestigkeit im Bauwerk von *Gaede* [I].

Es wird ferner auf die vorläufigen Richtlinien [III, 23 u. 51] hingewiesen.

Den Richtlinien ist eine Anlage mit dem Verzeichnis von Materialprüfstellen und eine Anlage mit dem Verzeichnis von Wasser- und Bodenprüfstellen beigegeben. Nach dieser kommen für die Untersuchung auf Betonschädlichkeit besonders folgende Stellen in Betracht:

1. Staatliches Materialprüfungsamt, Berlin-Dahlem. — 2. Reichsanstalt für Wasser- und Luftgüte, Berlin-Dahlem. — 3. Moorversuchsstation, Bremen. — 4. Laboratorium des Vereins deutscher Portlandzementfabriken, Berlin-Karlsborst, Dönhoffstraße 38. — 5. Forschungsinstitut des Vereins deutscher Eisenportlandzementwerke, Düsseldorf, Eckstraße 17. — 6. Forschungsinstitut der Hüttenzementindustrie Abteilung Hochofenzement, Düsseldorf, Roßstraße 107. — 7. Die Hochschullaboratorien in Aachen, Breslau, Danzig, Darmstadt, Dresden, Hannover, Karlsruhe, München, Stuttgart. — 8. Institut für Erdbau an der Technischen Hochschule in Dresden. — 9. Bayerische Landesanstalt für Moorwirtschaft in München. — 10. Werkstoffprüfamt der Provinz Ostpreußen, Königsberg, Wallring 30. — 11. Bayerische Landesgewerbeanstalt, Nürnberg.

#### 5. Schutzmaßnahmen.

Bei *Schutzmaßnahmen* zur Verhinderung von chemischen Betonangriffen ist stets folgerichtig zu verfahren. Es ist nicht nur das Grundwasser und der Boden zu untersuchen, sondern zu prüfen, ob nicht noch nachträglich durch Auslaugung schädlicher Stoffe, z. B. aus Feuerungsrückständen, Schutthalden, Moorboden, Beton- oder Mörtelzerstörungen, erfolgen können.

Zum Schutze des Betons lassen sich nach *Grün* (II) verschiedene Maßnahmen (1–4) gleichzeitig oder einzeln durchführen:

1. Durch zweckmäßige Baugestaltung: a) durch Fernhalten, Absenken des umgebenden Grundwassers, durch gute Drainage usw. b) Durch eine 30 bis 50 cm starke Sandbettung (nach Schutzanstrich).

2. Durch Schutzschichtbildung: Dieser Schutz kann erfolgen a) z. B. durch Vorlage einer Lehmschicht, durch Bekleidung mit Schamotteziegeln oder hartgebrannten, säurefesten Klinkern, b) durch mit dem Zement reagierende Lösungen, wodurch der freie Kalk in den obersten Schichten in Karbonat, Fluat<sup>1</sup> oder Silikat<sup>1</sup> umgewandelt wird, oder

c) durch filmbildende Schutzanstriche, z. B. Bituminierung, Asphaltierung und Aufspritzung von Metallüberzügen.

3. Durch Erzeugung eines dichten Gefüges des Betons z. B. durch richtiges Korngrößenverhältnis der Zuschlagstoffe entsprechend der Kurve E

<sup>1</sup> Es gibt verschiedene Fluor- bzw. Kieselsäurepräparate.

von DIN 1045 und durch genügend hohen Zusatz ( $350 \text{ kg/m}^3$ ) von möglichst feingemahlenem Zement.

4. Durch Widerstandsfähigmachung des Zements a) durch chemische Zusammensetzung: Bei Kohlensäure und Magnesium- oder Kalziumsulfat enthaltenden Wässern ist entweder Erzzement mit geringem Tonerdegehalt oder direkt Tonerdezement zu nehmen, b) durch Zusatz von Hochofenschlacken oder Traß (Hochofenzement oder Traßzement). So nimmt man z. B. bei Alkalien<sup>1</sup> (auch bei Natriumsulfat) enthaltenden Wässern Hüttenzement.

## C. Metallangriff.

### 1. Allgemeines.

#### a) Metallkunde.

Nach *Masing* ist die Lehre von Metallatomen nicht Gegenstand der Metallkunde, sondern von Atomaggregationen, wie sie im festen, weniger im flüssigen Metall vorliegen. Sie hat Ähnlichkeit mit der Kristallographie, die ebenfalls keine Lehre von den Atomen oder Molekülen, sondern von ihren Aggregationen ist, wie sie im Kristall vorliegen. Chemische und physikalische Fragen treten besonders bei dem Problem der Legierung auf.

Aus den verschiedenen Vorkommen der Metalle, entweder als Erze oder gediegen in metallischer Form (z. B. Platin, Gold und auch Silber), ist zu erkennen, daß die einen Metalle die Neigung haben, sich mit anderen Elementen (z. B. Sauerstoff, Schwefel, Halogenen) zu verbinden. Man unterscheidet nach *Kreuzfeldt* [I] unedle, halbedle und edle Metalle:

#### b) Spannungsreihe.

In der Spannungsreihe (s. S. 253), in der die Metalle nach ihren Normalpotentialen geordnet sind, umfassen die unedlen Metalle die Spannungen von etwa  $-3,0$  bis  $-1,0$  Volt, wobei man unter Normalpotential die Spannung in Volt versteht, die ein Metall in einer normalen Lösung eines seiner einfachen Salze gegen die Normalwasserstoffelektrode zeigt. Die halbedlen Metalle Mangan, Zink, Eisen, Kadmium, Kobalt, Nickel, Blei, Zinn, Antimon, Wismut, Arsen und Kupfer zeigen Normalspannungen von  $-1,0$  bis  $+0,34$ . Die edlen Metalle Quecksilber, Silber, Platin und Gold haben höhere Spannungen als  $+0,5$  Volt.

Wenn auch die Spannungsreihe vorwiegend eine elektrochemische Bedeutung hat, so kann sie doch auch zur Klärung rein chemischer Vorgänge herangezogen werden. Besonders kann man erkennen, in welchem Abstand das betreffende Metall vom Wasserstoff steht, um zu schließen, ob es rasch unter Wasserstoffentwicklung angegriffen werden kann oder ob es einem Säureangriff mehr oder weniger Widerstand entgegenzusetzen vermag.

Die Verbindungswärmen der Metalle mit Sauerstoff und Schwefel (s. Tabelle 15 S. 253), namentlich mit Sauerstoff, haben eine gewisse Ähnlichkeit mit der Abstufung der Metalle in der Spannungsreihe.

#### c) Korrosion.

Die halbedlen Metalle werden auch häufig zu den unedlen gerechnet. Die meisten unedlen Metalle der Technik kehren gern aus dem metallischen Zustand in den chemischer Verbindungen zurück, aus denen sie mehr oder weniger gewaltsam gewonnen wurden. Diesen gewissermaßen als Rückwandlung aufzufassenden Prozeß, mit dem sich wohl jeder Techniker beschäftigen muß, be-

<sup>1</sup> Bei Anwendung von Tonerdezement können sich lösliche Aluminate bilden.

zeichnet man mit *Korrosion* und versteht hierunter allgemein die durch unbeabsichtigten, von der Oberfläche ausgehenden chemischen oder elektrochemischen Angriff hervorgerufene Veränderung eines Werkstoffes. Als *Erosion* bezeichnet man den Verschleiß, der einen mechanischen, von der Oberfläche her einsetzenden Angriff darstellt.

Bestimmend für die Werkstoffzerstörung ist vor allen Dingen auch der Einfluß der Zeit.

#### d) Schutzschichten aus Korrosionsprodukten.

Nach vorgenannter Erklärung könnte man glauben, daß die Verbindungswärmen und Normalpotentiale der Metalle einen hinreichenden Aufschluß über die Korrosionsbeständigkeit zu geben vermögen. Magnesium und Aluminium haben aber z. B. eine so starke Neigung, sich mit Sauerstoff zu verbinden, daß sie in Wasser getaucht sich unter Hydroxydbildung zersetzen müßten. Dies erfolgt jedoch nicht in dem erwarteten Umfange, sondern die sich bildenden Oxydationsprodukte, die in Wasser unlöslich sind, schließen die Oberfläche so dicht ab, daß die Oxydation im Wasser und an der Luft nicht mehr fortschreitet. Würde sich beim Zink ebenfalls Hydroxyd bilden, wie es z. B. beim kohlenstofffreien, destillierten Wasser der Fall ist, so würde dies durch seine lockere und wasseranziehende Beschaffenheit keinen Schutz geben. Der Oxydationsvorgang würde weitergehen. Die Widerstandsfähigkeit des Zinks beruht aber auf der sich bildenden Karbonatschicht (s. auch S. 230). Weitere sich selbst bildende Schutzschichten sind z. B. das dichte und fest haftende Sulfat bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Blei und das Silberchlorid bei Einwirkung von Salzsäure auf Silber.

Im Gegensatz zu den edlen Metallen, die durch unendlich dünne Adsorptionsschichten geschützt werden, beruht die Korrosionsbeständigkeit der halbedlen und unedlen Metalle oft auf deren Korrosionsprodukten. Wie schon beim Zinkhydroxyd angegeben, gibt es aber auch eine ganze Reihe nicht schützender Korrosionsprodukte, die eher nachteilig einwirken, wie z. B. der Eisenrost.

#### e) Passivierende Deckschichten und Polarisation.

Der Angriff kann aber auch durch Bildung von *passivierenden* Deckschichten, die in den jeweiligen Angriffsmitteln unlöslich sind, herabgesetzt werden.

Ebenso wie eine passivierende Oxydschicht durch den Luftsauerstoff erzeugt werden kann, wird sie auch in Flüssigkeiten durch starke Oxydationsmittel, z. B. Kaliumpermanganat, Chromsäure (Chromsäureverfahren in Dampfkessel- oder Warmwasserbetrieben, s. S. 171 und 166), Salpetersäure, Ozon u. a., hervorgerufen.

Wie die durch einen atomaren Wasserstoffilm hervorgebrachte *Polarisation* eines Metalls durch Sauerstoff (Depolarisation) aufgehoben werden kann, werden nach L. W. Haase [IIa] die passivierenden Deckschichten durch Reduktionsmittel und Salze, vor allem Chlorid, beseitigt.

#### f) Galvanische Ströme und Lokalelemente.

Beim Zusammenbringen zweier verschiedener Metalle (z. B. Kupfer und Eisen) in Gegenwart von sauerstoffhaltigen Wässern können galvanische Ströme auftreten, die aber in der Regel keine große Reichweite haben. Auch können Lokalströme zweier metallischer oder auch nichtmetallischer Stoffe (z. B. örtlich begrenzte Verunreinigungen im Stahl, Kohlenstoff im Gußeisen, amorphes Kupferoxydul beim Kupfer usw.) ausgelöst werden.

Auch Verunreinigungen des Wassers durch ungelöste, kolloid gelöste Stoffe oder durch Ionen, die auf der metallischen Rohrwand niedergeschlagen werden können (z. B. kupferhaltiges Wasser beim Durchfließen eiserner oder verzinkter

Leitungsröhre oder eisenhaltiges Wasser durch Aluminium- oder Kupferrohre) namentlich in Gegenwart von Sauerstoff nach *Haase* [IIa] ebenfalls die Ursache von Lokalelementen sein.

#### g) Einfluß biologischer Vorgänge.

Auch die biologischen Vorgänge können einen Einfluß auf die Werkstoffzerstörung ausüben. So können Eisenbakterien oder die Veralgung der Metalloberfläche Korrosionen herbeiführen.

#### h) Angriff durch den Boden.

Über die Bestimmung der Bodenaggressivität macht *Klas* [I] ausführliche Angaben.

Der Fachnormenausschuß für Korrosionsfragen hat Entwürfe von Richtlinien für Bodenkorrosionsversuche (DIN E 4860) und für die Festlegung der für die Bodenkorrosion maßgebenden Fremdströme (DIN E 4861) herausgegeben.

#### i) Angriff durch das Wasser.

Für die Durchführung und Auswertung von Korrosionsversuchen an Metallen s. DIN 4850—4852 [III, 12].

Diese Versuche, durch die das Verhalten der Werkstoffe gegenüber chemischen Angriffen ermittelt werden soll, haben für das Wassergebiet nur eine beschränkte Bedeutung, da verdünnte und starke Säure, Laugen und Salzlösungen oft ganz andere Wirkungen hervorrufen als die natürlichen Wässer.

Die natürlichen Wässer besitzen in der Regel ein so geringes und ungleichmäßiges Angriffsvermögen, daß wägbare Gewichtsverluste innerhalb praktisch brauchbarer Versuchszeiten nicht zu erzielen sind. In der Praxis können aber im Laufe der Zeit auch durch geringe Angriffe (z. B. durch punktförmigen Angriff usw.) oder Lösung von Spuren von Metallen unliebsame Folgerungen entstehen.

*L. W. Haase* [Id] gibt für Korrosionsversuche Vorschriften an.

#### k) Künstliche, Erdalkalien enthaltende Schutzschichten (s. auch S. 226).

Die Einstellung des Kalziumkarbonat-Kohlensäure-Gleichgewichtes wird gehemmt durch die immer im Wasser vorhandenen organischen Stoffe, deren Art wichtiger ist als ihre Menge.

Die Begriffe freie Kohlensäure, gebundene Kohlensäure, zugehörige und aggressive Kohlensäure sind auf S. 57—59 auseinandergesetzt.

Nach DIN 2000 (III, 38) muß ein Wasser in der Regel entsäuert werden, wenn bei einer Karbonathärte von  $0-1^\circ d <$  der  $p_{\text{H}}$ -Wert kleiner ist als 8,3, bei  $1-3^\circ d <$  8,0, bei  $3-4^\circ d <$  7,9, bei  $4-5^\circ d <$  7,8, bei  $5-6^\circ d <$  7,7, bei  $6-7^\circ d <$  7,6, bei über  $7^\circ d <$  7,5—7,4.

Die genannten Werte sind nur als Anhaltspunkte zu verwenden. Sie verschieben sich je nach der Zusammensetzung des Wassers nach oben oder nach unten.

Es ist besonders zu beachten, daß man möglichst die optimalen Bedingungen für die Erzeugung einer dichten und fest haftenden künstlichen Kalziumkarbonat-schutzschicht (vgl. S. 226) durch eine Störung des Kalziumkarbonat-Kohlensäure-Gleichgewichtes (infolge einer langsamen Steigerung der Alkalität) bei einer bestimmten Sauerstoffkonzentration anstreben muß.

Das Magnesium nimmt unter Umständen als basisches Karbonat oder als Doppelsalz vergesellschaftet mit dem Eisen und der Kohlensäure oder der

Kieselsäure oder der Phosphorsäure (s. unter d) an der Schutzschichtbildung teil (*Börner* [I]).

l) Phosphat oder Silikat enthaltende Schutzschichten.  
Siehe unter Eisen S. 226.

m) Nichtmetallische Ersatzstoffe.  
Siehe S. 227.

## 2. Aluminium.

Aluminium besitzt die Fähigkeit, eine dichte und fest haftende Oxydschicht auszubilden. Stoffe, die Aluminiumhydroxyd lösen, wirken der Schutzschichtbildung entgegen, z. B. Alkalien (Aluminate) und Chloride (wasserlösliche Verbindung, Lochfraß). Die Beschaffenheit der schützenden Oxydhaut wird auch durch die Topographie der Oberfläche der Werkstücke beeinflußt.

### a) Chemische Eigenschaften.

Aluminium ist chemischen Einwirkungen gegenüber um so widerstandsfähiger, je reiner es ist, doch bleibt nur bei allerreinstem Aluminium von 99,98 bis 99,98 Proz. jeglicher Lokalelementangriff aus (*Haase* [II b]).

Eine besondere Form der auf Aluminiumgefäßen entstehenden Oxydhaut ist die Schwarzfärbung der Oberfläche. Sie tritt unter der Einwirkung schwach alkalischer Lösungen ein und ist oft zu unterbinden, wenn man zunächst mit Regen- oder destilliertem Wasser auskocht.

Aluminium wird von verdünnter Salzsäure, von Laugen sowie von Kochsalzlösungen und Meerwasser verhältnismäßig stark beeinflußt. Aluminiumrohre werden hierbei leicht zerstört. In Verbindung mit Kupfer oder kupferhaltigen Legierungen wird Aluminium angegriffen. Gegen alkalisch reagierende Stoffe, namentlich Soda, besitzt das Aluminium nur geringe Widerstandskraft.

### b) Hygienische Bedeutung.

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 noch im Reinwasser enthalten sein können.

### c) Verwendung von Aluminium und -legierungen.

Aluminium und Aluminiumlegierungen (DIN 1712 und DIN 1713) werden bei Wasserversorgungsanlagen<sup>1</sup> bislang nur vereinzelt angewandt.

Aluminiumlegierungen werden oft stärker korrodiert besonders bei Verletzung der Oberfläche oder Verunreinigungen auf oder in der Oberfläche. In der Weiterentwicklung der Oberflächen-Schutzverfahren, z. B. der modifizierten Brauer-Vogel-Behandlung, oder noch besser des Eloxalverfahren, sieht *Mengeringhausen* eine Möglichkeit der Lösung des Gesamtproblems, da er bei Vermeidung nachträglicher Beschädigungen im Dauerbetrieb völlige Korrosionsfreiheit erzielen konnte. Einem Dauerangriff von warmem Wasser hält sie aber nicht stand (*Haase* [II b]).

Nach *Miaki* und *Popper* [I] unterstützt die Eloxierung die Korrosionsbeständigkeit gegenüber aggressiven Wässern. Es werden aber immer wieder Schwierigkeiten in der Praxis entstehen. Durch das Schneiden der Röhre an

<sup>1</sup> Über die Verwendung in Warmwasserversorgungsanlagen s. S. 167.

Ort und Stelle, durch Einschneiden des Gewindes und durch unsachgemäße Verlegung wird leicht eine Beschädigung der Eloxalschicht eintreten. Man müßte an Ort und Stelle eine einwandfreie Nacheloxierung vornehmen können.

Bei Verlegung der Rohre empfiehlt es sich nicht, Aluminium mit dem stark alkalisch wirkenden Kalkmörtel in unmittelbare Berührung zu bringen. Aluminiumrohre wären daher von außen in geeigneter Weise zu schützen, z. B. durch bituminierte (nichtasphaltierte) Juteumwicklung.

Es ist besonders darauf hinzuweisen, daß Teer mit einem Gehalt an wasserlöslichen Phenolen gegenüber einem phenolfreien Teer verstärkte Korrosion hervorruft.

*Burquin* [I] stellte fest, daß die elektrolytischen Vorgänge die Schwermetalle nur dann korrodieren, wenn sie anodisch sind, während die Leichtmetalle aber korrodiert werden, gleichgültig, ob sie anodisch oder kathodisch sind. Man sollte deshalb Aluminium oder dessen Legierungen nur mit Vorsicht dort im Erdboden verwenden, wo Streuströme nicht ausgeschlossen sind.

In Versuchen mit Aluminium als Dichtungstoff für Stemmuffen an Stelle von Blei kommt weißgeglühte Aluminiumwolle oder Aluminiumfolien in Betracht (*Mengeringhausen* [Ib] und *Clodius* [I]).

Zur Korrosionsverhinderung von innen empfiehlt sich die Einschaltung eines Bitumenstricks und von außen das Anlegen eines Bitumenringes in die Muffen als oberste Lage oder ein dichter Bitumenanstrich.

Auskünfte über die Verwendung von Aluminium und die einzuschlagenden Schutzmaßnahmen gibt u. a. die Aluminiumzentrale, Berlin W 50.

### 3. Blei (s. S. 116 u. 159).

Bei Wasserversorgungsanlagen wird Bleirohr<sup>1</sup> seiner leichten Formgebung und Anpassung wegen viel verwandt.

Von Nachteil ist aber, daß Bleirohr bei hohen Drucken nicht genügend widerstandsfähig ist.

Hartbleirohre mit Antimonzusatz (*E. Naumann* [Id]) sind chemisch und hygienisch ebenso zu bewerten wie Weichbleirohre. Sie dürfen nur verwendet werden, wenn sie den Forderungen von DIN 1397 U in Verbindung mit DIN 1988 U Abschnitt A 4 entsprechen.

#### a) Zerstörungsursachen.

Nach *Haase* [Ie] kann man im wesentlichen sechs Gruppen von Ursachen unterscheiden, die teils allein, teils zusammen mit anderen Gruppen das Unbrauchbarwerden von Bleirohren veranlassen.

**α) Zerstörungen durch unsachgemäße Verlegung oder Verwendung.** Fehler kommen vor allem beim Lötten vor.

(z. B. durch ungeeignetes Lot, durch reichlichen Verbrauch von Lötwasser oder durch zu starkes Erhitzen der Lötstelle. Bei der Verbindung von Bleirohren wird z. B. manchmal die Messingverschraubung ohne vorherige Verzinnung an das Bleirohr gelötet, oder es wird versucht, Bleirohre an eiserne Leitungen ohne entsprechende Verkupferung anzulöten. Oft wird auch nicht genügend entfettet).

**β) Zerstörungen durch rein physikalische Einwirkungen,** vor allem durch Frost, Erosion (s. S. 222), Irrströme.

<sup>1</sup> Auf das in der Anordnung 38a der Reichsstelle für Metalle betr. Verwendung von Metallen im Bauwesen vom 5. IX. 1939 erlassene Verwendungsverbot von Blei usw. wird hingewiesen.

Blei leistet durch seine Zähigkeit den Einwirkungen des Frostes einen ziemlichen Widerstand. In der Regel halten aber Bleirohre das Gefrieren nur einmal aus. Im Erdboden sind daher Bleirohre tief zu verlegen und im Hause bei Frostgefahr Umhüllungen anzubringen. Durch Undichtigkeiten können mechanische Auswirkungen, z. B. im Sandboden, eintreten. Die Rohre sind vor Inbetriebnahme einer Druckprobe zu unterziehen.

Umherirrende (vagabundierende) elektrische Ströme wirken zerstörend auf Bleirohre ein.

**γ) Zerstörungen durch Tiere und Insekten.**

Bei seiner großen Weichheit wird Bleirohr auch leicht von Mäusen und Ratten, die sich einen Weg bahnen wollen, durchfressen. Selbst Insekten, z. B. Holzwespen, Käfer, können Blei durchbohren.

**δ) Zerstörungen, die durch die Zusammensetzung des verwendeten Werkstoffes bedingt sind oder durch chemische Einwirkungen von innen oder außen her gefördert werden.** Durch geringe Mengen von Verunreinigungen wird die physikalische Beständigkeit nachteilig beeinflusst (da ein Rekristallisationsvorgang und Kornvergrößerung einsetzt).

Auch durch einen ständigen Wechsel von Druck und Druckentlastung (z. B. Kolbenpumpe) kann eine Lockerung des Kristallgefüges einsetzen. Dem interkristallinen Werkstoffangriff kann durch Zugabe von Antimon begegnet werden. Hartblei und Sparblei sind Antimon-Bleilegierungen mit 4 bzw. 1,5 Antimon. Sie eignen sich für Ableitungen und für Warmwasser, das nicht zu Trinkzwecken genommen wird.

**e) Zerstörungen durch chemische Angriffe von außen her.** 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.)

Durch sandige und schwach lehmhaltige Böden werden meist keine Zerstörungen beobachtet, dagegen in solchen Böden, die einen hohen Elektrolytgehalt besitzen.

Auch alkalisch reagierender Lehm greift an.

*Schutzmaßnahmen.* Beim Verlegen von Bleirohren sind Kalkmörtel, Kalksandmörtel oder Zementkalksandmörtel wegen ihrer starken Alkalität zu vermeiden. Man verwendet bei Hausanschlüssen in Fällen, in denen Bleirohr unter Putz verlegt werden soll, eine Ummantelung von Filz<sup>1</sup>. Ebenso sind Schutzrohre aus Eisen oder Steinzeug oder eine freie Verlegung der Bleirohre zweckmäßig. Zum Dichten von Eisenbetondruckrohren ist Bleiwolle bei unmittelbarer Berührung mit dem Beton ungeeignet. Müssen Bleirohre in einem unreinigten, besonders nitrathaltigen Boden verlegt werden, so sind sie zweckmäßig mit einem gut aufgetragenen Überzug, z. B. von Asphalt, Bitumen, und außerdem mit Sandumbettung zu versehen.

**ζ) Zerstörungen durch rein chemische Angriffe von innen her.**

Das Blei gehört zu den Metallen, die von Alkalien ohne sichtbare Wasserstoffentwicklung angegriffen werden. (Dies beruht vor allem auf dem chemischen Verhalten der oxydischen Bleiverbindungen, die in Alkalien unter Plumbatbildung löslich sind.)

Es sind epidemische Bleivergiftungen aus der Wasserwerkspraxis bekannt, die auf zu starke, im guten Glauben geschehene Kalkbemessung bei der Wasserentsäuerung zurückzuführen waren.

<sup>1</sup> Evtl. Anwendung von Tonerdezement [vgl. Korrosion u. Metallschutz 19, 264 (1943)].

In Gegenwart von Luftsauerstoff fördert ein steigender Kohlensäuregehalt das Bleilösungsvermögen, während die Karbonate des Kalziums und Magnesiums es wesentlich vermindern.

Über die Wirkung von Neutralsalzen berichtet *Haupt* [Ic].

Nach Ansicht der damaligen Berliner Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene wird der zum Ausbruch der Leipziger Epidemie führende erhöhte Bleigehalt des Leitungswassers auf eine Steigerung des Kohlensäuregehaltes der weichen Wässer und auf veränderte Mischungsverhältnisse der weichen mit den harten Wässern im Leitungsnetz zurückgeführt, wodurch das Mischwasser aggressiv wurde.

#### b) Hygienische Bedeutung.

Die hygienischen Leitsätze des Preussischen Landesgesundheitsrates [III, 4] halten es für praktisch erst unbedenklich, wenn ein Wasser nach Stehen in der Bleileitung nicht mehr als 0,3 mg/l Pb aufgenommen hat.

*Fußß*, *Bruns* und *Haupt* [II] wollen die Einwirkungszeit auf 14 Stunden festlegen. Eine 12stündige Einwirkungszeit scheint am richtigsten zu sein (vgl. S. 117).

In Neubauwohnungen kann man bei dieser Einwirkungszeit einen höheren Bleiwert als 0,3 mg/l vorübergehend zulassen, wenn man auf Grund der Wasserbeschaffenheit weiß, daß sich mit der Zeit ein Schutzbelag (siehe unten) bildet. Das Wasser muß man in einem solchen Falle erst vor dem Genuß einige Zeit ablaufen lassen, damit man kein im Rohr gestandenes Wasser entnimmt.

Viele unserer natürlichen Wässer haben die für die Leitungen günstige Eigenschaft, mit der Zeit an der Innenwand der Rohre einen Wandbelag zu erzeugen und damit das Metall gegen die Einwirkung des Leitungswassers zu schützen. Insbesondere sind dies Wässer mit einem höheren Gehalt an Kalziumbikarbonat.

Langjährige Beobachtungen haben gezeigt, daß Wässer mit einer Karbonathärte von etwa 6° d an und mehr bei Abwesenheit von aggressiver Kohlensäure und besonders bei Gegenwart von Luftsauerstoff die Eigenschaft der Bildung eines solchen Schutzbelages haben.

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 Kalziumkarbonatbelag nicht besonders fest, sie werden durch kräftige Spülung des Leitungsnetzes leicht entfernt.

#### c) Schutzmaßnahmen (s. auch unter a, g).

Vor allem ist eine gute Entsäuerung des Wassers erforderlich. 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 Zinnbleimantelrohre, innen gutverzinnzte Kupferrohre, bitumierte Eisenrohre, Vinidurrohre oder Porzellanrohre zu nehmen.

Über Zinn- und Zinnmantelrohre s. S. 231 u. 232 und über Werkstoffe bei Warmwasseranlage s. S. 167.

### 4. Eisen.

#### a) Allgemeines.

Eisernes Rohrmaterial wird bei Wasserversorgungsanlagen in sehr ausgedehntem Maße benutzt.

Die Korrosionsfrage bei diesem Metall spielt auch im Wasserfach eine große wirtschaftliche Rolle.

#### b) Technische Eigenschaften.

Über die technischen Eigenschaften der verschiedenen Eisenrohrmaterialien vergleiche besonders die ausführlichen Angaben in den Werken von *Bauer*, *Kröhnke* und *Masing* (II) sowie *Oberhoffer* (II).

Über die Verwendbarkeit von Guß- und Stahlrohren<sup>1</sup> ist im allgemeinen folgendes zu bemerken.

α) **Gußrohre** (s. auch *Pivoworsky* (I)). Infolge seiner Materialbeschaffenheit und seiner größeren Wandstärke besitzt das Gußrohr eine große Widerstandsfähigkeit gegen chemische und elektrische Einflüsse und somit eine langjährige Haltbarkeit.

Die Verminderung der Rostgefahr dürfte ein Vorzug des Gußrohres sein.

Ein Hauptnachteil des sandgegossenen Gußrohres war seine geringe Sicherheit gegen Bruchgefahr und die hin und wieder vorkommenden verschiedenen Wandstärken.

Seit 1925 werden in Deutschland Gußrohre nach dem Schleudergußverfahren hergestellt. Hohe Zugfestigkeit, dichtes Gefüge des Materials und gleichmäßige Wandstärken sind die Vorteile dieses Verfahrens.

Im ganzen gesehen ist jedoch der Angriff größer als bei dem mit einer Gußhaut und mit einer Oberflächenschicht aus weißen Gußeisen versehenen sandgegossenen Rohren. Man verwendet daher praktisch keine Schleudergußrohre ohne nichtmetallische Überzüge.

Hinzuweisen ist auf die gummigedichteten Muffen, die eine Längs- und Querbewegung der Rohre gestatten und bewirken, daß diese praktisch spannungsfrei im Boden liegen. Auch Sandgußrohre, deren Herstellungsverfahren auf Grund der allgemeinen Fortschritte in der Gießereitechnik in den letzten Jahren ebenfalls verbessert wurde, sind unter Verwendung der gummigedichteten Muffen heute als ziemlich bruchsicher anzusprechen (s. auch *Heyd* [Ia]).

β) **Stahlrohre** (s. u. a. *Schemel* [Ib]). Dem Vorzug der Bruchsicherheit, großer Baulängen und leichten Gewichts steht die geringere Widerstandsfähigkeit des ungeschützten Rohres gegen chemische und elektrische Einflüsse als Nachteil gegenüber.

Deshalb werden die Stahlrohre gegen jegliche Angriffe des Bodens und des Wassers besonders sorgfältig geschützt.

In manchen Städten, besonders Dresden, wird vorzugsweise Stahlrohr gelegt.

Für den Berliner Tiergarten wurden innen asphaltierte, mit Jute umwickelte, geschweißte Stahlrohre gewählt, da sie gegen Straßenerschütterungen weniger empfindlich sind.

Für die bisher größte Wasserfernleitung Harz—Bremen sind Stahlrohre mit guter Isolierung, innen Bitumenauskleidung und außen Rollfilzpappe verwendet worden (s. *Wiederholt* und *Heinsen* [I]).

<sup>1</sup> Gußeisen hat gegenüber Stahl einen erheblich höheren Gehalt an Kohlenstoff. Je nach dem Bruchgefüge unterscheidet man weißes Gußeisen (mit gebundenem Kohlenstoff) oder graues Gußeisen (mit Graphit), das sich besonders bei langsamer Abkühlung bildet und weniger beständig ist als weißes. — Bei hohem Sauerstoffgehalt und Vorhandensein werkstoffangreifender Eigenschaften ist bei weichen Wässern das Gußeisen dem Flußstahl, während bei härteren Wässern der Flußstahl dem Gußeisen vorzuziehen, da bei letzterem Verkrustungen, Verstopfungen und Versinterungen auftreten können (*Haase* [II b]). — Die Verwendung von Gußeisen in erwärmten Wasser (s. S. 167 Fußn.).

Besonders für das Gebirge sollen asphaltierte und jutierte Stahlmuffenrohre Vorteile aufweisen.

### c) Rohrangriff von außen.

Dem Rosten sind an sich alle Rohrarten mehr oder weniger ausgesetzt, und zwar in gesteigertem Maße dann, wenn schlechte Bodenverhältnisse vorliegen.

Moorboden ist häufig von schädlichem Einfluß auf Eisen, da er oft durch die Gegenwart von freien Säuren wie Kohlensäure, organische Säuren, Schwefelsäure mehr oder weniger stark sauer reagiert. Auch Boden, der Hochofenschlacke, Kohlschutt oder Asche enthält, ist für das Eisen ungeeignet, da die in solchen Böden häufig enthaltenen Schwefelverbindungen durch Oxydation leicht freie Schwefelsäure bilden. In aufgefülltem Gelände sind ebenfalls nicht selten eisenzerstörende Stoffe enthalten. Es sind dies wieder besonders Schwefelverbindungen.

Im Boden, der durch menschliche und tierische Abgänge, z. B. Jauche, wie auch durch Fabrikabfälle verunreinigt ist, dürfen eiserne Rohre nicht ohne weiteres verlegt werden, denn solch salzhaltiger Boden begünstigt die Zersetzung des Eisens. Böden mit hohem Gehalt an Nitrat, Chlorid und Sulfat sowie schwefelhaltiger Kohle geben zu Schutzmaßnahmen (s. unten) Veranlassung.

Eine chemische Untersuchung des Bodens auf angreifende Stoffe ist stets anzuraten (vgl. auch *Klas* [I]). 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.

*Schutzmaßnahmen*<sup>1</sup>. Bei gutem feinkörnigen, unverdächtigen Boden können unbedenklich beide Rohrarten verwendet werden. Der Rohrgraben ist möglichst trocken zu halten. Das Rohr ist mit nichtangreifendem Boden, etwa durch Sand oder durch Mischen eines zu sauren Bodens mit Kalziumkarbonatpulver zu umhüllen. Auf jeden Fall ist eine Abmagerung des Tonbodens mit Sand notwendig. Unter Umständen kann auch eine Wollfilzpappe mit Neobitumenisolierung gute Dienste verrichten.

Jedenfalls empfiehlt es sich, beim Zuschütten der Rohrgräben namentlich darauf zu achten, daß für die unmittelbare Umfüllung der eisernen Rohre möglichst verwittertes und bereits völlig ausgelaugtes oder sonstiges in der Nähe vorhandenes, indifferentes Material benutzt wird. Von alkalisch reagierendem Material wie Kalk usw. wird Eisen erfahrungsgemäß im Gegensatz zu Blei und Zink nicht angegriffen.

### d) Rohrangriff von innen.

Eisen rostet als unedles Metall an feuchter Luft leicht. In weichem, lufthaltigem (und auch kohlenstofffreiem) Wasser rostet Eisen schnell.

Es bildet sich Eisenhydroxyd, aber nicht als dünne zusammenhängende und schützende Schicht, sondern in einer solchen Art, daß der Angriff unter der Rostschicht fortschreitet.

**a) Eisenaufnahme des Wassers.** In kohlenstoffhaltigem Wasser löst sich Eisen bei Abwesenheit von Sauerstoff unter Bildung von Eisen(II)bikarbonat auf.

Diese Eisenverbindung ist bei Luftzutritt nicht beständig. Sie zerfällt hierbei unter CO<sub>2</sub>-Abspaltung in Eisen(III)-hydroxyd, das sich im Wasser als Eisenoxyd ausscheidet.

Auch *Schwefelwasserstoff*, der die Eigenschaft einer schwachen Säure hat, sowie Sulfide greifen Eisen an. Ein hoher Gehalt des Wassers an *Chlorid*, *Nitrat*

<sup>1</sup> Es wird besonders auf die Ausführungen von *Wiechers* [I] verwiesen.

und Sulfat begünstigt sehr oft das Rosten des Eisens. Aus diesem Grunde erklärt es sich auch, daß Eisen von Meerwasser stark angegriffen wird.

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, so löst es aus den Rohren bei längerem Stillstand in der Leitung, z. B. über Nacht, Eisen auf. Man spricht dann von einer Vereisung des Wassers oder auch von Rohrreisen im Gegensatz zum Grundwassereisen.

Solches Wasser hat dann die gleichen störenden Eigenschaften wie das aus dem Erdboden kommende eisenhaltige Grundwasser. Es fließt also klar und farblos aus der Leitung und trübt sich bei Luftzutritt unter Eisenockerabscheidung.

Es sind mehrere Fälle in der Praxis bekanntgeworden, in denen gut enteignetes, aber kohlenensäurehaltiges und luftarmes oder sauerstoffreiches Wasser aus der Rohrleitung namentlich an Endsträngen Eisen in nicht unerheblicher Menge — mehrere Milligramm in 1 Liter — auflöste und so zu einer *Wiedervereisung* des Wassers führte.

**β) Schutzmaßnahmen. 1. Erdalkalien enthaltende Schutzschichten.** Erfahrungsgemäß kann der Luftsauerstoffgehalt des Leitungswassers um so größer sein, je höher die Karbonathärte ist. Zahlreiche Wasserwerke enteisenen ihr Wasser durch starke Belüftung, z. B. durch Regnung oder Rieselung. Solche nicht selten mit Luftsauerstoff gesättigten Leitungswässer erzeugen allmählich an der Innenwand der Leitungen einen feinen *kristallinischen Schutzbelag* unter Bildung von *Kalziumkarbonat*, so daß das durchfließende Wasser die metallische Rohrwand, die außerdem fast immer einen Bitumenanstrich hat, kaum noch berührt.

Meist erzeugt man die Kalziumkarbonatschutzschicht unter Störung des Kalziumkarbonat-Kohlensäure-Gleichgewichtes (vgl. S. 249), z. B. durch *Abbindung der aggressiven Kohlensäure*.

Damit die Kalziumkarbonatausscheidungen stattfinden können, muß mindestens 25 oder 30 mg/l Kalziumkarbonat entsprechend 1,4° bzw. 1,7° kohlenaurer Kalkhärte vorhanden sein. S. ferner die Angaben von *Kegel* [Ib].

Abwegig ist die Forderung von *Hale* [I], ein weiches Wasser auf einen  $p_{\text{H}}$ -Wert von mindestens 10,1 (= etwa 10 mg/l  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Überschuß) zu bringen. Über Geschmacksbeeinträchtigung s. S. 138.

*Wiederhold* und *Heinsen* [I] berichten über eine vorgenommene Überkalkung von Talsperrenwasser, wodurch eine Gesamtalkalität (s. S. 52) von 0,86 mval = 2,4° erreicht wurde. Der  $p_{\text{H}}$ -Wert war höher als der  $\frac{1}{2}$  m-Wert (vgl. S. 53), wodurch die Abscheidung von Kalziumkarbonat an gänzlich unerwünschten Stellen innerhalb der ersten 5–6 km der Hauptleitung eintrat, während an den Endhydranten der Ortsnetze keine Besserung des Eisenangriffs zu beobachten war. Es wurde darauf mit Erfolg ein niedrigerer  $p_{\text{H}}$ -Wert eingehalten, bei dem nur noch ein Teil des Bikarbonates in Karbonat umgesetzt wird, und zwar bei einer Karbonathärte von etwa 1,5° d.

Nach *Hopkins* [G.W.F. 80, 528 (1937)] soll eine Rohrschutzschicht Kalziumkarbonat im Verhältnis von 0,1 Teil Ca zu 1 Teil Fe enthalten oder anders ausgedrückt: 8 Teile Erdalkalien als  $\text{CaCO}_3$  auf 92 Teile  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Zu ähnlichen Zahlenangaben, die lediglich als Anhalt dienen sollen, kommt *Haase* (IIa).

**2. Phosphat und Silikat enthaltende Schutzschichten.** Über Schutzschichten in weichen Wässern berichtet *Haupt* [Id]. Er kommt zur Schlußfolgerung, daß die für die Schutzschichtbildung wichtigen Eigenschaften, nämlich entsprechender Kieselsäure- und Phosphatsäuregehalt, wahrscheinlich aus dem Buntsandstein stammenden Zuflüssen herrühren.

Erdalkali-Eisenoxyd Verhältnis	Art der Schicht
0 — 5 : 100—95	praktisch reines Eisenoxyd, Rostanlagerung in sehr weichem, salzarmem Wasser.
5 — 10 : 95—90	etwas karbonathaltige Rostanlagerung in weichen und aufbereiteten Wässern möglich.
10 — 30 : 90—70	kalziumkarbonathaltige Rostanlagerung, Gebiet der natürlichen Schutzschichten.
30 — 50 : 70—50	kalziumkarbonathaltige Schichten, die nur unter Umständen noch schützend wirken.
50—100 : 50— 0	Versinterungen ohne schützende Wirkung.

U. a. hatte bereits *F. Naumann* [Ib] auf die Möglichkeit eines künstlichen Phosphatzusatzes aufmerksam gemacht. Der Phosphatzusatz darf nur sehr gering sein. Es bilden sich Eisendoppelphosphate (*Haase* [II a]).

Bei Warmwasseranlagen hat sich das Verfahren eines Phosphatzusatzes eingebürgert (s. S. 168). Betreffend Zusatz von Metaphosphat (s. unter Kühlwasser S. 179).

*Bei Kieselsäurehaltigen Wässern erreicht man ebenfalls Schutzschichten.*

*Haase* [IIa] führt dies auf die Bildung von Eisensilikaten zurück, da die Silikate der Schwermetalle eine sehr geringe Löslichkeit haben. Im praktischen Großbetrieb ist der Zusatz von Alkalisilikat noch wenig erprobt. Teilweise sind aber gute Erfolge mit sehr geringen Zusätzen gemacht worden (s. S. 178).

**3. Schutz durch anderweitige Metalle.** Während gekupferten Stahl mit etwa 0,3% Kupfergehalt an freier Luft eine weit größere Korrosionsbeständigkeit als gewöhnliches Eisen besitzt, sind die Erfahrungen mit gekupferten Stahl in Wasserleitungen nicht so günstig.

Über verzinntes und verzinktes Eisen s. S. 229 und 231.

**4. Schutz durch Bitumen** (s. S. 230).

Es kommt vor allem auf eine gute einwandfreie Bitumierung an. Die einfach in Bitumen getauchten Rohre erfüllen diese Forderung sehr oft nicht. Für größere Rohrdurchmesser (bis herunter auf 80 mm) schleudert man heißflüssiges gefülltes Bitumen in das angewärmte Rohr. Für kleinere Rohrdurchmesser ( $\frac{3}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Zoll) werden vor allem Rohre verwandt, bei denen durch Wälzen die Bitumenschicht eingebracht wird. Ein verstärkt bituminiertes Stahlrohr ist das Habit-Rohr des Röhren-Verbandes G. m. b. H. in Düsseldorf. Über Rohrschutz mit Bitumen vgl. u. a. die Ausführungen von *Stradtman* [I], sowie *Bauer, Kröhnke, Masing* [II].

## 5. Kupfer<sup>1</sup>.

### a) Allgemeines.

Kupfer wird besonders als Rohrbrunnenmaterial für Filterkörbe, Saugrohre, Gewebe usw. verwendet. Für diese Zwecke hat es sich fast durchweg auch gut bewährt.

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

<sup>1</sup> Auf das in der Anordnung 38a der Reichsstelle für Metalle, betreffend Verwendung von Metall im Bauwesen, vom 5. September 1939 erlassene Verwendungsverbot wird hingewiesen.

Spannungsreihe der Metalle steht das Kupfer neben dem Silber. Verbindung des Kupfers mit einem unedlen Metall ist zu vermeiden.

#### b) Angriff von außen.

Als Halbedelmetall ist das Kupfer bei gewöhnlicher Temperatur gegen trockene sowie feuchte, kohlenstofffreie Luft recht beständig.

Ein etwaiger Angriff ist um so stärker, je unreiner das Kupfer ist. Dagegen ist in chemischer Hinsicht Phosphorbronze sehr widerstandsfähig.

*Schutzmaßnahmen gegen Angriffe von außen.* Nach den chemischen Eigenschaften des Kupfers dürfen ungeschützte kupferne Rohre zweckmäßig nicht in einen Boden verlegt werden, der durch menschliche oder tierische Abgänge verunreinigt ist, da solch ein Boden Ammoniak und Ammoniumverbindungen enthält. Es käme demnach in solchen Fällen zweckmäßig eine genügend dichte Schutz einbettung der Rohre in Betracht. Gegen die Einwirkung alkalischer Böden schützt man Kupferrohre durch Wollfilzpappe, die mit Erdölbitumen oder teerfreiem Asphalt getränkt ist.

#### c) Angriff von innen.

Kupfer unterliegt keinem unmittelbaren Angriff des Wassers. Lediglich in Verbindung mit Sauerstoff ist es möglich, über die Bildung von Oxyden bei Gegenwart von Kohlensäure usw. Kupfer in geringer Menge in Lösung zu bringen. Bei Verwendung von Kupferrohren kann daher bei aggressiven Wässern, namentlich in der ersten Zeit, eine Kupferlösung eintreten.

Nach den Feststellungen in den Niederlanden [III, 11] darf die Kupfermenge im Wasser einer Leitung, die wenigstens 3 Monate im Gebrauch gewesen ist, nicht mehr betragen als 3 mg/l Cu für Wasser, das 16 Stunden in der Leitung gestanden hat. Der Gebrauch von unverzinnnten kupfernen Rohren ist nicht erlaubt, wenn der aus dem Gehalt an freier Kohlensäure und Bikarbonatkohlensäure errechnete (s. S. 53)  $p_{\text{H}}$ -Wert 6,9 oder niedriger ist, oder wenn das Verhältnis von Bikarbonatkohlensäure zu freier Kohlensäure in mg/l kleiner oder gleich 3,3 ist, während indessen der Gehalt an gelöster Kohlensäure höher als 3 mg/l beträgt. (Auch bei Wässern mit einem Nitratgehalt von über 50 mg/l und einem hohen Sauerstoffgehalt bei  $p_{\text{H}}$ -Werten von 7–7,1 empfiehlt es sich, bei Verwendung von nichtverzinnnten Kupferrohren Vorsicht walten zu lassen, wenn die Zusammensetzung des Wassers keine Schutzschichtbildung erwarten läßt.)

Nach Haase [IIa] soll sich bei härteren sauerstoffhaltigen Wässern das Zinn mit einer Schutzschicht bedecken, die den Lochfraß an den stets vorhandenen Poren des Zinns begünstigt. Haase empfiehlt daher verzinntes Kupfer bei kalten, weichen und stark angreifenden Wässern mit niederem Sauerstoffgehalt, die Zinn nicht unter Deckschichten verändern. Auch bei Warmwasser empfiehlt er verzinntes Kupfer nur bei geringer Härte.

#### d) Hygienische Bedeutung.

Vom gesundheitlichen Standpunkt aus sind sowohl Eisen als auch Kupfer für den Organismus notwendige Elemente. Die bei gemischter Kost dem Körper mit der Nahrung zugeführte Kupfermenge veranschlagt Spitta [Ic] auf etwa täglich nur 4–5 mg. Vielleicht genügen diese kleinen Mengen schon normalerweise als Stoffwechselkatalysator und im besonderen für die Hämoglobinbildung.

Nach Spitta besteht ein gewisser natürlicher Schutz gegen die Überkupferung des Körpers durch kupferhaltiges Leitungswasser. Kupfer verleiht nämlich schon in Mengen von etwa 2 mg/l (nach Sierp [Ic] 1,5 mg/l) dem Wasser einen unangenehmen Geschmack, so daß es von empfindlichen Personen als Getränk abgelehnt wird.

## e) Schutzmaßnahmen.

Auf Kupfer können nach *Haase* [IIa] in sehr weichen, mittelharten und in harten Wässern wirksame, oxydische Schutzschichten erzeugt werden.

Während das Oxyd des Kupfers und auch das durch Reduktion entstehende amorphe Kupferoxydul keine schützenden Eigenschaften besitzen, haftet das kristalline Kupferoxydul (das sich unter der Einwirkung des Wassers auf Kupferoxyd namentlich in weichen Wässern bildet) fest und schützend auf dem Metall. Bei hartem Wasser sind auch Erdalkalien in der Schutzschicht, aber selbst in sehr hartem Wasser ist das Erdalkali-Kupfer-Verhältnis (s. Eisen S. 223) kaum größer als 1:20. Als Innenschutz wird namentlich Zinn (s. S. 232) angewendet.

## 6. Nickel.

Reinnickel wird in der Wasserwerkspraxis infolge seines hohen Preises nur selten benutzt. In Form von Vernickelungen der Armaturen bei Installationen von Warmwasserversorgungsanlagen, Badeeinrichtungen usw., findet dieses Metall dagegen vielfach Anwendung.

## a) Chemische Eigenschaften.

In seinem chemischen Verhalten ist das Nickel in der Luft sehr beständig. Nickel wird ähnlich wie Kupfer vom Wasser in Gegenwart von Luftsauerstoff angegriffen.

## b) Nickellegierungen.

Siehe die von den Vereinigten Deutschen Nickel-Werken in Schwerte (Ruhr) herausgegebene Schrift: „Das Nickel und seine Legierungen“ und die regelmäßig vom Nickel-Informationsbüro G. m. b. H. in Frankfurt a. M. herausgegebenen Nickelberichte, die alles Wissenswerte über Nickel, Nickellegierungen in ihren Eigenschaften, ihrer Anwendung und Verarbeitung enthalten.

Monel-Metall, eine Nickel-Kupfer-Legierung mit etwa 67% oder mehr Prozent Ni und 28% Cu ist ein sehr widerstandsfähiges Material, das aber in der Wasserpraxis nur langsam Eingang findet.

Nickel-Guß Eisen (an sich chemisch auch sehr widerstandsfähig) kommt für Wasserversorgungszwecke im allgemeinen kaum in Frage, ausgenommen für Pumpenteile, hochwertige Armaturen usw.

## c) Vernickelung.

Vernickelung von Eisen mit einer Zwischenschicht aus Kupfer oder Messing besitzt eine hohe Haltbarkeit. Plattierungen von Nickel auf Eisen haben sich gut bewährt. Meist wird jetzt statt der Vernickelung die Verchromung ausgeführt; außerdem bürgern sich auch Feinzinklegierungen ein, die einer Vernickelung nicht bedürfen.

## d) Hygienische Bedeutung.

In gesundheitlicher Hinsicht sind die Mengen von Nickel, die mit dem Trinkwasser aufgenommen werden können, ohne Belang.

## 7. Zink.

Zink wird in der Wassertechnik, namentlich als Feinzinklegierung und zu Verzinkungen immer mehr gebraucht.

1. Vollzinkrohre haben ein einheitliches Metallgefüge mit kleinem Korn. Das Zink handelsüblicher Reinheit enthält aber immer noch Beimengungen, die ein anderes Potential als Zink haben und dadurch zur Lösung des Zinkes bei-

tragen. Auch können infolge der Verunreinigungen durch Spannungen feine Risse entstehen, wodurch infolge der zersetzenden Wirkung des Wassers ein Brüchigwerden eintritt. Eine Verwendung im nennenswerten Umfang haben Vollzinkrohre bislang nicht gefunden.

**2. Feinzinklegierungen** werden mit geringen Zusätzen an Kupfer, Mangan, Magnesium und Aluminium hergestellt; sie werden namentlich für Armaturen verwendet. In DIN 1706 sind die Anforderungen an Feinzink, Hüttenzink und Umschmelz-zink angegeben.

Die zur Verwendung kommenden Zinkspritzgußlegierungen sind im Merkblatt Nr. 10 (April 1940)<sup>1</sup> und der Zinkformgußlegierungen im Merkblatt Nr. 15 (Juli 1941)<sup>1</sup> zusammengestellt.

**3. Verzinkung.** Man unterscheidet die elektrolytische Verzinkung (Nieder-schlagung auf sorgfältig gereinigter Kathode in saurem Bad) und die Feuer-verzinkung. Die bisher elektrolytisch aufgetragenen Zinküberzüge entsprechen den Anforderungen noch nicht. Es müßte aber gelingen mit elektrolytisch aufgetragenen Zinkauflagen von 50–80 g je m<sup>2</sup> porenfreie Überzüge mit genügend langer Widerstandsfähigkeit zu erzielen.

Die Nachteile der Feuerverzinkung bestehen in der Bildung von Eisen-zinklegierung auf dem Eisen und vom Zinkoxyd an der Badoberfläche, die entfernt werden muß. Bei der Feuerverzinkung ist eine Auflage von 300 g je m<sup>2</sup> als Mindestmenge und von 600 g als Höchstmenge erkannt worden.

Nach DIN 1983 müssen Filterrohre für Rohrbrunnen nach dem Lochen vollverzinkt sein. Die Stahlrohrmormblätter DIN 2440 und 2441 sehen die Ausführung „verzinkt“ vor. Warmwasserbereiter aus Flußstahl in gestrichener oder verzinkter Ausführung behandeln DIN 4801–4804, die verzinkten Warm-wasserverteilungsleitungen DIN 1988.

#### a) Chemische Eigenschaften.

Nach der elektrischen Spannungsreihe der Metalle (s. S. 253) zählt das Zink zu den halbedlen Metallen. Je reiner das Zink ist, um so widerstands-fähiger ist es. Selbst schwache Säuren, wie Essigsäure, Kohlensäure, ferner auch Laugen und Alkalikarbonate, lösen Zink auf. Desgleichen greift auch ein Wasser mit hohem Gehalt an Chlorid und Sulfat Zink an.

Zink wirkt reduzierend. Daher wird in neuen verzinkten Rohren ein beträchtlicher Teil der Nitrate des Wassers zu Nitrit reduziert, während dafür Zink in Lösung geht.

#### b) Angriff von außen.

In chloridhaltigen Böden oder in sauren Moorböden wird Zink korrodiert. Auch in Ton- und Lehmböden wird Zink angegriffen.

Da Wasserrohre im Sommer kälter sind als der sie umgebende Boden, kann Feuchtigkeit am Rohr kondensiert werden und zur Korrosion Veranlassung geben.

*Schutzmaßnahmen.* In chloridhaltigen Böden oder in sauren Moorböden müssen solche Rohre genügend geschützt werden, z. B. durch geeignete Anstriche, wie Asphalt, Bitumen u. dgl., und zweckmäßig außerdem noch durch Sandumbettung von 30–50 cm Stärke.

#### c) Angriff von innen.

In einigen Städten sind Schwierigkeiten mit Zinklegierungsarmaturen aufgetreten.

<sup>1</sup> Merkblätter der Zinkberatungsstelle, Berlin W 50, Tauentzienstr. 12a.

Das Verhalten der Zinklegierungsarmaturen ist gegenüber den verschiedenen aggressiven Wässern stark bedingt von der Herstellungsart. So sind die nach dem Formgußverfahren hergestellten Legierungen (GZn-Al<sub>1</sub> und GZn-Al<sub>4</sub>-Cu<sub>1</sub>) ungünstiger als die gleichen nach dem Spritzgußverfahren, während die Legierung GZn-Al<sub>6</sub>-Cu<sub>1</sub> nach beiden Verfahren gleichwertig ist.

Bei normalem Angriff eines Wassers auf verzinktes Eisen findet zunächst ein Auflösen der Zinkdecke statt. Das Zink wird zur Anode, während das Eisen kathodisch geschützt wird. Das durch das Wasser gelöste Zink kann sekundär niedergeschlagen werden und bildet Deckschichten aus basischem Zinkkarbonat und Kalziumkarbonat.

Von diesen Schichten hängt es praktisch allein ab, ob das darunter liegende Eisen geschützt oder ob es durch Lochfraß zerstört wird. Sind diese nicht dicht oder entstehen sie nur stellenweise, so kann eine Umkehrung des Potentials eintreten. Besonders treten derartige Erscheinungen bei heißem Wasser auf (siehe S. 167). Nach *Schikorr* [1] konnte ein kathodisches Verhalten von Zink im allgemeinen nur bei Temperaturen oberhalb von etwa 70° erzielt werden.

Nach *Krause* (s. *Macchla*, Erg.-Bd. [II b]) kann der Korrosionsselbstschutz durch Lackierung mit basischem Zinkkarbonat verbessert werden, der aber nur anfangs gut haftet. Die Phosphatierung dagegen gibt einen guten Haftgrund. Bei verzinktem Eisen muß die Phosphatierungszeit sich nach der Zinkauflage richten. Von Bedeutung für die Auswahl der Phosphatierlösung bei Legierungen ist der Aluminiumgehalt.

Im Merkblatt Nr. 40 (September 1941) sind die Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Zink- und Zinklegierungen zusammengefaßt. Auch hier werden Phosphatschutzschichten<sup>1</sup> evtl. mit Lacknachbehandlung angegeben. Daneben können aber auch noch Zwischenüberzüge aus Kupfer oder Messing, eine Nickel-, Chrom- und Silberbehandlung oder Überzüge auf galvanischem Wege erfolgen.

In allen Zweifelsfällen wende man sich an die Zinkberatungsstelle<sup>2</sup>.

#### d) Hygienische Bedeutung.

Fast alle unsere Lebensmittel enthalten Zink in geringen Mengen. Daher ist es aber auch ein Bestandteil des menschlichen Körpers. Trotzdem ist es wohl kaum physiologisch bedeutsam oder lebensnotwendig.

Eine evtl. resorptive Zinkvergiftung ist von untergeordneter Bedeutung, da ähnlich wie beim Kupfer ein zinkhaltiges Wasser einen abstoßenden Geschmack hat.

Nach amerikanischen Vorschriften soll der Zinkgehalt eines Leitungswassers 5 mg/l nicht übersteigen (s. auch S. 112).

## 8. Zinn.

Zinn ist beim Verlegen und beim Einrichten von Wasserleitungen sehr 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 in Form von Zinnrohren (vornehmlich für die Herstellung von Selterswasser und künstlichen Mineral- und Heilwassern usw.) verwendet, dagegen als Zinnmantel (Zinnseele) oder zum Verzinnen.

<sup>1</sup> Atramentverfahren der I. G. Farbenindustrie, Frankfurt a. M. Sonderverfahren der Metallgesellschaft A.-G., Frankfurt a. M.

<sup>2</sup> Berlin W 50, Tauentzienstr. 12a.

## a) Chemische Eigenschaften.

Zinn ist chemischen Einflüssen gegenüber ziemlich widerstandsfähig. Gegen Alkalien und Erdalkalien, z. B. Ätzkalk, sowie auch gegen Schwefelwasserstoff und Sulfid ist Zinn bei gewöhnlicher Temperatur beständig. Von verdünnten Mineralsäuren, auch von Kohlensäure, wird es in der Kälte wenig oder gar nicht angegriffen, dagegen von konzentrierteren Säuren, namentlich leicht von Salpetersäure. Gegen organische Säuren, z. B. Essigsäure, ist Zinn ziemlich beständig.

Bei niedriger Temperatur kann Zinn leicht in die graue Modifikation übergehen, wobei es unter starker Volumenvergrößerung zu einem grauen Pulver zerfällt, wie man dies z. B. an alten Orgelpfeifen beobachtet hat. Keime der grauen Form befördern diese „Zinnpest“. Die graue Zinnform kann sich nur unterhalb  $+13^{\circ}$  bilden.

## b) Innenzinnmantel (Zinnseele).

Als Innenmantel für Bleiröhren wird Zinn öfters benutzt, Zinn-Blei-Mantelrohre werden z. B. in Dresden, Bautzen, Chemnitz, Görlitz und Wilhelmshaven verlegt und haben sich gut bewährt.

Bei tieferer Temperatur tritt jedoch unter Umständen nach *Olszewski's* Feststellungen, besonders bei schlechter Verlegung dieser Rohre, Zinnpest (s. oben) ein. An verschiedenen Stellen der Hausleitung war das Zinn so zersetzt, daß ständig kleine Zinnteilchen in dem aus den Zapfhähnen fließenden Wasser enthalten waren.

## c) Verzinnung.

*Chemische Eigenschaften einer Verzinnung.* Nach der Spannungsreihe (siehe Tabelle 15 S. 253) ist Zinn edler als Eisen. Das Zinn schützt dieses gegen Rostbildung nur so lange, als keine Verletzung der Oberfläche eintritt. Wird verzinntes Eisen (Weißblech) nur etwas beschädigt, so tritt an der freigelegten Stelle bei Zutritt feuchter Luft eine im Vergleich zu reinem Eisen beschleunigte Rostbildung auf. Die Verzinnung kann entweder auf galvanischem Wege oder durch Heißverzinnen erfolgen.

Verzinnte Bleirohre haben sich im allgemeinen nicht bewährt. Für Dampfleitungen sind verzinnte Eisenrohre nicht geeignet, wohl aber sind für alle Zwecke der Praxis innen und außen gut verzinnte Kupferrohre recht brauchbar.

## d) Hygienische Bedeutung.

Die chronische Zufuhr von kleinen und mittleren Zinnmengen schadet nichts. Auch sind Vergiftungen durch den Genuß zinnhaltigen Trinkwassers bislang nicht bekannt geworden.

## X. Verzeichnis (R.) der Reagenzien, Normal-, sowie Testlösungen<sup>1</sup>.

Unter Prozentgehalt der Reagenzien ist die Angabe der Gramm gelösten Stoffe zu verstehen, die in 100 cm<sup>3</sup> der Lösungen enthalten sind. Ist das Lösungsmittel nicht näher bezeichnet, so ist destilliertes Wasser zu nehmen.

Die für ein Liter Normallösung ( $\frac{1}{10}$ n-Lösung) benötigten Substanzmengen sind aus Tabelle 19 S. 254 zu ersehen. Die Normallösungen sind auch im Handel

<sup>1</sup> Die aufgeführten Lösungen und Substanzen sind im Text mit R. und der Nr. im Verzeichnis angegeben.

erhältlich (u. a. von Fa. E. Merck, Darmstadt, Schering, Berlin und Dr. Schuchardt, Görlitz). Bequem ist die Verwendung von Fixansubstanzen der Fa. Riedel-de Haën, Berlin-Britz. Durch Auflösung in destilliertem Wasser werden Normallösungen erhalten.

(Normallösungen enthalten in 1 Liter das Grammäquivalentgewicht = 1 Val. Jeder  $\text{cm}^3$  enthält demnach  $\frac{1}{1000}$  Val. = Millival [mval] = Milligrammäquivalent.) Siehe S. 245 und Tabelle 2 S. 244.

Die Testlösungen von bekanntem Gehalt an dem zu bestimmenden Stoff (Vergleichslösungen) sollen in bestimmten Zeitabständen frisch hergestellt werden. Um Chemikalien zu sparen, ist auch bei haltbaren Lösungen nur ein Monatsbedarf zu bereiten.

- | R.   | R.   |
|--|--|
| 1 Salzsäure, a) $\frac{1}{10}$ n, b) $\frac{1}{10}$ n, c) $\frac{1}{20}$ n, d) $\frac{1}{50}$ n.   | 14 Kaliumpermanganatlösung, a) $\frac{1}{10}$ n, b) $\frac{1}{100}$ n.   |
| 2 Salzsäure, a) 36proz., D. 1,19, b) 25proz., D. 1,123.  | 15 Kaliumbichromatlösung, a) $\frac{1}{10}$ n, b) $\frac{1}{50}$ n.  |
| 3 Schwefelsäure $\frac{1}{10}$ n.  | 16 Bariumchloridlösung, $\frac{1}{10}$ n.  |
| 4 Schwefelsäure, a) 95proz., D. 1,84, b) verdünnte 1 + 3. Zu 300 $\text{cm}^3$ dest. Wasser werden 100 $\text{cm}^3$ Schwefelsäure R. 4a vorsichtig unter Umrühren zugegeben und die Mischung abgekühlt. c) verdünnte 1 + 1 (ca. 50proz.).   | 17 Eisen(II)sulfat, $\frac{1}{10}$ n mit Kalziumsulfat gesättigt.  |
| 5 Salpetersäure, konz., 65proz., D. 1,40.  | 18 Kaliumpalmitatlösung, $\frac{1}{10}$ n. In der Kälte wird die Lösung trübe. Sie klärt sich bei gelinder Erwärmung. Vor dem Gebrauch ist sie auf 20° abzukühlen.                           |
| 6 Phosphorsäure, konz., 85proz.  | 19 Aluminiumtestlösung, 1 $\text{cm}^3$ = 0,05 mg Al. 0,0500 g reiner Aluminiumdraht wird in 2 $\text{cm}^3$ 25proz. Salzsäure R. 2b gelöst und mit dest. Wasser auf 1 Liter aufgefüllt.     |
| 7 Essigsäure, 90,5—100proz.  | 20 Ammoniumstammllösung, 1 $\text{cm}^3$ = 1 mg $\text{NH}_4$ . 1,983 g Ammoniumchlorid werden in dest. Wasser zu 500 $\text{cm}^3$ gelöst.  |
| 8 Oxalsäure, $\frac{1}{10}$ n.   | 20a Ammoniumtestlösung, 1 $\text{cm}^3$ = 0,1 mg $\text{NH}_4$ . 100 $\text{cm}^3$ Ammoniumstammllösung werden zu 1 Liter verdünnt.  |
| 9 Natronlauge, a) $\frac{1}{10}$ n, b) $\frac{1}{10}$ n, c) $\frac{1}{20}$ n, d) $\frac{1}{50}$ n.   | 21 Arsenstammllösung, 1 $\text{cm}^3$ = 0,1 mg As. 0,132 arsenige Säure ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) werden mit 5 $\text{cm}^3$ Schwefelsäure 1 + 3 R. 4b und dest. Wasser zu 1 Liter gelöst. |
| 10a Natronlauge, 40proz.   | 21a Arsenestlösung, 1 $\text{cm}^3$ = 1 $\gamma$ Arsen. 5 $\text{cm}^3$ der Arsenstammllösung werden mit dest. Wasser bei Bedarf zu 500 $\text{cm}^3$ verdünnt.                              |
| 10b Natriumhydroxydtabletten, Merck 0,1 g.   | 22 Bleitestlösung, 1 $\text{cm}^3$ = 0,1 mg Pb, 0,160 g zu Pulver zerriebenes und bei 100° getrocknetes Bleinitrat   |
| 11 Natriumkarbonatlösung, $\frac{1}{10}$ n.  |  |
| 12 Jodlösung, a) $\frac{1}{10}$ n, b) $\frac{1}{100}$ n.   |  |
| 13 Natriumthiosulfatlösung, a) $\frac{1}{10}$ n, b) $\frac{1}{100}$ n wird entsprechend dem Bedarf aus $\frac{1}{10}$ n durch Verdünnung hergestellt. Zum Verdünnen wird doppelt dest. Wasser benutzt, dem je Liter 2 Natriumhydroxydtabletten (R. 10b) und 10 $\text{cm}^3$ Isobutylalkohol zugesetzt worden ist. Die $\frac{1}{100}$ n-Lösung besitzt so eine gewisse Haltbarkeit. c) 1 $\text{cm}^3$ entspricht 0,5 mg Cl. 140, 85 $\text{cm}^3$ $\frac{1}{10}$ n (R. 13a) werden auf 1 l aufgefüllt. |  |

## R.

- werden nach Zugabe von 1 cm<sup>3</sup> Essigsäure *R. 7* in dest. Wasser zu 1 Liter gelöst.
- 23 ChlorstammLösung**, 1 cm<sup>3</sup> = 10 mg Cl. Durch Einleiten von Chlor in 500 cm<sup>3</sup> dest. Wasser wird eine konz. Chlorklösung hergestellt und unter Titration mit  $\frac{1}{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung *R. 13a* so weit verdünnt, daß 1 cm<sup>3</sup> 10 mg Chlor enthält.
- 23a Chlorstestlösung**, 1 cm<sup>3</sup> = 0,2 mg Cl. Die ChlorstammLösung wird ungefähr 50fach verdünnt, so daß (ein Tropfen) 0,05 cm<sup>3</sup> 0,01 mg Chlor enthält.
- 24 ChromstammLösung**, 1 cm<sup>3</sup> = 0,1 mg Cr. 0,19 g Kaliumchromat p. a. werden nach Zugabe von 0,5 cm<sup>3</sup> Phosphorsäure *R. 6* zu 500 cm<sup>3</sup> gelöst.
- 24a Chromtestlösung**. 1 cm<sup>3</sup> = 0,01 mg Cr. *R. 24* wird 1:10 verdünnt.
- 25 Eisen(II)testlösung**, 1 cm<sup>3</sup> = 0,1 mg Fe<sup>+++</sup>. 0,100 g Ferrum metallicum pro analysi (Klavierdraht) werden in 25 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure (1 + 3) *R. 4b* aufgelöst und auf 1 Liter aufgefüllt. Das Reagens ist nur beschränkt haltbar.
- 26 Eisen(III)testlösung**, 1 cm<sup>3</sup> = 0,1 mg Fe<sup>+++</sup>. 0,100 g Ferrum metallicum pro analysi (Klavierdraht) werden in 20 cm<sup>3</sup> 25proz. Salzsäure *R. 2b* aufgelöst. Die Lösung wird unter Zusatz von 1 cm<sup>3</sup> 30proz. Wasserstoff-superoxydlösung aufgeköcht und mit dest. Wasser auf 1 Liter aufgefüllt.
- 27 Testtrübe**, 1 cm<sup>3</sup> = 2 mg Kieselgur. 1 g durch *Müller-Gaze* gebeutelte Kieselgur *Merck* (reinst) wird in 500 cm<sup>3</sup> Wasser fein aufgeschwemmt. Sie weist dann den Trübungsgrad 2000 auf.
- 28 Kieselsäuretestlösung**, 1 cm<sup>3</sup> = 1 mg SiO<sub>2</sub>. *Mercks* reinste Kieselsäure wird bei Rotglut im Muffelofen bis zum konstanten Gewicht erhitzt. Nach Erkalten im Exsikkator wird

## R.

- möglichst schnell 0,2 g abgewogen, in einem Platintiegel mit überschüssiger wasserfreier Soda (für Analyse) gemischt und vorsichtig geschmolzen. Die Schmelze wird nach dem Erkalten in dest. Wasser gelöst und auf 200 cm<sup>3</sup> aufgefüllt. 2,5 cm<sup>3</sup> dieser Lösung geben beim Kolorimetrieren nach dem Verdünnen auf 50 cm<sup>3</sup> eine Konzentration: 50 mg/l SiO<sub>2</sub>.
- 29 Kupferstestlösung**, 1 cm<sup>3</sup> = 0,02 mg Cu. 0,1964 g Kupfersulfat (CuSO<sub>4</sub> + 5 H<sub>2</sub>O) werden unter Zugabe von 2 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure 1 + 3 *R. 4b* mit dest. Wasser zu 500 cm<sup>3</sup> gelöst und bei Bedarf 5fach verdünnt.
- 30 Mangantestlösung**, 1 cm<sup>3</sup> = 0,1 mg Mn. 0,203 g kristall. Mangansulfat (MnSO<sub>4</sub> + 4 H<sub>2</sub>O), unverwitterte Kristalle, werden nach Zusatz von 2 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure 1 + 3 *R. 4b* mit dest. Wasser zu 500 cm<sup>3</sup> gelöst.
- 31 Magnesiumtestlösung**, 1 cm<sup>3</sup> = 0,06 mg Mg = 0,1 mg MgO. 30,15 mg Magnesium (-band) werden unter Zusatz von etwas Salzsäure *R. 2a* in dest. Wasser gelöst, zur Trockne eingedampft und mit Wasser auf 500 cm<sup>3</sup> aufgefüllt.
- 32 MethylrotstammLösung**, 0,115 g Methylrot werden in 5 cm<sup>3</sup> n-Natronlauge gelöst und auf 100 cm<sup>3</sup> aufgefüllt.
- 32a Methylrottestlösung**, 1 cm<sup>3</sup> MethylrotstammLösung werden mit Wasser auf 200 cm<sup>3</sup> aufgefüllt.
- 33 Nitratstestlösung A**, 1 cm<sup>3</sup> = 5 mg NO<sub>3</sub>. 4,0875 g reines trockenes Natriumnitrat werden mit dest. Wasser zu 500 cm<sup>3</sup> gelöst.
- 33a Nitratstestlösung B**, 1 cm<sup>3</sup> = 0,2 mg NO<sub>3</sub>. 10 cm<sup>3</sup> werden zu 250 cm<sup>3</sup> verdünnt.
- 34 Nitritstestlösung A**, 1 cm<sup>3</sup> = 0,1 mg NO<sub>2</sub>. 0,15 g reinstes Natriumnitrit werden in dest. Wasser zu 1 Liter gelöst. Die Lösung muß frisch bereitet werden.

## R.

- 34a *Nitrittestlösung* B,  $1 \text{ cm}^3 = 0,01 \text{ mg NO}_2$ .  $10 \text{ cm}^3$  werden zu  $100 \text{ cm}^3$  verdünnt.
- 35 *Platintestlösung zur Bestimmung der Färbung*.  $1 \text{ cm}^3 = 2 \text{ mg Pt}$ .  $0,249 \text{ g}$  Kaliumplatinchlorid und  $0,2016 \text{ g}$  Kobaltchlorid ( $\text{CoCl}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O}$ ) werden unter Zusatz von  $10 \text{ cm}^3$  konz. Salzsäure *R. 2a* in dest. Wasser gelöst und auf  $50 \text{ cm}^3$  aufgefüllt.
- 36 *Phenolstammllösung*.  $3 \text{ g}$  Phenol (synth. für anal. Zw.) und  $2 \text{ g}$  m-Kresol (reinst) werden zu  $500 \text{ cm}^3$  gelöst und in brauner Flasche aufbewahrt,  $1 \text{ cm}^3 = 10 \text{ mg}$  Phenole.
- 36a *Phenoltestlösung*.  $1 \text{ cm}^3 = 0,1 \text{ mg}$  Phenole,  $1 \text{ cm}^3$  *R. 36* wird zu  $100 \text{ cm}^3$  verdünnt.
- 37 *Phosphatstammllösung*.  $1 \text{ cm}^3 = 1 \text{ mg P}_2\text{O}_5 = 1,34 \text{ mg PO}_4$ .  $0,96 \text{ g}$  (n. Sørensen über Schwefelsäure im Exsikkator getrocknetes) prim. Kaliumphosphat  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  werden nach Zusatz von  $5 \text{ cm}^3$   $\frac{1}{10}$  n Schwefelsäure *R. 3* zu  $500 \text{ cm}^3$  gelöst.
- 37a *Phosphatstestlösung*.  $1 \text{ cm}^3 = 0,05 \text{ mg P}_2\text{O}_5 = 0,067 \text{ mg PO}_4$ . *R. 37* wird 1:20 verdünnt.
- 38 *Schwefelwasserstofftestlösungen*.  
a)  $0,100 \text{ g}$  kristall. trockenes Natriumsulfid ( $\text{Na}_2\text{S} + 9 \text{ H}_2\text{O}$ ) werden mit  $50 \text{ g}$  Natriumnitrat und einigen Tropfen Ammoniak *R. 72* zu  $100 \text{ cm}^3$  in dest. Wasser gelöst. Die Lösung ist nur wenige Stunden haltbar.  $1 \text{ cm}^3 = 0,142 \text{ mg H}_2\text{S}$ .  
b)  $2,4 \text{ g}$  trockenes reines Arsentrisulfid ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) werden im Porzellanmörser mit  $97,6 \text{ g}$  wasserfreiem Natriumkarbonat innigst verrieben und hieraus Tabletten zu  $1 \text{ g}$  gepreßt. Eine Tablette wird zu  $100 \text{ cm}^3$  dest. Wasser gelöst.  $1 \text{ cm}^3 = 0,1 \text{ mg H}_2\text{S} = 0,065 \text{ cm}^3$   $\text{H}_2\text{S}$  bei  $0^\circ$  und  $760 \text{ mm}$  Druck. Vgl. G.W.F. 72, 154 (1929).
- 39 *Seifenlösung nach Boutron-Boudet*, DIN 8106. Die Lösung ist im Handel erhältlich. Ausgeschiedene

## R.

- Flocken müssen durch Einstellen der Flasche in lauwarmem Wasser gelöst werden. Prüfung der Konzentration.  $5 \text{ cm}^3$   $\frac{1}{10}$  n-Bariumchloridlösung *R. 16* werden mit dest. Wasser zu  $100 \text{ cm}^3$  verdünnt. Hiervon füllt man  $40 \text{ cm}^3$  in eine Schüttelflasche und titriert bis zur Schaumbildung. Der Stand der Seifenlösung in der Meßröhre muß  $14^\circ \text{ d H}$  zeigen oder man muß  $2,7 \text{ cm}^3$  minus  $0,1 \text{ cm}^3$  für die Schaumbildung =  $2,6 \text{ cm}^3$  Seifenlösung verbraucht haben.
- 39a *Seifenlösung nach Boutron-Boudet*, verdünnt. Die Original-Boutron-Boudet-Lösung wird mit 56proz. (vorher mit Natronlauge gegen Phenolphthalein neutralisiertem) Alkohol (Methanol) auf das 10fache verdünnt.
- 40 *Silbernitratlösung für Chloridbestimmung*  $1 \text{ cm}^3 = 2 \text{ mg Cl}$ .  $2,395 \text{ g}$  reinstes Silbernitrat werden in dest. Wasser zu  $250 \text{ cm}^3$  gelöst oder es werden  $56,34 \text{ cm}^3$   $\frac{1}{10}$  n-Silbernitratlösung zu  $100 \text{ cm}^3$  aufgefüllt.
- 40a *Silbernitrat für Meerwasseruntersuchung*.  $37,11 \text{ g}$  Silbernitrat werden zu 1 Liter aufgelöst. Die Auflösung muß 14 Tage stehen. Nach dieser Zeit wird sie gegen Normalwasser *R. 117* eingestellt.
- 41 *Zinkstammllösung*,  $1 \text{ cm}^3 = 0,2 \text{ mg Zn}$ .  $0,100 \text{ g}$  reinstes Zink wird in  $5 \text{ cm}^3$   $\frac{1}{10}$  n-Schwefelsäure *R. 3* und mit dest. Wasser zu  $500 \text{ cm}^3$  aufgefüllt.
- 41a *Zinktestlösung*.  $1 \text{ cm}^3 = 0,02 \text{ mg Zn}$ . Bei Bedarf werden  $10 \text{ cm}^3$  der Zinkstammllösung mit dest. Wasser zu  $100 \text{ cm}^3$  verdünnt.
- 42 *Methylorangelösung*,  $20 \text{ mg/l}$ .
- 43 *Methylorangelösung*,  $0,1 \text{ proz.}$
- 44 *Phenolphthaleinlösung*.  $3,75 \text{ g}$  Phenolphthalein werden in 1 Liter gegen Phenolphthalein neutralisierten Methanol D.A.B. 6 gelöst.
- 45 *Universalindikator Merck* in der Abänderung von Czerny. Zu  $100 \text{ cm}^3$  Merckschem Universal-

## R.

- indikator werden 5,6 cm<sup>3</sup> 1proz. alkoholische Phenolphthaleinlösung gegeben.
- 46 *Zitronensäure*  $\frac{1}{10}$  molar, 10,504 unverwitterte Kristalle werden zu 500 cm<sup>3</sup> gelöst.
- 47 *Dinatriumhydrogenphosphatlösung*,  $\frac{2}{10}$  molar [17,81 g] sekundäres Natriumphosphat ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ ), werden in kohlenstoffsaurem dest. Wasser zu 500 cm<sup>3</sup> gelöst.
- 48 *Boratlösung* nach *Sörensen* zur Tabelle 13 c. 6,202 g Borsäure werden in 50 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$ -Natronlauge gelöst und mit kohlenstoffsaurem dest. Wasser zu 500 cm<sup>3</sup> verdünnt (vgl. S. 252).
- 49 *Glykokoll-Lösung* (zur Tabelle 13 c S. 252), 3,7525 g Glykokoll u. 2,925 g Natriumchlorid werden in kohlenstoffsaurem Wasser zu 500 cm<sup>3</sup> gelöst.
- 50 *Lackmuspapier* (rot und blau).
- 51 *Lyphanpapier* (Fa. Dr. Gerhard Klotz, Leipzig N 21).
- 52 *Bleiazetatpapier*.
- 53 *Kaliumjodatstärkepapier*. Filterpapier wird mit einer Lösung von 0,1 g Kaliumjodat und 1 g löslicher Stärke in 100 cm<sup>3</sup> Wasser getränkt und dann getrocknet.
- 54 *Kongopapier*.
- 55 *Methylenblaulösung*, 0,05proz.
- 56 *Dichlorphenolindolphenollösung*, 0,05proz.
- 57 *Aluminiumsulfatlösung*. 12proz. 60 g  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18 \text{H}_2\text{O}$  (nach D.A.B. 6) werden zu 500 cm<sup>3</sup> gelöst.
- 58 *Bariumchloridlösung* 10proz.
- 59 *Seignettesalzlösung*. 50 g kristallisiertes Seignettesalz (Kalium-Natriumtartrat D.A.B. 6) werden in 100 cm<sup>3</sup> dest. Wasser gelöst. Nach einigen Tagen Absetzens wird gegen Phenolphthalein neutralisiert, durch Glaswolle filtriert und in braunen Glasflaschen (250 Denog 36) aufbewahrt.

## R.

- 60 *Marmorpulver* (mit dest. Wasser ausgewaschen und ausgekocht).
- 61 *Sulfanilsäurelösung*. 0,1046 g Sulfanilsäure werden in 100 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$ -Salzsäure R. 1a gelöst.
- 62 *Natriumnitritlösung*. 1 g Natriumnitrit ( $\text{NaNO}_2$ ) werden zu 50 cm<sup>3</sup> gelöst.
- 63 *Nitranilinlösung*. 0,6945g Nitranilin werden in 50,7 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure R. 2a gelöst und auf 500 cm<sup>3</sup> aufgefüllt.
- 64 *Blei-Seignette-Reagens* nach *Winkler*: 25 g Seignettesalz (krist. pro analysi), 5 g Natriumhydroxyd (p. a.) und 1 g Bleiazetat (p. a.) werden zusammen in dest. Wasser auf 100 cm gelöst. Die fertige Lösung wird zur Filtration durch Watte gesaugt.
- 65 *Stärke*lösung. 1 g Weizenstärke ist in 100 cm<sup>3</sup> Wasser zu lösen und die Lösung durch ein Faltenfilter zu filtrieren. Vor Verwendung ist auf Zimmertemperatur abzukühlen. Zur Erhöhung der Haltbarkeit wird etwas Quecksilberjodid zugesetzt.
- 66 *Aluminiumchloridlösung*. 6 g Aluminium werden in 180 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure R. 2a gelöst und die Lösung auf 400 cm<sup>3</sup> aufgefüllt.
- 67 *Bariumchromatsulfatreagens*. Von der Aluminiumchloridlösung R. 66 werden 25 cm<sup>3</sup> und 25 cm<sup>3</sup> Wasser in einer kleinen weithalsigen Glasstopfenflasche mit 2–3 g festem Bariumchromat versetzt. Nach mehrtägigem Stehen im Dunkeln unter mehrfachem Umschütteln wird das Reagenz in eine braune Tropfflasche gefüllt. Die Lösung ist nur einige Wochen haltbar. 3 Tropfen reichen zur Fällung von etwa 3 mg  $\text{SO}_4$ .
- 68 *Nesslers Reagenz*. a) Fa. Merck b) nach *Frerichs* u. *Mannheim*. 2,5 g Kaliumjodid und 3,5 g Quecksilberjodid werden in 3 cm<sup>3</sup> dest. Wasser gelöst. Hierzu wird eine

- R.**  
 Auflösung von 15g Kaliumhydroxyd in 85 cm Wasser gegeben. Nach mehrtägigem Stehen im Dunkeln wird etwas Talkum zugesetzt und durch Sand filtriert siehe *R. 69*.
- 69 Seignettesalzlösung für Ammoniakbestimmung.* Zu 100 cm<sup>3</sup> *R. 59* werden 5 cm<sup>3</sup> *R. 68* gegeben. Nach einigen Tagen wird die farblose Flüssigkeit durch Glaswolle oder einen Sandfilter (Trichter mit Asbestbausch darüber 3 cm hohe Sandschicht die mit dest. Wasser gut ausgewaschen wurde) filtriert.
- 70 Indol.* 0.1 g reines farbloses Indol werden in 100 cm<sup>3</sup> 95proz. Alkohol gelöst und die Lösung auf 250 cm<sup>3</sup> aufgefüllt. Nach 8 Tagen ist die in brauner Flasche aufzubewahrende Lösung gebrauchsfertig. Später eintretende Gelbbraunfärbung ist durch Stehenlassen über Aktivkohle und Filtrieren zu beseitigen.
- 71 β-Naphtolreagenz nach Riegler.* 1 g reinstes 1—4-naphtionsaures Natrium und 0,5 g β-Naphtol werden mit 100 cm<sup>3</sup> Wasser kräftig geschüttelt, dann wird filtriert und das Filtrat, das farblos sein muß, in dunkler Flasche aufbewahrt. In diesen ist das Naphtolreagenz längere Zeit ohne Veränderung haltbar.
- 72 Ammoniak,* 10proz. D.A.B. 6.
- 72a Ammoniumkarbonatlösung.* 200 g Ammoniumkarbonat werden in 80 cm<sup>3</sup> dest. Wasser gelöst und mit *R. 72* auf 100 cm<sup>3</sup> aufgefüllt.
- 73 Kupferchloridlösung.* 5 g Kupfer-(II)chlorid und 5 g Natriumchlorid werden unter Zugabe von 0,2 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure (1 + 3) *R. 4b* zu 100 cm<sup>3</sup> im Wasser gelöst.
- 74 Indigolösung.* 0,3 g Indigo (synth. = Indigotin) p. a. werden in einer Porzellanschale mit 100 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure *R. 4a* 1/2 Stunde unter bisweiligem Umrühren auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung in einen etwa 3/4 Liter Wasser ent-
- R.**  
 haltenden Kolben gegossen und mit Wasser nachgespült. Man läßt über Nacht stehen, filtriert dann durch ein ausgewaschenes Faltenfilter in einen Standzylinder mit Glasstopfen, füllt zu 1 Liter auf und stellt die Lösung mit Hilfe *R. 33a* auf den Titer 1 cm = 0,1 mg NO<sub>3</sub> ein. Dann entspricht jeder auf 5 cm<sup>3</sup> Wasser treffende cm<sup>3</sup> Indigolösung 20 mg/l NO<sub>3</sub>.
- 75 Brucinlösung.* 2,5 g Brucin werden in 50 cm<sup>3</sup> Chloroform gelöst.
- 76 Thioharnstofflösung,* 4proz.
- 77 Kaliumcyanidlösung,* 10proz.
- 77a Kaliumcyanidlösung,* 0,1proz.  
 1 cm<sup>3</sup> *R. 77* wird zu 100 cm<sup>3</sup> verdünnt.
- 78 Ammoniummolybdatlösung,* 25proz.
- 78a Ammoniummolybdatlösung nach Splittgerber und Mohr.* Die Lösung wird durch Mischung von 4 cm<sup>3</sup> *R. 78*, 6 cm<sup>3</sup> dest. Wasser und 30 cm<sup>3</sup> 50 vol.-proz. Schwefelsäure *R. 4c* erhalten. Da es sich nicht vermeiden läßt, daß das Reagens von Zeit zu Zeit an das Tageslicht gebracht wird, ist es zu empfehlen, es sicherheitshalber nicht länger als 1 Woche zu benutzen.
- 78b Ammoniummolybdatlösung (nach Scheel).* 40 cm<sup>3</sup> *R. 78* werden mit 60 cm<sup>3</sup> Wasser verdünnt und unter Köhlen und Umschwenken 100 cm<sup>3</sup> 10n Schwefelsäure zugesetzt. Zum Gebrauch werden 20 cm<sup>3</sup> auf 500 cm<sup>3</sup> aufgefüllt.
- 79 Zinn(II)chloridlösung.* 0,1 g Zinn-(II)chlorid (SnCl<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub>O p. a.) wird in 5 cm<sup>3</sup> Salzsäure *R. 2b* gelöst. Die Lösung ist nicht haltbar und muß stets frisch bereitet werden.
- 80 Ammoniummolybdatlösung.* 40 cm<sup>3</sup> Ammoniummolybdatlösung *R. 78* werden mit 60 cm<sup>3</sup> dest. Wasser (Kondensat) gemischt und in 100 cm<sup>3</sup> verdünnte Salpetersäure (*R. 5* 1 + 1 Wasser) gegossen. Hierbei scheidet sich zu-

## R.

- nächst weiße Molybdänsäure  $H_2MoO_4$  ab, die sich nachträglich wieder löst. Bei längerem Stehen scheidet diese Lösung häufig kleine gelbe Kristalle von gelber Molybdänsäure  $H_2MoO_4 \cdot H_2O$  ab, was die Wirksamkeit der Lösung nicht merklich beeinträchtigt.
- 81 *Benzidinlösung.* 0,1 g Benzidin, reinst (s. auch *R. 114*), werden in 20 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und mit dest. Wasser (Kondensat) auf 200 cm<sup>3</sup> aufgefüllt.
- 82 *Azetatlösung.* 250 g Natriumazetat, analysenrein, werden zu 500 cm<sup>3</sup> gelöst. Es soll stets etwas ungelöstes Natriumazetat als Bodensatz vorhanden sein.
- 83 *Ammoniummolybdat-Strychninlösung.* In einem Erlenmeyerkolben von 50 cm<sup>3</sup> versetzt man eine filtrierte Lösung von 4 g Ammoniummolybdat in 10 cm<sup>3</sup> dest. Wasser unter Umschütteln nach und nach mit 8 cm<sup>3</sup> einer gesättigten, wäßrigen Lösung von Strychninnitrat (etwa 1%), bis die anfangs entstehende Trübung nach dem Umschütteln nicht mehr vollständig verschwindet. Diese Lösung gießt man dann unter Umschütteln zu einer gleichen Raummenge (18 cm<sup>3</sup>) starker Salpetersäure (Dichte 1,4). Man läßt über Nacht stehen und füllt in Tropfflasche.
- 84 *Oxalsäurelösung,* 10proz.
- 85 *Kaliumchromatlösung,* 10proz.
- 85a *Kaliumchromatlösung,* verdünnt, 31,5 cm<sup>3</sup> *R. 85* werden mit dest. Wasser zu 500 cm<sup>3</sup> verdünnt.
- 86 *Pikrinsäurelösung.* 0,300 g chemisch reine Pikrinsäure werden in dest. Wasser zu 500 cm<sup>3</sup> gelöst. Diese Lösung wird unter Verdünnung mit dest. Wasser gegen eine Kieselsäurelösung von bestimmtem Gehalt (*R. 28*) eingestellt.
- 87 *Phenanthrolinlösung.* 0,5 g o-Phenanthrolinhydrochlorid p. a. werden

## R.

- in 48 cm<sup>3</sup> Wasser und 2 cm<sup>3</sup> 20proz. Weinsäurelösung *R. 97* gelöst.
- 88 *Hämatoxylinlösung,* 0,1g in 100 cm<sup>3</sup> 1proz. Essigsäure.
- 89  $\frac{1}{2}$ n-Kobalt(II)chloridlösung. 20,7485 g  $CoCl_2 \cdot 6 H_2O$  werden in 1proz. Salzsäure zu 500 cm<sup>3</sup> gelöst.
- 90  $\frac{1}{2}$ n-Eisen(III)chloridlösung. 22,527 g  $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$  werden in 1proz. Salzsäure zu 500 cm<sup>3</sup> gelöst.
- 91  $\frac{1}{2}$ n-Kupfer(II)chloridlösung. 21,315 g  $CuCl_2 \cdot 2 H_2O$  werden in 1proz. Salzsäure zu 500 cm<sup>3</sup> gelöst.
- 92  $\frac{1}{20}$ n-Kalichromalaunlösung. 12,485 g  $KCr(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$  werden in dest. Wasser zu 500 cm<sup>3</sup> gelöst.
- 93 *Pyridinwasser.* Man verdünnt 20 cm<sup>3</sup> Pyridin mit dest. Wasser zu 500 cm<sup>3</sup>.
- 94  $\frac{1}{100}$ n-Kaliumchromatlösung. 30 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$ n-Kaliumbichromatlösung *R. 15a* werden mit 10 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge *R. 9b* neutralisiert und auf 300 cm<sup>3</sup> aufgefüllt.
- 95 *Bromat-Bromidlösung,* 2,5 g Kaliumbromat und 5 g Kaliumbromid werden zu 100 cm<sup>3</sup> gelöst.
- 96 *Kaliumthiozyanat (= Kaliumrhodanid)lösung,* 50proz.
- 97 *Weinsäurelösung,* 20proz.
- 98 *Tetramethylbaselösung.* 0,1g Tetramethyldiamidodiphenylmethan werden in 50 cm<sup>3</sup> 20proz. Weinsäure *R. 97* gelöst. Die Lösung darf nicht lange aufbewahrt werden.
- 99 *Natriumazidlösung,* 5proz.
- 100 *Dimethylparaphenyldiaminchlorhydratlösung,* 2proz.
- 101 *Kaliumbikarbonatlösung,* 20proz.
- 102 *Dithizonlösung,* 0,010 g Diphenylthiocarbazon werden in 20 cm<sup>3</sup>

## R.

- Azeton gelöst. Das Reagenz ist nur ganz beschränkte Zeit haltbar.
- 103 *Kaliumeisen(II)zyanidlösung* (*Kaliumferrozyanid*), 10proz.
- 104 *Ammoniumthiozyanat* (= Ammoniumrhodanid)lösung, 40proz.
- 105 *Natriumsulfid*lösung. 1 g kristall. Natriumsulfid ( $\text{Na}_2\text{S} + 9 \text{H}_2\text{O}$ ) werden in 10 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst.
- 106 *Photo-Rex-Stamm*lösung (nach Scheel) 1 g Photo-Rex (Monomethyl-p-) amidophenolsulfat (*Merck*) 5 g Natriumsulfit p. a., 150 g Natriumbisulfit p. a. werden (schwach erwärmt) in 450 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst und nach dem Abkühlen auf 500 cm<sup>3</sup> aufgefüllt.
- 106a *Photo-Rex-Gebrauch*lösung. 10 cm<sup>3</sup> R. 106 werden auf 50 cm<sup>3</sup> verdünnt.
- 107 *Indolreagenz*. 5 g Paradimethylamidobenzaldehyd werden in 50 cm<sup>3</sup> Methanol (D.A.B. 6) gelöst. Nach erfolgter Lösung werden 20 cm<sup>3</sup> 25proz. Salzsäure R. 2b zugefügt. Das Reagenz wird in brauner Tropfflasche vor Licht geschützt aufbewahrt.
- 108 *Titangelb* (*Methylbenzothiazol*), 0,1proz. wäßrige Lösung.
- 109 *Kalziumchlorid*lösung, 1proz.
- 110 *Diphenylcarbacid*, 1proz. alkoholische Lösung.
- 111 *Mischindikator* (nach Haase und Heller). 0,2g Methylrot (in 14,8cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{20}$ n Natronlauge R. 9c gelöst) und 0,02g Methylenblau werden zu 100 cm<sup>3</sup> gelöst. Die Lösung wird notfalls neutralisiert. (Sauer rot — alkalisch grün.)
- 112 *Methylrot*lösung, 0,2 g Methylrot werden in 100 cm<sup>3</sup> gegen Methylrot neutralisiertem Methanol gelöst.
- 113 *o-Tolidin*lösung. 450 cm<sup>3</sup> destill. Wasser werden zum Sieden gebracht. 50 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure R. 2a und dann 0,5 g o-Tolidin

## R.

- (Schmelzpunkt 129°) hinzugegeben. Nach kurzem Aufkochen und Abkühlen wird die Lösung auf 500 cm<sup>3</sup> aufgefüllt.
- 114 *Benzidin*stammlösung. 20 g Benzidin<sup>1</sup> (reinst.) werden mit 20 cm<sup>3</sup> Wasser gut verrieben. Den Brei bringt man mit etwa 370 cm<sup>3</sup> Wasser in einen 500 cm<sup>3</sup>-Meßkolben, fügt 25 cm<sup>3</sup> Salzsäure R. 2a hinzu, füllt bis zur Marke mit Wasser auf und schüttelt um. Die wenn nötig filtrierte Flüssigkeit wird in einer Flasche von dunklem Glas aufbewahrt.
- 115 *Kaliumbromid*lösung, 20proz.
- 116 *Borax*lösung, 0,5proz.
- 117 *Normalwasser* mit einem Cl-Gehalt von 19,379 $\frac{9}{100}$  zu beziehen vom Hydrographischen Laboratorium in Kopenhagen. Bei geringeren Genauigkeitsansprüchen kann der Inhalt einer Fixanalröhre für  $\frac{1}{10}$ n-Natriumchlorid zum Volumen von 178,55 cm<sup>3</sup> gelöst werden.
- 118 *Quecksilberbromid*, 5proz. alkoholische Lösung.
- 119 *Zink* (verkupfert). Stangenzink wird mit vernickelter Flachzange in Stückchen von 5—10 mm in eine Porzellanschale gebrochen, dort mit 0,5proz. Kupfersulfatlösung übergossen, hin- und hergeschüttelt und dann mit dest. Wasser mehrfach abgespült.
- 120 *Diphenylaminschwefelsäure*. 0,2 g Diphenylamin werden in 20 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure gelöst.
- 121 *Sulfat*testlösung. 1 cm<sup>3</sup> = 1 mg/l SO<sub>4</sub>, 0,735 g wasserfreies Natriumsulfat p. a. (Fa. Riedel u. E. de Haën A.-G., Berlin) werden zu 500 cm<sup>3</sup> gelöst.
- 122a *Mangan(II)chlorid*lösung, 80proz.
- 122b *Mangan(II)chlorid*tableten *Merck*.
- 123 *Kaliumjodid*lösung, 50proz.
- 124 *Alkalitartratlösung*. 175 g Seignettesalz + 50 g Natriumhydroxyd werden zu 500 cm<sup>3</sup> gelöst.

- |  |   |
|--|---|
| <p><b>R.</b></p> <p>125 <i>Phenosafraninlösung.</i> 0,05 g Phenosafranin werden zu 100 cm<sup>3</sup> gelöst und die Lösung wird in Tropfflaschen aus Braunglas abgefüllt.</p> <p>126 <i>Eisen(II)sulfatlösung.</i> 2,15 g reinst. Eisen(II)ammoniumsulfat werden in abgekochtem sauerstofffreiem dest. Wasser gelöst, 10 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure <i>R. 4a</i> zugefügt und mit sauerstofffreien Wasser auf 1 Liter aufgefüllt.</p> <p>127 <i>Natriumchloridlösung,</i> 3 ptoz.</p> | <p><b>R.</b></p> <p>128 <i>Kaliumdichromatlösung</i> (zur Tabelle 16 S. 253). 0,025 g Kaliumdichromat werden mit 0,1 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure in dest. Wasser gelöst und auf 100 cm<sup>3</sup> aufgefüllt.</p> <p>129 <i>Kupfer(II)sulfatlösung</i> (zur Tabelle 16 S. 253). 1,5 g Kupfersulfat (CuSO<sub>4</sub> + 5 H<sub>2</sub>O) werden mit 1 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure <i>R. 4a</i> in dest. Wasser gelöst und auf 100 cm<sup>3</sup> aufgefüllt.</p> |
|--|---|

## XI. Verzeichnis (N) der Nährböden und -lösungen<sup>1</sup>.

**1. Nährgelatine.** (Grundsätze für die Reinigung von Oberflächenwasser durch Sandfiltration<sup>2</sup>.)

2 Teile Fleischextrakt Liebig<sup>3</sup>, 2 Teile trockenes Pepton Witte, 1 Teil Natriumchlorid werden in 200 Teilen Wasser gelöst. Die Lösung wird ungefähr  $\frac{1}{2}$  Stunde im Dampfe erhitzt und nach dem Erkalten und Absetzen filtriert. Auf 900 Teile dieser Flüssigkeit werden 100 Teile feinste weiße Speisegelatine 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 Flüssigkeit 30 Teile  $\frac{1}{1}$ n-Natronlauge *R. 9a* zugefügt und weiter tropfenweise so lange von *R. 9a* zugegeben, bis eine herausgenommene Probe auf Lyphanpapier<sup>4</sup> L 669/8 den  $p_{\text{H}}$ -Wert 7 zeigt. Nach  $\frac{1}{4}$  stündigem Erhitzen im Dampfe muß die Gelatinelösung wieder auf den  $p_{\text{H}}$ -Wert geprüft und — wenn nötig — noch mit einigen Tropfen *R. 9a* versetzt werden. Dann wird  $\frac{1}{1}$ n-Natriumkarbonatlösung *R. 11* so lange zugegeben, bis auf dem Lyphanpapier der  $p_{\text{H}}$ -Wert 7,5 erreicht ist. Zur Klärung werden dann mit wenig Wasser schaumig geschlagenes Eiweiß eines Hühnereies oder 3 g getrocknetes Hühnereiß (Albumen ovi) zugegeben, nochmals  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  Stunde im Dampfe erhitzt und durch ein mit heißem Wasser angefeuchtetes, feinporiges Filterpapier filtriert. Zur Kontrolle des  $p_{\text{H}}$ -Wertes werden zu einer Probe der abgekühlten noch flüssigen Gelatine einige Tropfen Bromthymolblaulösung (siehe Tabelle 11 S. 251) gegeben. Der Farbvergleich erfolgt mit einer Testlösung  $p_{\text{H}}$  7,4 (s. Tabelle 13b S. 251), die ebenfalls mit der gleichen Anzahl Tropfen Bromthymol-

<sup>1</sup> Die aufgeführten Nährböden und -lösungen sind im Text mit N. und der Nummer im Verzeichnis angegeben.

<sup>2</sup> S. *Ohlmüller-Spitta* [II].

<sup>3</sup> Nach dem Rd. d. RmDI v. 31. 3. 1943 IVf 3347/43—4470 (RMinistbl. f. d. inn. Verw. 1943, S. 563) kann anstatt 10 g Fleischextrakt unter Fortfall von Pepton und Natriumchlorid 12,5 g Paste oder 10 g Pulver Probacit I (Maggi G. m. b. H., Wissensch. Abt. Berlin W 35, Lützowstr.) genommen werden. Siehe auch *Nehring* [Ib]. Die angegebenen Mengen Probacit erfordern zur Neutralisation etwa 5 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{1}$ n-Natronlauge. Entsprechend dem Säuregehalt der Gelatine erhöht sich diese Menge.

<sup>4</sup> *R. 51* s. S. 236.

blau versetzt ist. Da die Gelatine eine Eigenfarbe hat, muß zur Erzielung der gleichen Mischfarbe vor der Testlösung ein Reagensglas mit Gelatine gehalten werden<sup>1</sup> oder man prüft im Komparator mit 26 mm-Küvette.

Unmittelbar nach dem Filtrieren wird die noch warme Gelatine mit Hilfe einer Abfüllvorrichtung, z. B. des *Treskowschen* Trichters, in sterilisierte (durch einstündiges Erhitzen auf etwa 160° im Trockenschrank) Reagenröhrchen in Mengen von 10 cm<sup>3</sup> abgefüllt und diese Röhrchen an zwei aufeinanderfolgenden Tagen durch 15 Minuten langes Erhitzen im Dampfe sterilisiert. Die Nährgelatine sei klar und von gelblicher Farbe. Sie darf — in Röhrchen abgefüllt — bei einer 3 Minuten dauernden Prüfung im Wasserbad von 28—30° nicht flüssig werden.

**2. Wasserglasdialysat.** 40 cm<sup>3</sup> Natronwasserglas (Liquor natrii silicici), das den Vorschriften des Deutschen Arzneibuches entspricht, wird mit 310 cm<sup>3</sup> destilliertem Wasser gemischt. Die Mischung soll ein spezifisches Gewicht von 1,045 haben. Sie wird unter Umrühren in 150 cm<sup>3</sup> 25proz. Salzsäure (D.A.B. 6) geschüttet und durch ein Kolloide durchlassendes Faltenfilter filtriert. Das Filtrat wird dialysiert.

Als Dialysator dient ein einfaches weißes, nach Art eines Faltenfilters zusammengelegtes Pergamentpapier, das in einen Trichter gelegt wird, dessen Abfluß sich durch einen am unteren Rande des Trichterhalses angebrachten Schraubenquetschhahn verschließen läßt. Das Salzsäure-Wasserglas-Gemisch wird in das Pergamentfilter geschüttet und das Filter zugebunden. Nach einer Viertelstunde wird außerhalb des Filters durch den Trichter ein schneller Strom von Leitungswasser geschickt (annähernd 300 cm<sup>3</sup>/min). Durch den Quetschhahn wird die Abfluggeschwindigkeit so geregelt, daß sie nicht größer als die Zuflußgeschwindigkeit, und daß der Wasserstand der gleiche wie der der Wasserglaslösung im Beutel ist.

Von Zeit zu Zeit prüft man mit Lyphanpapier<sup>2</sup> L 620. Wenn der  $p_{\text{H}}$ -Wert ungefähr 2,2 beträgt, werden 10 cm<sup>3</sup> herausgenommen und mit  $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge R. 9b unter Zusatz von Methylorangefärbung R. 43 als Indikator titriert. Die Dialyse wird abgebrochen, wenn nur noch 0,9—0,8 cm<sup>3</sup> verbraucht werden. Die Lösung wird dann in (10 cm<sup>3</sup>) Fläschchen zu je 10 und in (50 cm<sup>3</sup>) Fläschchen zu 30 cm<sup>3</sup> abgefüllt und im Dampftopf eine Viertelstunde lang sterilisiert.

Zweckmäßig stelle man sich so viel Dialysat her, daß ein Wochenbedarf gedeckt ist. Eine längere Aufbewahrung als zwei Wochen empfiehlt sich nicht, da sonst ein Verdicken und schließlich ein Erstarren eintritt.

**3. 30proz. Pepton (43) Stammlösung.** 150 g Pepton (43), und 25 g Natriumchlorid werden unter Erwärmen in neutralisiertem, destilliertem Wasser gelöst und auf 500 cm<sup>3</sup> aufgefüllt.

**4. 0,75proz. Wasserblaulösung.** 7,5 g Wasserblau<sup>3</sup> 6 B extra P werden in 1 Liter destilliertem neutralisiertem Wasser gelöst und sterilisiert.

<sup>1</sup> *Walpolesches* Prinzip. Am einfachsten nimmt man einen Holzblock mit 2 Paar hintereinander liegenden Öffnungen, in die 4 Reagensgläser gesteckt werden können. Von der Seite sind 2 durchgehende Öffnungen, so daß man waagrecht durch die in den Gläsern befindlichen Flüssigkeitsschichten durchsehen kann. Man vergleicht dann einerseits die Farbe, die durch Testlösung (mit Indikator) + Gelatine und andererseits durch Gelatine (mit Indikator) + leeres oder wassergefülltes Glas entstanden ist.

<sup>2</sup> R. 51 S. 236.

<sup>3</sup> Standardisierte Farbstoffe u. a. erhältlich bei Dr. Hollborn u. Söhne, Leipzig S 3, Hardenbergstr. 3.

**5. Gesättigte Metachromgelblösung.** 15 g Metachromgelb<sup>1</sup> II RD werden mit 1 Liter destilliertem neutralisiertem Wasser aufgefüllt, gut durchgeschüttelt und nach 2 tägigem Stehen gefiltert und sterilisiert.

**6. 0,05proz. Methylenblaulösung.** 0,25 g Methylenblau<sup>1</sup> werden in 500 cm<sup>3</sup> destilliertem neutralisiertem Wasser gelöst.

**7. 10proz. Fuchsinlösung.** 10 g Fuchsinlösung<sup>1</sup> werden in reinem Alkohol gelöst und mit Alkohol auf 100 cm<sup>3</sup> aufgefüllt.

**8. Nährlösung für Silikatkeimzahl.**

a) Einstellung des  $p_{\text{H}}$ -Wertes. Mit Bromthymolblau wird auf den  $p_{\text{H}}$ -Wert 7,4 gegen eine Testlösung eingestellt. Da durch den Zusatz von Peptonlösung eine gelbbraune Färbung des Nährbodens eintritt, muß eine solche Lösung vor der Testfarbe vorgeschaltet werden. (S. Einstellung des  $p_{\text{H}}$ -Wertes der Nährgelatine N. 1.) Am einfachsten ist die Verwendung eines Komparators (s. Fußnote S. 241). 5 cm<sup>3</sup> Dialysat N. 2 werden im Reagensglas oder in der 26 mm-Küvette des Komparators mit 5 cm<sup>3</sup> neutralisiertem destilliertem Wasser ( $p_{\text{H}}$ -Wert 7,0) gemischt und mit 0,5 cm<sup>3</sup> Peptonlösung N. 3, sowie einigen Tropfen Bromthymolblau (s. Tabelle 11 S. 251) versetzt. Dann gibt man solange in Mengen von 0,1 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{5}$ n-Natronlauge<sup>2</sup> hinzu, bis durch Vergleich mit der Testlösung (s. Tabelle 13b S. 252) der  $p_{\text{H}}$ -Wert 7,4 erreicht<sup>3</sup> ist.

Zur Feineinstellung gibt man zu 10 cm<sup>3</sup> N. 2, 0,5 cm<sup>3</sup> N. 3, die doppelte Menge der im vorigen Versuch benötigten  $\frac{1}{5}$ n-Natronlauge und 0,25 cm<sup>3</sup> Bromthymolblaulösung. Unter Umständen macht sich noch eine kleine Zugabe von Natronlauge erforderlich, um den  $p_{\text{H}}$ -Wert 7,4 zu erreichen.

b) *Bereitung der Nährlösung.* 10 cm<sup>3</sup> Peptonlösung N. 3 werden mit  $\frac{1}{1}$ n-Natronlauge R. 9a, und zwar der 4fachen Menge der bei der Feineinstellung des  $p_{\text{H}}$ -Wertes benötigten cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{5}$ n-Natronlauge (statt der 20fachen Menge  $\frac{1}{5}$ n-Natronlauge) versetzt mit neutralisiertem destilliertem Wasser auf 40 cm<sup>3</sup> ergänzt und dann je 10 cm<sup>3</sup> in vier 10 cm<sup>3</sup>-Fläschchen abgefüllt. Die sterilisierten Fläschchen können mindestens eine Woche aufbewahrt werden.

**9. Nährlösung für (Gassner-Silikat)-Colizahl und Schüttelkulturen.** Einstellung des  $p_{\text{H}}$ -Wertes ebenso wie bei N. 8.

30 cm<sup>3</sup> Peptonlösung N. 3 werden mit  $\frac{1}{1}$ n-Natronlauge R. 9a, und zwar der 10fachen Menge<sup>4</sup> der bei der Feineinstellung des  $p_{\text{H}}$ -Wertes benötigten  $\frac{1}{5}$ n-Natronlauge, 40 cm<sup>3</sup> Wasserblaulösung N. 4, 30 cm<sup>3</sup> Metachromgelblösung N. 5<sup>5</sup> und 12 g Milchzucker versetzt und auf 120 cm<sup>3</sup> mit neutralisiertem destilliertem Wasser aufgefüllt. Die Mischung wird zu je 12 cm<sup>3</sup> in 10 Fläschchen (von 10 cm<sup>3</sup>) verteilt und sterilisiert. Die sterilisierten Fläschchen können mindestens eine Woche kühl aufbewahrt werden.

**10. Endosilikat-Nährboden (für Ausstriche).** Einstellung des  $p_{\text{H}}$ -Wertes ebenso wie bei N. 8. 5 cm<sup>3</sup> Peptonlösung N. 3 werden mit  $\frac{1}{1}$ n-Natronlauge R. 9a, und zwar der doppelten Menge<sup>5</sup> der bei der Feineinstellung des  $p_{\text{H}}$ -Wertes be-

<sup>1</sup> Standardisierte Farbstoffe u. a. erhältlich bei Dr. Hollborn u. Söhne, Leipzig S 3, Hardenbergstr. 3.

<sup>2</sup> 20 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{1}$ n-Natronlauge R. 9a werden zu 100 cm<sup>3</sup> mit destilliertem neutralisiertem Wasser aufgefüllt.

<sup>3</sup> Das Reagensglas bzw. die Küvette wird vor einem anderen Glas mit einer Verdünnung von 0,5 cm<sup>3</sup> Peptonlösung N. 3 + 10 cm<sup>3</sup> destilliertem Wasser zur Erzielung einer Mischfarbe gehalten.

<sup>4</sup> Da dann der 5. Teil, jedoch für die 50fache Dialysatmenge gebraucht wird.

<sup>5</sup> Da dann der 5. Teil, jedoch für die 10fache Dialysatmenge gebraucht wird.

nötigten  $\frac{1}{5}$ n-Natronlauge. Außerdem werden 2 g Milchzucker, 0,5 cm<sup>3</sup> Fuchsinlösung N. 6 und 2,5 cm<sup>3</sup> frischbereitete 10proz. Natriumsulfidlösung zugegeben. Dann werden 100 cm<sup>3</sup> Dialysat N. 2 zugefügt, gemischt und sofort in bereitgestellte (mit Filzpappe in der oberen Schale ausgelegte) Ausstrichplatten ausgegossen. Nach Erstarrung können die Platten etwa 10 Minuten in einem Brutschrank bei 37° etwas vorgetrocknet werden. Sie werden dann umgekehrt aufbewahrt.

**11. Tryptophannährlösung.** a) 50 cm<sup>3</sup> Peptonlösung N. 3 werden zu 200 cm<sup>3</sup> neutralisiertem destilliertem Wasser aufgefüllt.

b) In 200 cm<sup>3</sup> neutralisiertem destilliertem Wasser werden 30 g Natriumchlorid und 0,18 g Tryptophan<sup>1</sup> gelöst.

Beide Lösungen werden gemischt und der  $p_{\text{H}}$ -Wert mit 10proz. Milchsäure unter Verwendung von Bromthymolblaulösung (s. Tabelle 11 S. 251) auf 6,5 eingestellt, um das Wachstum der Nichtooliokeime zu erschweren.

Da der Nährboden mit dem zu untersuchenden Wasser im Verhältnis 1 + 9<sup>1</sup> verdünnt wird, ist dies Verhältnis auch bei der  $p_{\text{H}}$ -Prüfung anzuwenden. Es wird daher eine kleine Probe mit neutralisiertem destilliertem Wasser im Verhältnis 1 + 9 verdünnt. Der  $p_{\text{H}}$ -Wert wird mit Lyphanpapier<sup>2</sup> L 666/8 ungefähr ermittelt. Für genauere Feststellungen empfiehlt sich der Vergleich mit einer mit Bromthymolblau versetzten Testlösung<sup>3</sup> oder die Verwendung des Komparators (s. Nährgelatine N. 1).

Zur eingestellten Nährlösung werden 30 cm<sup>3</sup> einer Methylenblaulösung N. 6 gegeben. Dann wird mit neutralisiertem destilliertem Wasser auf 500 cm<sup>3</sup> aufgefüllt. Der Nährboden wird in kleine Flaschen abgefüllt, und zwar 5 cm<sup>3</sup> in 50 cm<sup>3</sup> Flaschen und 1 cm<sup>3</sup> in 10 cm<sup>3</sup>. Die Flaschen werden im Dampftopf sterilisiert. Bei Verwendung von Glasstopfenflaschen wird ein Streifen Pergamentpapier zwischen Stopfen und Glashals gelegt.

**12. Abgewandelte Eijkmannsche Nährlösung.** In 400 cm<sup>3</sup> Wasserblaulösung N. 4 werden 100 g Traubenzucker, 35 g Natriumchlorid durch kurzes Erhitzen gelöst. Dazu werden 350 cm<sup>3</sup> Metachromgelblösung N. 5 und 250 cm<sup>3</sup> Peptonlösung N. 3 gefügt. Der  $p_{\text{H}}$ -Wert 7,0 wird unter Zugabe von  $\frac{1}{5}$ n-Natriumkarbonatlösung R. 11 mit Lyphanpapier<sup>3</sup> L 666/8 eingestellt, indem man eine kleine Probe mit neutralisiertem destilliertem Wasser im Verhältnis 1 + 9 verdünnt. Mit der Nährlösung werden 50-cm<sup>3</sup>-Flaschen gefüllt oder 5 und 1 cm<sup>3</sup> in Eijkmann'sche Kulturgläser (s. S. 127) gegeben. Dann wird im Dampftopf sterilisiert.

**13. Milchzucker-Pepton Nährlösung.** Bereitung entsprechend der Nährlösung 12; nur wird anstatt 100 g Traubenzucker die gleiche Menge Milchzucker genommen. Auch das Abfüllen und Sterilisieren erfolgt wie bei N. 12.

<sup>1</sup> Chem. Fa. H. Hoffmann-La Roche A.-G., Berlin, Dr. Schuchardt, Gölitz.

<sup>2</sup> s. R. 51 S. 236.

<sup>3</sup> Mit  $p_{\text{H}}$  6,5 s. Tabelle 13 b S. 252.

## XII. Hilftabellen.

Tabelle 1. Umrechnungswerte auf Ionen.

<p><b>Nitrat (Salpetersäure):</b></p> <p>1 mg/l <math>N_2O_5 = 1,148</math> mg/l <math>NO_3</math>          1 mg/l <math>NO_3 = 0,871</math> mg/l <math>N_2O_5</math></p> <p><b>Nitrit (Salpetrige Säure):</b></p> <p>1 mg/l <math>N_2O_3 = 1,211</math> mg/l <math>NO_2</math>          1 mg/l <math>NO_2 = 0,826</math> mg/l <math>N_2O_3</math></p> <p><b>Sulfat (Schwefelsäure):</b></p> <p>1 mg/l <math>SO_3 = 1,1998</math> mg/l <math>SO_4^{''}</math>          1 mg/l <math>SO_4^{''} = 0,833</math> mg/l <math>SO_3</math></p> <p><b>Bikarbonat (Kohlensäure):</b></p> <p>1 mg/l <math>CO_3 = 1,386</math> mg/l <math>HCO_3^{'}</math>          1 mg/l <math>HCO_3^{'} = 0,721</math> mg/l <math>CO_2</math></p> <p style="text-align: center;"><b>Kaliumpermanganatverbrauch:</b></p> <p>1 mg/l <math>KMnO_4</math>-Verbrauch = 0,253 mg/l Sauerstoffverbrauch          1 mg/l Sauerstoffverbrauch = 3,95 mg/l <math>KMnO_4</math>-Verbrauch</p> <p style="text-align: center;"><b>Natriumchlorid (Kochsalz):</b></p> <p>1 mg/l <math>NaCl = 0,607</math> mg/l <math>Cl^{'}</math>          1 mg/l <math>Cl^{'} = 1,649</math> mg/l <math>NaCl</math>.</p>	<p><b>Ammoniumverbindungen (Ammoniak):</b></p> <p>1 mg/l <math>NH_3 = 1,059</math> mg/l <math>NH_4^{+}</math>          1 mg/l <math>NH_4^{+} = 0,944</math> mg/l <math>NH_3</math></p> <p style="text-align: center;"><b>Eisen:</b></p> <p>1 mg/l <math>Fe_2O_3 = 0,6994</math> mg/l <math>Fe^{+++}</math>          1 mg/l <math>FeO = 0,777</math> mg/l <math>Fe^{''}</math>          1 mg/l <math>Fe^{+++} = 1,430</math> mg/l <math>Fe_2O_3</math>          1 mg/l <math>Fe^{''} = 1,287</math> mg/l <math>FeO</math></p> <p style="text-align: center;"><b>Kalzium (Kalk):</b></p> <p>1 mg/l <math>CaO = 0,715</math> mg/l <math>Ca^{''}</math>          1 mg/l <math>Ca^{''} = 1,399</math> mg/l <math>CaO</math></p> <p style="text-align: center;"><b>Magnesium (Magnesia):</b></p> <p>1 mg/l <math>MgO = 0,603</math> mg/l <math>Mg^{''}</math>          1 mg/l <math>Mg^{''} = 1,658</math> mg/l <math>MgO</math></p>
--	--

Tabelle 2. Grammäquivalente und \*d Umrechnungsfaktoren<sup>1</sup>.

	Gramm-äquivalent	1° d = mg/l		Gramm-äquivalent	1° d = mg/l		
<b>I. Radikal-Äquivalente.</b>			<b>II. Ion-Äquivalente.</b>				
<i>a) Säuren:</i>			<i>a) Anionen:</i>				
Karbonat-kohlensäure	$CO_2$	22	7,9	Karbonat	$CO_3$	30	10,7
Schwefelsäure	$SO_3$	40	14,3	Bikarbonat	$HCO_3$	61	21,8
Kieselsäure	$SiO_2$	30	10,7	Chlorid	$Cl$	35,5	12,7
Salpetersäure	$N_2O_5$	54	19,3	Sulfat	$SO_4$	48	17,2
Phosphorsäure	$P_2O_5$	23,7	8,5	Silikat	$SiO_3$	38	13,6
				Nitrat	$NO_3$	62	22,2
				Phosphat	$PO_4$	31,6	11,3
<i>b) Basen:</i>			<i>b) Kationen:</i>				
Kalziumoxyd	$CaO$	28	10	Kalzium	$Ca$	20	7,14
Magnesiumoxyd	$MgO$	20	7,14	Magnesium	$Mg$	12	4,3
Natriumoxyd	$Na_2O$	31	11,1	Natrium	$Na$	23	8,2
Aluminiumoxyd	$Al_2O_3$	17	6,1	Aluminium	$Al$	9	3,2
Eisenoxyd	$Fe_2O_3$	26,6	9,5	Eisen	$Fe(II)$	28	10
					$Fe(III)$	18,6	6,7

<sup>1</sup> Aus Permutit-Hdb. [II].

Tabelle 2. (Fortsetzung.)

	Gramm- äqui- valent	1° d =mg/l		Gramm- äqui- valent	1° d =mg/l
III. Verbindungs-Äquivalente.					
<b>Kalzium-</b>			<b>Natriumnitrat</b>	$\text{NaNO}_3$	85 30,4
karbonat $\text{CaCO}_3$	50	17,9	silikat $\text{Na}_2\text{SiO}_3$		61 21,8
bikarbonat $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	81	29	phosphat $\text{Na}_3\text{PO}_4$		54,7 19,5
hydroxyd $\text{Ca}(\text{OH})_2$	37	13,2	sulfit $\text{Na}_2\text{SO}_3$		63 22,5
sulfat $\text{CaSO}_4$	68	24,3	phosphat $\text{Na}_3\text{PO}_4$		
chlorid $\text{CaCl}_2$	55,5	19,9	· 12 $\text{H}_2\text{O}$	126,5	45,2
nitrat $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	82	29,3	aluminat $\text{Na}_3\text{AlO}_3$		48 17,1
<b>Magnesium-</b>			Eisensulfat $\text{FeSO}_4$		75,8 27
karbonat $\text{MgCO}_3$	42	15	chlorid $\text{FeCl}_3$		54 19,3
bikarbonat $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$	73	26,1	hydroxyd $\text{Fe}(\text{OH})_3$		35,5 12,7
hydroxyd $\text{Mg}(\text{OH})_2$	29	10,4	Aluminium-		
sulfat $\text{MgSO}_4$	60	21,4	sulfat $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$		
chlorid $\text{MgCl}_2$	47,5	17	· 18 $\text{H}_2\text{O}$	111	39,7
<b>Natrium-</b>			hydroxyd $\text{Al}(\text{OH})_3$		26 9,3
karbonat $\text{Na}_2\text{CO}_3$	53	18,9	Kalium-		
bikarbonat $\text{NaHCO}_3$	84	30	permanganat $\text{KMnO}_4$		31,6 11,3
hydroxyd $\text{NaOH}$	40	14,3	Phosphorsäure $\text{H}_3\text{PO}_4$		32,6 11,6
sulfat $\text{Na}_2\text{SO}_4$	71	25,4	Salzsäure $\text{HCl}$		36,5 13
chlorid $\text{NaCl}$	58,5	20,9	Schwefelsäure $\text{H}_2\text{SO}_4$		49 17,5

Tabelle 3. Umrechnung von °Bé<sup>1</sup> in spezifisches Gewicht.

° Bé	Spez. Gew.						
0	1,000	1,4	1,010	2,7	1,020	5,0	1,037
0,1	1	1,5	11	2,9	21	6	45
0,3	2	1,7	12	3,0	22	7	52
0,4	3	1,8	13	3,1	23	8	60
0,6	4	2,0	14	3,3	24	9	67
0,7	5	2,1	15	3,4	25	10	75
0,9	6	2,2	16	3,5	26	15	116
1,0	7	2,4	17	3,7	27	20	162
1,1	8	2,5	18	3,8	28	25	220
1,3	9	2,6	19	4,0	29	30	263

Tabelle 4a. Über die Wasserlöslichkeit einiger chemischer Verbindungen. (Bei Zimmertemperatur.)

	mg in 1 l		mg in 1 l
Arsentrisulfid ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) . . . . .	0,5	Kalziumsulfat ( $\text{CaSO}_4$ ) . . . . .	2023
Bleichlorid ( $\text{PbCl}_2$ ) . . . . .	9340	Kupfersulfid ( $\text{CuS}$ ) . . . . .	0,33
Bleihydroxyd ( $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ) . . . . .	17	Magnesiumhydroxyd ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) . . . . .	9
Bleisulfat ( $\text{PbSO}_4$ ) . . . . .	42	Magnesiumkarbonat ( $\text{MgCO}_3$ ) . . . . .	94,4
Bleisulfid ( $\text{PbS}$ ) . . . . .	0,9	Mangan(II)hydroxyd ( $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ) . . . . .	2
Eisen(II)hydroxyd ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ) . . . . .	7	Mangan(II)sulfid ( $\text{MnS}$ ) . . . . .	6,3
Eisen(II)sulfid ( $\text{FeS}$ ) . . . . .	6,2	Zinkhydroxyd ( $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ) . . . . .	1,3
Kalziumkarbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) . . . . .	15	Zinksulfid ( $\text{ZnS}$ ) . . . . .	6,9

<sup>1</sup> Bei 15° C. Möglichst werden für die in Betracht kommende Flüssigkeit justierte Spindeln verwendet.

Tabelle 4b. Kalkwassersättigung.

Temp. °C	10	15	20	25	30	40	50	70	95
CaO . g/l	1,35	1,32	1,29	1,25	1,2	1,08	0,96	0,75	0,58

Tabelle 4c. Chemikalien für Wasserreinigung. Löslichkeit in Prozent (= g wasserfreie Substanz in 100 g Lösung) und spezifisches Gewicht verschiedener Konzentrationen<sup>1</sup>.

	Löslichkeit bei		Spezifisches Gewicht bei einer Konzentration von %								
	°C	%	3	5	8	10	12	14	16	18	20
Natriumkarbonat (Soda) Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .	20	17,8	1,029	050	082	103	124	146	168	190	212
	80	31,4									
Ätznatron NaOH	18	51,7	1,033	056	089	111	133	156	178	200	222
	80	75,8									
Trinatriumphosphat Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> · 12 H <sub>2</sub> O . . . .	15	9,5	1,030	052	096	108	—	—	—	—	—
Aluminiumsulfat Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 18 H <sub>2</sub> O	20	26,6	1,029	072	083	105	129	152	176	201	226
	80	42,2									
Eisenchlorid FeCl <sub>3</sub>	20	48,0	1,023	041	068	086	103	122	141	160	180
	80	84,0									
Natriumsulfit Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> · 7 H <sub>2</sub> O .	20	20,7	1,021	046	076	095	115	135	155	175	—
	80	22,6									
Kaliumpermanganat KMnO <sub>4</sub> .	20	6,0	1,020	034	6%: 1,041	—	—	—	—	—	—
	65	20,0									
Kalkmilch . . .	—	—	1,025	1,039	1,064	1,082	1,097	1,115	1,133	1,154	1,172

Tabelle 5a. Härtegrade (vgl. S. 152).

1 deutscher Härtegrad	10 mg CaO in 1 Liter Wasser,
1 französischer „	10 „ CaCO <sub>3</sub> „ 1 „ „
1 amerikanischer „ (USA.)	1 „ CaCO <sub>3</sub> „ 1 „ „
1 englischer „	10 „ CaCO <sub>3</sub> „ 0,7 „ „
1 deutscher „	= 1,25 englische Härtegrade
	= 1,79 französische „
0,8 deutsche Härtegrade	= 1,00 englische „
	= 1,43 französische „
0,8 „ „	= 14,3 p.p.m. <sup>2</sup> CaCO <sub>3</sub> (USA.)
0,56 „ „	= 0,7 englische Härtegrade
	= 1,00 französische „
0,056 „ „	= 1 p.p.m. <sup>2</sup> CaCO <sub>3</sub> (USA.)

<sup>1</sup> Aus Permutit-Hdb. [II].<sup>2</sup> parts per million = mg/l.

Tabelle 5b. Härtestufen.

Gesamthärtegrad (deutsche Grade) des Wassers	Benennung des Wassers	Gesamthärtegrad (deutsche Grade) des Wassers	Benennung des Wassers
0—4	sehr weich	12—18	etwas hart
4—8	weich	18—30	hart
8—12	mittelhart	über 30	sehr hart

Tabelle 6. Luftsauerstoff-Sättigungswerte des Wassers<sup>1</sup> in mg/l O<sub>2</sub> nach Fox, entnommen aus *Werescagin* [III, 2], umgerechnet auf den wahren Partialdruck von 20,94 (statt 20,90 nach Fox) und auf feuchte Luft bezogen, die Zehntelgrade interpoliert von *Czensny*.

t°	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
-2	15,47	15,43	15,38	15,34	15,30	15,25	15,21	15,17	15,13	15,08
-1	15,04	15,00	14,96	14,92	14,88	14,84	14,80	14,76	14,72	14,68
0	14,64	14,60	14,56	14,52	14,48	14,44	14,40	14,36	14,32	14,28
1	14,24	14,20	14,16	14,12	14,08	14,04	14,01	13,97	13,93	13,89
2	13,85	13,81	13,78	13,74	13,71	13,67	13,63	13,60	13,56	13,53
3	13,49	13,45	13,42	13,38	13,35	13,31	13,28	13,24	13,21	13,17
4	13,14	13,11	13,07	13,04	13,01	12,97	12,94	12,91	12,88	12,84
5	12,81	12,78	12,74	12,71	12,68	12,64	12,61	12,58	12,55	12,51
6	12,48	12,45	12,42	12,39	12,36	12,33	12,30	12,27	12,24	12,21
7	12,18	12,15	12,12	12,09	12,06	12,03	12,01	11,98	11,95	11,92
8	11,89	11,86	11,84	11,81	11,78	11,75	11,73	11,70	11,67	11,65
9	11,62	11,59	11,57	11,54	11,51	11,48	11,46	11,43	11,40	11,38
10	11,35	11,32	11,30	11,27	11,25	11,22	11,20	11,17	11,15	11,12
11	11,10	11,08	11,05	11,03	11,00	10,98	10,96	10,93	10,91	10,88
12	10,86	10,84	10,81	10,79	10,76	10,74	10,72	10,69	10,67	10,64
13	10,62	10,60	10,57	10,55	10,53	10,50	10,48	10,46	10,44	10,41
14	10,39	10,37	10,35	10,33	10,31	10,28	10,26	10,24	10,22	10,20
15	10,18	10,16	10,14	10,12	10,10	10,07	10,05	10,03	10,01	9,99
16	9,97	9,95	9,93	9,91	9,89	9,86	9,84	9,82	9,80	9,78
17	9,76	9,74	9,72	9,70	9,68	9,66	9,64	9,62	9,60	9,58
18	9,56	9,54	9,52	9,50	9,48	9,46	9,45	9,43	9,41	9,39
19	9,37	9,35	9,33	9,32	9,30	9,28	9,26	9,24	9,23	9,21
20	9,19	9,17	9,16	9,14	9,12	9,10	9,09	9,07	9,05	9,04
21	9,02	9,00	8,99	8,97	8,95	8,93	8,92	8,90	8,88	8,87
22	8,85	8,83	8,82	8,80	8,78	8,76	8,75	8,73	8,71	8,70
23	8,68	8,66	8,65	8,63	8,62	8,60	8,58	8,57	8,55	8,54
24	8,52	8,50	8,49	8,47	8,46	8,44	8,43	8,41	8,40	8,38
25	8,37	8,35	8,34	8,32	8,31	8,29	8,28	8,26	8,25	8,23
26	8,22	8,21	8,19	8,18	8,16	8,15	8,14	8,12	8,11	8,09
27	8,08	8,07	8,05	8,04	8,02	8,01	8,00	7,98	7,97	7,95
28	7,94	7,93	7,91	7,90	7,88	7,87	7,86	7,84	7,83	7,81
29	7,80	7,79	7,77	7,76	7,75	7,73	7,72	7,71	7,70	7,68
30	7,67									

<sup>1</sup> Die Daten für die ganzen Grade -2° und -1° wurden der Tabelle von *Minder* [Ic] entnommen und durch Multiplizieren mit 0,7014 auf mg umgerechnet.

Tabelle 7. Berechnung der Karbonathärte, der gebundenen und der zugehörigen Kohlensäure (vgl. S. 100, 101, 57 und 59).

Alkalität mval	Karbonat- härte d°	Kohlensäure		Alkalität mval	Karbonat- härte d°	Kohlensäure	
		gebunden mg/l	zugehörig mg/l			gebunden mg/l	zugehörig mg/l
0,05	0,14	1,1	—	4,5	12,60	99,0	24,0
0,1	0,28	2,2	—	4,6	12,88	101,2	26,0
0,2	0,56	4,4	—	4,7	13,16	103,4	28,0
0,3	0,84	6,6	—	4,8	13,44	105,6	30,0
0,4	1,12	8,8	—	4,9	13,72	107,8	32,2
0,5	1,40	11,0	0,1	5,0	14,00	110,0	34,5
0,6	1,68	13,2	0,2	5,1	14,28	112,2	37,0
0,7	1,96	15,4	0,3	5,2	14,56	114,4	39,6
0,8	2,24	17,6	0,4	5,3	14,84	116,6	42,3
0,9	2,52	19,8	0,5	5,4	15,12	118,8	45,0
1,0	2,80	22,0	0,6	5,5	15,40	121,0	48,0
1,1	3,08	24,2	0,7	5,6	15,68	123,2	51,0
1,2	3,36	26,4	0,8	5,7	15,96	125,4	54,0
1,3	3,64	28,6	0,9	5,8	16,24	127,6	57,3
1,4	3,92	30,8	1,0	5,9	16,52	129,8	60,5
1,5	4,20	33,0	1,2	6,0	16,80	132,0	63,8
1,6	4,48	35,2	1,4	6,1	17,08	134,2	67,2
1,7	4,76	37,4	1,6	6,2	17,36	136,4	70,7
1,8	5,04	39,6	1,8	6,3	17,64	138,6	74,3
1,9	5,32	41,8	2,0	6,4	17,92	140,8	78,0
2,0	5,60	44,0	2,2	6,5	18,20	143,0	81,7
2,1	5,88	46,2	2,5	6,6	18,48	145,2	85,5
2,2	6,16	48,4	2,8	6,7	18,76	147,4	89,4
2,3	6,44	50,6	3,1	6,8	19,04	149,6	93,3
2,4	6,72	52,8	3,5	6,9	19,32	151,8	97,2
2,5	7,00	55,0	3,9	7,0	19,60	154,0	101,0
2,6	7,28	57,2	4,3	7,1	19,88	156,2	105,0
2,7	7,56	59,4	4,7	7,2	20,16	158,4	109,3
2,8	7,84	61,6	5,2	7,3	20,44	160,6	113,5
2,9	8,12	63,8	5,7	7,4	20,72	162,8	117,8
3,0	8,40	66,0	6,3	7,5	21,00	165,0	122,2
3,1	8,68	68,2	6,9	7,6	21,28	167,2	126,7
3,2	8,96	70,4	7,6	7,7	21,56	169,4	131,2
3,3	9,24	72,6	8,4	7,8	21,84	171,6	135,8
3,4	9,52	74,8	9,2	7,9	22,12	173,8	140,5
3,5	9,80	77,0	10,1	8,0	22,40	176,0	145,0
3,6	10,08	79,2	11,1	8,1	22,68	178,2	150,0
3,7	10,36	81,4	12,2	8,2	22,96	180,4	155,0
3,8	10,64	83,6	13,4	8,3	23,24	182,6	160,0
3,9	10,92	85,8	14,7	8,4	23,52	184,8	165,0
4,0	11,20	88,0	16,0	8,5	23,80	187,0	170,0
4,1	11,48	90,2	17,4	8,6	24,08	189,2	175,0
4,2	11,76	92,4	18,9	8,7	24,36	191,4	180,0
4,3	12,04	94,6	20,5	8,8	24,64	193,6	185,0
4,4	12,32	96,8	22,2	8,9	24,92	195,8	190,0

Tabelle 8. Berechnung der aggressiven Kohlensäure nach *Lehmann* und *Reuss*.

s	G	s	G	s	G	s	G	s	G	s	G
1	1	38	36,8	75	67,3	112	92,8	149	112,5	186	130,2
2	2	39	37,7	76	68,0	113	99,2	150	113,2	187	130,6
3	3	40	38,6	77	68,8	114	93,4	151	113,7	188	131,0
4	4	41	39,5	78	69,5	115	94,0	152	114,2	189	131,4
5	5	42	40,3	79	70,3	116	94,6	153	114,7	190	131,9
6	6	43	41,2	80	71,0	117	95,1	154	115,3	191	132,3
7	7	44	42,1	81	71,7	118	95,8	155	115,8	192	132,7
8	8	45	43,0	82	72,4	119	96,3	156	116,3	193	133,2
9	9	46	43,9	83	73,1	120	97,0	157	116,6	194	133,7
10	10	47	44,7	84	73,8	121	97,6	158	117,3	195	134,0
11	11	48	45,6	85	74,5	122	98,1	159	117,6	196	134,4
12	12	49	46,5	86	75,2	123	98,6	160	118,1	197	134,8
13	13	50	47,3	87	75,9	124	99,2	161	118,6	198	135,2
14	13,9	51	48,2	88	76,6	125	99,8	162	119,1	199	135,7
15	14,9	52	49,0	89	77,3	126	100,4	163	119,6	200	136,0
16	15,9	53	49,9	90	78,0	127	100,9	164	120,1	210	141,6
17	16,9	54	50,7	91	78,7	128	101,5	165	120,6	220	145,6
18	17,8	55	51,6	92	79,3	129	102,1	166	121,0	230	149,8
19	18,8	56	52,4	93	80,0	130	102,6	167	121,5	240	153,8
20	19,8	57	53,2	94	80,8	131	103,2	168	122,0	250	157,5
21	20,8	58	54,0	95	81,4	132	103,7	169	122,5	260	161,2
22	21,7	59	54,8	96	82,1	133	104,3	170	123,0	270	164,9
23	22,7	60	55,7	97	82,7	134	104,8	171	123,4	280	168,5
24	23,7	61	56,5	98	83,3	135	105,4	172	123,9	290	171,9
25	24,6	62	57,2	99	84,0	136	105,9	173	124,3	300	175,3
26	25,6	63	58,1	100	84,6	137	106,5	174	124,7	310	178,8
27	26,5	64	58,8	101	85,3	138	106,9	175	125,2	320	182,1
28	27,5	65	59,6	102	85,9	139	107,5	176	125,7	330	185,0
29	28,4	66	60,4	103	86,5	140	108,1	177	126,2	340	188,3
30	29,4	67	61,2	104	87,2	141	108,6	178	126,6	350	191,3
31	30,3	68	62,0	105	87,6	142	109,1	179	127,0	360	194,2
32	31,2	69	62,8	106	88,4	143	109,6	180	127,5	370	197,3
33	32,2	70	63,5	107	89,1	144	110,2	181	127,9	380	199,9
34	33,1	71	64,3	108	89,7	145	110,7	182	128,4	390	202,8
35	34,0	72	65,0	109	90,4	146	111,2	183	128,8	400	205,7
36	34,9	73	65,8	110	90,9	147	111,7	184	129,2		
37	35,9	74	66,5	111	91,6	148	112,2	185	129,7		

Tabelle 9. Gleichgewichtswässer<sup>1</sup> (s. S. 214).

K.H.	CO <sub>2</sub>	p <sub>H</sub> -Wert	K.H.	CO <sub>2</sub>	p <sub>H</sub> -Wert	K.H.	CO <sub>2</sub>	p <sub>H</sub> -Wert
0,65	0,0	—	3,5	0,84	8,33	5,10	1,83	8,17
1,91	0,25	8,59	3,82	0,99	8,30	5,40	2,10	8,12
2,23	0,34	8,53	4,15	1,19	8,27	5,73	2,39	8,09
2,55	0,44	8,48	4,46	1,37	8,22	6,05	2,72	8,06
3,18	0,69	8,38	4,80	1,61	8,19	6,37	3,06	8,03

<sup>1</sup> Im Kalziumkarbonat-Kohlensäure-Gleichgewicht stehende Wässer (aus *Klut*, 7. Aufl.). K.H. = Karbonathärte (d°). CO<sub>2</sub> = freie zugehörige (mg/l).

Tabelle 9. (Fortsetzung.)

K.H.	CO <sub>2</sub>	p <sub>H</sub> -Wert	K.-H.	CO <sub>2</sub>	p <sub>H</sub> -Wert	K.H.	CO <sub>2</sub>	p <sub>H</sub> -Wert
6,75	3,54	7,99	13,1	27,95	7,38	19,4	97,97	7,01
7,00	3,86	7,97	13,4	30,02	7,36	20,1	108,15	6,98
7,30	4,32	7,94	13,7	32,53	7,34	20,4	112,58	6,97
7,65	4,85	7,91	14,0	35,04	7,32	20,7	117,58	6,96
8,00	5,52	7,87	14,3	37,68	7,29	21,0	122,58	6,95
8,28	6,05	7,85	14,65	40,75	7,27	21,3	127,36	6,94
8,60	6,81	7,81	15,00	44,11	7,25	21,65	132,94	6,93
8,91	7,55	7,79	15,3	46,98	7,23	22,0	138,68	6,91
9,25	8,54	7,75	15,6	50,18	7,21	22,3	143,66	6,90
9,55	9,42	7,72	15,92	53,60	7,19	22,6	149,04	6,89
9,9	10,63	7,68	16,25	57,30	7,17	22,9	154,48	6,88
10,2	11,67	7,66	16,56	60,76	7,15	23,25	160,00	6,88
10,6	13,48	7,62	16,9	64,80	7,13	23,6	166,52	6,87
10,82	14,45	7,59	17,2	68,36	7,11	23,9	171,12	6,86
11,2	16,32	7,55	17,5	72,06	7,1	24,2	176,72	6,85
11,46	17,60	7,53	17,85	76,38	7,08	24,5	181,92	6,84
11,8	19,52	7,50	18,20	80,94	7,07	24,85	188,00	6,83
12,1	21,22	7,47	18,5	84,85	7,05	25,2	194,20	6,83
12,4	23,22	7,44	18,8	89,28	7,04	25,5	199,50	6,82
12,72	25,34	7,41	19,1	93,70	7,02			

Tabelle 10. Berechnung des p<sub>H</sub>-Wertes nach *Olszewski*<sup>1</sup> und *O. Mayer*<sup>2</sup>.

x	p <sub>H</sub>	x	p <sub>H</sub>	x	p <sub>H</sub>	x	p <sub>H</sub>	x	p <sub>H</sub>	x	p <sub>H</sub>
1	8,20	32	7,02	72	6,66	160	6,32	360	5,97	620	5,73
2	8,05	34	6,99	74	6,65	170	6,29	370	5,95	640	5,72
3	7,90	36	6,97	76	6,64	180	6,27	380	5,94	660	5,70
4	7,80	38	6,94	78	6,63	190	6,24	390	5,93	680	5,69
5	7,75	40	6,92	80	6,62	200	6,22	400	5,92	700	5,68
6	7,70	42	6,90	82	6,61	210	6,20	410	5,91	720	5,66
7	7,65	44	6,88	84	6,60	220	6,18	420	5,90	740	5,65
8	7,60	46	6,86	86	6,59	230	6,16	430	5,89	760	5,64
9	7,56	48	6,84	88	6,58	240	6,14	440	5,88	780	5,63
10	7,52	50	6,82	90	6,57	250	6,12	450	5,87	800	5,62
12	7,44	52	6,81	92	6,56	260	6,11	460	5,86	820	5,61
14	7,38	54	6,79	94	6,55	270	6,09	470	5,85	840	5,60
16	7,32	56	6,77	96	6,54	280	6,08	480	5,84	860	5,59
18	7,27	58	6,76	98	6,53	290	6,06	490	5,83	880	5,58
20	7,22	60	6,74	100	6,52	300	6,05	500	5,82	900	5,57
22	7,18	62	6,73	110	6,48	310	6,03	520	5,81	920	5,56
24	7,14	64	6,72	120	6,44	320	6,02	540	5,79	940	5,55
26	7,11	66	6,70	130	6,41	330	6,00	560	5,77	960	5,54
28	7,08	68	6,69	140	6,38	340	5,99	580	5,76	980	5,53
30	7,05	70	6,68	150	6,35	350	5,98	500	5,74	1000	5,52

<sup>1</sup> *Ohmüller-Spitta* [II].<sup>2</sup> Gas- und Wasserfach 76, 251 (1933).

Tabelle 11.  $p_H$ -Indikatoren.

Handelsname	Konzentration %	Farbumschlag	$p_H$ -Intervall
a) Kresolrot (saurer Intervall) . . .	0,04	rot-gelb	0,2— 1,8
b) Thymolblau (saurer Intervall) . .	0,04	rot-gelb	1,2— 2,8
c) Bromphenolblau . . . . .	0,04	gelb-blau	3,0— 4,6
d) Methylrot . . . . .	0,02	rot-gelb	4,4— 6,0
e) Bromkresolpurpur . . . . .	0,04	gelb-purpur	5,2— 6,8
f) Bromthymolblau . . . . .	0,04	gelb-blau	6,0— 7,6
g) Phenolrot . . . . .	0,02	gelb-rot	6,8— 8,4
h) Kresolrot . . . . .	0,02	gelb-rot	7,2— 8,8
i) Thymolblau . . . . .	0,04	gelb-blau	8,0— 9,6
k) Thymolphthalein . . . . .	0,04	farblos-blau	9,3—10,5
l) Alizarinrot RS . . . . .	0,04	hellgelb-braungelb	10,0—12,1
m) Tropaeolin O <sup>1</sup> . . . . .	0,1	gelb-rotbraun	11,1—12,7

Es werden alkoholische Lösungen bei k) mit 50proz. Alkohol bereitet und so viel  $\frac{1}{10}$ -n-Natronlauge zugesetzt, bis ein Umschlag in die Zwischenfarbe erfolgt, z. B. bei e) grün und bei i) ganz schwach bläulich. Bei l) und m) werden wäßrige Lösungen angefertigt.

Tabelle 12. Fluoreszenzindikatoren nach *Déribéré*.

Name des Indikators	Bereich des Fluoreszenzumschlages $p_H$ (ungefähr)
$\alpha$ -Naphthylamin-4-sulfosäure (Na-Salz) 1. Umschlag	nicht fluoreszierend 3—4 blau
Dichlorfluorescin	bläulich 4—6,6 kräftig grün
Acridin	kräftig grün 4,8—5 violettblau
1-Naphthol-4-sulfosäure (Na-Salz)	nicht fluoreszierend 6—6,5 kräftig blau
Umbelliferon	blaß indigo 6,6 kräftig blau
$\beta$ -Methyl-Umbelliferon	blaß indigo 7,0 kräftig blau
Naphthol AS (Na-Salz)	nicht fluoreszierend 8—10 grüngelb
$\alpha$ -Naphthylamin-4-sulfosäure (Na-Salz) 2. Umschlag	blau 9—11 grüngelb

Tabelle 13. Pufferungsgemische für bestimmte  $p_H$ -Werte.a) für  $p_H = 1-2,1$ 

$p_H$	$\frac{1}{10}$ -n-Salzsäure R. 1b cm <sup>3</sup>	$\frac{1}{10}$ molare Zitronensäure R. 46 cm <sup>3</sup>	$p_H$	$\frac{1}{10}$ -n-Salzsäure R. 1b cm <sup>3</sup>	$\frac{1}{10}$ molare Zitronensäure R. 46 cm <sup>3</sup>
1,0	20,00	0	1,9	5,00	15,00
1,2	17,50	2,50	2,1	0	20,00
1,4	13,33	6,67			

Tabelle 13. (Fortsetzung.)  
 b) für  $p_H = 2,2-8,0$  nach *McIlwaine*.

$p_H$	$\frac{1}{10}$ m Natrium- hydrogenphos- phat <i>R. 47</i> cm <sup>3</sup>	$\frac{1}{10}$ m Zitronen- säure <i>R. 46</i> cm <sup>3</sup>	$p_H$	$\frac{1}{10}$ m Natrium- hydrogenphos- phat <i>R. 47</i> cm <sup>3</sup>	$\frac{1}{10}$ m Zitronen- säure <i>R. 46</i> cm <sup>3</sup>
2,2	0,40	19,60	5,4	11,15	8,85
2,4	1,24	18,76	5,6	11,60	8,40
2,6	2,18	17,82	5,8	12,09	7,91
2,8	3,17	16,83	6,0	12,63	7,37
3,0	4,11	15,89	6,2	13,22	6,78
3,2	4,94	15,06	6,4	13,85	6,15
3,4	5,70	14,30	6,5	14,20	5,80
3,6	6,44	13,56	6,6	14,55	5,45
3,8	7,10	12,90	6,8	15,45	4,55
4,0	7,71	12,29	7,0	16,47	3,53
4,2	8,28	11,72	7,2	17,39	2,61
4,4	8,82	11,18	7,4	18,17	1,83
4,6	9,35	10,65	7,6	18,73	1,27
4,8	8,86	10,14	7,8	19,15	0,85
5,0	10,30	9,70	8,0	19,45	0,55
5,2	10,72	9,28			

c) für  $p_H = 8,0-13,0$  nach *Sørensen*.

Zusammensetzung der Mischungen		$p_H$ -Wert (abgerundet)
5,5 cm <sup>3</sup> Borat	( <i>R. 48</i> ) + 4,5 cm <sup>3</sup> $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure ( <i>R. 1b</i> )	7,94
5,75 „ „	„ + 4,25 „ „ „	8,14
6,0 „ „	„ + 4,0 „ „ „	8,29
6,5 „ „	„ + 3,5 „ „ „	8,51
7,0 „ „	„ + 3,0 „ „ „	8,68
7,5 „ „	„ + 2,5 „ „ „	8,80
8,0 „ „	„ + 2,0 „ „ „	8,91
8,5 „ „	„ + 1,5 „ „ „	9,01
9,0 „ „	„ + 1,0 „ „ „	9,09
9,5 „ „	„ + 0,5 „ „ „	9,17
9,0 „ „	„ + 1,0 „ $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge ( <i>R. 9b</i> )	9,36
8,0 „ „	„ + 2,0 „ „ „	9,50
7,0 „ „	„ + 3,0 „ „ „	9,68
6,0 „ „	„ + 4,0 „ „ „	9,97
6,0 „ Glykokoll ( <i>R. 49</i> )	+ 4,0 „ „ „	10,14
5,5 „ „	„ + 4,5 „ „ „	10,48
5,1 „ „	„ + 4,9 „ „ „	11,07
5,0 „ „	„ + 5,0 „ „ „	11,30
4,9 „ „	„ + 5,1 „ „ „	11,56
4,5 „ „	„ + 5,5 „ „ „	12,09
4,0 „ „	„ + 6,0 „ „ „	12,40
3,0 „ „	„ + 7,0 „ „ „	12,67
2,0 „ „	„ + 8,0 „ „ „	12,86
1,0 „ „	„ + 9,0 „ „ „	12,97
$\frac{1}{10}$ n-Natronlauge <i>R. 9b</i>		13,07

Tabelle 14.  $p_{\text{H}}$ -Werte<sup>1</sup> für  $1/10$ n-Lösungen bei 20°.

Sauer:		$p_{\text{H}}$	Basisch:		$p_{\text{H}}$
Salzsäure . . . . .		1,0	Natriumbikarbonat . . . . .		8,4
Schwefelsäure . . . . .		1,2	Borax . . . . .		9,2
Phosphorsäure . . . . .		1,5	Ammoniak . . . . .		11,3
Essigsäure . . . . .		2,9	Natriumkarbonat . . . . .		11,6
Alaun . . . . .		3,2	Trinatriumphosphat . . . . .		12,0
Kohlensäure . . . . .		3,8	Natriummetasilikat . . . . .		12,2
Borsäure . . . . .		5,2	Natriumhydroxyd . . . . .		13,0

Tabelle 15<sup>2</sup>. Spannungsreihe. (Vgl. S. 232.)

Metall	Normal-potential	Verbindungswärme mit		Metall	Normal-potential	Verbindungswärme mit	
		Sauerstoff	Schwefel			Sauerstoff	Schwefel
Au	+1,5	-13,0	—	Cd	-0,40	66,3	84,4
Pt	+0,86	17,9	—	Fe	-0,43	65,9	24,0
Ag	+0,80	7,0	3,0	Cr	-0,60	89,0	—
Hg	+0,80	21,5	10,6	Zn	-0,76	84,8	43,0
Cu	+0,34	43,8	21,7	Mn	-1,00	90,0	45,6
Sb	+0,10	55,6	11,5	Al	-1,28	128,6	42,0
H	±0,00	—	—	Mg	-1,55	145,5	79,4
Sn	-0,10	70,6	—	Ca	-1,90	145,0	104,3
Pb	-0,12	50,8	20,3	Na	-2,71	100,9	89,3
Ni	-0,22	61,5	19,5	K	-2,92	98,2	103,5
Co	-0,29	64,5	21,9				

Tabelle 16. Vergleichslösungen zur Bestimmung des freien Chlors mit o-Tolidin (vgl. S. 91).

Aktives Chlor mg/l	Kupfer(II)sulfat-lösung R. 129 cm <sup>3</sup>	Kaliumdichromat-lösung R. 128 cm <sup>3</sup>	Aktives Chlor mg/l	Kupfer(II)sulfat-lösung R. 129 cm <sup>3</sup>	Kaliumdichromat-lösung R. 128 cm <sup>3</sup>
0,01	0,0	0,8	0,08	1,5	8,7
0,02	0,0	2,1	0,09	1,7	9,0
0,03	0,0	3,2	0,10	1,8	10,0
0,04	0,0	4,3	0,20	1,9	20,0
0,05	0,4	5,5	0,30	1,9	30,0
0,06	0,8	6,6	0,40	2,0	38,0
0,07	1,2	7,5	0,50	2,0	45,0

Die angegebenen Kubikzentimeter R. 128 und 129 sind zu mischen und mit destilliertem Wasser auf 100 cm<sup>3</sup> aufzufüllen.

Die Vergleichslösungen schmilzt man zweckmäßig in Ampullen zu.

<sup>1</sup> Abgerundet auf 1 Dezimale.

<sup>2</sup> Entnommen aus *Bauer, Kröhnke u. Masing* [II] Bd. III.

Tabelle 17. Temperaturkoeffizienten für Leitfähigkeitsbestimmungen (vgl. S. 43).

° C	,0	,1	,2	,3	,4	,5	,6	,7	,8	,9
15	1,074	1,071	1,068	1,066	1,063	1,061	1,058	1,055	1,053	1,050
16	1,048	1,045	1,043	1,040	1,038	1,036	1,033	1,031	1,028	1,026
17	1,024	1,021	1,019	1,016	1,014	1,012	1,009	1,007	1,004	1,002
18	1,000	0,998	0,996	0,993	0,991	0,989	0,987	0,985	0,982	0,980
19	0,978	0,976	0,974	0,971	0,969	0,967	0,965	0,963	0,960	0,958
20	0,956	0,954	0,952	0,950	0,948	0,946	0,944	0,942	0,940	0,938
21	0,936	0,934	0,932	0,930	0,928	0,926	0,924	0,922	0,920	0,918
22	0,916	0,914	0,912	0,910	0,908	0,906	0,904	0,902	0,900	0,899
23	0,897	0,895	0,893	0,892	0,890	0,888	0,886	0,885	0,883	0,881
24	0,879	0,877	0,876	0,874	0,872	0,870	0,868	0,867	0,865	0,863

Tabelle 18. Vergleichslösungen zur Bestimmung des  $p_H$ -Wertes für Universalindikator Merck mit Phenolphthaleinzusatz<sup>1</sup>.

$p_H$	Kobalt(II)-chlorid R. 89	Eisen(III)-chlorid R. 90	Kupfer(II)-chlorid R. 91	Kalichromalun R. 92	Pyridin R. 93	destill. Wasser
4,5	15,0	0,1	—	—	—	9,9
5,0	9,5	2,5	—	—	—	13,0
5,5	5,5	8,5	—	—	—	11,0
6,0	2,2	7,0	1,6	—	—	14,2
6,5	1,65	8,0	3,35	—	—	12,0
7,0	1,5	7,5	5,5	0,4	—	10,1
7,5	2,0	3,5	10,3	0,6	—	8,6
8,0	2,2	2,0	9,5	1,5	—	9,8
8,5	2,0	1,0	7,5	2,4	—	12,1
9,0	2,1	—	0,35	—	10,0	12,55

Tabelle 19. Faktoren zur Maßanalyse (vgl. R.-Verzeichnis S. 233).

Abzuwägende Gramme für 1 Lit. Normallösung (val/l)		Abzuwägende Gramme für 1 Lit. Normallösung (val/l)	
Arsenige Säure $As_2O_3$	49,48	Natriumkarbonat $Na_2CO_3$	52,997
Bariumchlorid	122,155	Natriumkarbonat $Na_2CO_3 + 10 H_2O$	143,075
$BaCl_2 + 2 H_2O$		Natriumchlorid $NaCl$	58,454
Chlorwasserstoff $HCl$	36,465	Natriumthiosulfat $Na_2S_2O_3 + 5 H_2O$	248,19
Jod J	126,93	Oxalsäure $(COOH)_2 + 2 H_2O$	63,023
Kaliumbichromat $K_2CrO_7$	49,038	Schwefelsäure $H_2SO_4$	49,04
Kaliumpermanganat $KMnO_4$	31,607	Silbernitrat $AgNO_3$	169,88
Natriumhydroxyd $NaOH$	40,005		

<sup>1</sup> nach Czerny [I b].<sup>2</sup> Für  $1/10$ n-Lösung werden 4,948 g in  $15\text{ cm}^3$   $1/1$ n-Natronlauge R. 9a unter Kochen (Ersatz d. verdampf. Wassers) gelöst, in 1-l-Kolben gespült, nach Zu-

Schrifttum<sup>1</sup>.

(Beschränkte Auswahl.)

Auf folgende Schrifttumsübersichten wird verwiesen:

1. *Husmann u. Thiel*: Fortschrittsberichte über Wasserversorgung und Abwasserreinigung. J.W. 14, 50 (1940); 15, 7 (1942); 16, 7 (1944); 2. *Richter, Helmut*: Fortschrittsbericht über Kesselspeisewasserpflge. J.W. 15, 100 (1942). 3. *Schulze u. Thumm*: Wasserhygiene bei der Wehrmacht in Krieg und Frieden. Kl.M. 16, 309 (1940). 4. *Schulze-Forster*: Biochemischer Sauerstoffbedarf. Kl.M. 14, 227 (1938). 5. *Schulze u. Thumm*: Das wesentlichste Schrifttum (in Buchform) aus dem Gebiete der Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung unter Berücksichtigung auch der älteren Bücher. Kl.M. 15, 130 (1939). 6. *Schmidt, R.*: Entfernung der Härte (Kesselspeisewasser). Kl.M. 12, 79 (1936).

## I. Einzelveröffentlichungen in Zeitschriften und Sammelwerken.

A.Ch.	= Analytische Chemie.	K.M.	= Korrosion und Metallschutz.
A.Hyg.	= Archiv für Hygiene.	Kl.M.	= Kleine Mitteilungen des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene.
A.W.	= Archiv für Wasserwirtschaft.	St.	= Städtereinigung.
Ch.	= Die Chemie (früher: Angewandte Chemie).	T.G.	= Technisches Gemeindeblatt.
Ch.T.	= Die chemische Technik	W sowie w	= Wasser.
(Ch.F.)	(früher: Die chemische Fabrik).	W.Abw.	= Wasser und Abwasser.
Ch.Zg	= Chemikerzeitung.	Z.B.	= Zentralblatt für Bakteriologie.
D.W.	= Deutsche Wasserwirtschaft.	Z.F.	= Zeitschrift für Fischerei.
F.Zg	= Fischereizeitung.	Z.Hyg.	= Zeitschrift für Hygiene und Infektionskrankh.
G.I.	= Gesundheits-Ingenieur.	Z.L.	= Zeitschrift für Lebensmittelchemie.
G.WF.	= Gas- und Wasserfach.	Z.V.d.I.	= Zeitschrift Verein deutscher Ingenieure.
H.L.	= Handbuch der Lebensmittelchemie.		
J.W.	= Jahrbuch vom Wasser.		

*Akano u. Cho*: Biolog. Abbau d. Phenols. Ref. W.Abw. 38, 27 (1940).

*Ammer*: Chem. Kessel- u. Wassersteinbeseitig. J.W. 8/2, 77 (1934).

gabe von 1—2 Tropfen Phenolphthalein R. 44 mit  $\frac{1}{10}$ n-Schwefelsäure (ca. 49 cm<sup>3</sup>) neutralisiert, eine Lösung von 20 g Natriumbikarbonat zu 500 cm<sup>3</sup> zugefügt und auf 1 l aufgefüllt.

<sup>1</sup> Das Schrifttum ist eingeteilt in I Einzelveröffentlichungen, II Bücher und Broschüren, III Anweisungen, Richtlinien und Normen. In I und II ist die alphabetische Anordnung durchgeführt, während in III eine zeitliche Anordnung erfolgte. Im Text sind die Hinweise in eckigen Klammern nach den Unterabteilungen angeführt. — 1. Beispiel: Saprobien-System nach *Kolkwitz* mit Hinweis auf *Kolkwitz*sche Veröffentlichungen [IIa] u. [I d]. Es ist also im Schrifttum unter II *Kolkwitz* aufzusuchen. Das dort von ihm unter a angegebene Buch ist die „Pflanzen-Physiologie“. Bei der zweiten Angabe ist unter I *Kolkwitz* aufzusuchen. Unter d ist dort angegeben „Handbuch der Lebensmittel-Chemie“, Kapitel Biologie des Trinkwassers. — 2. Beispiel: Normativbestimmungen für die Untersuchung der Mineralwässer (III, 37). Unter III findet man bei 37 die Schrifttumsangabe „Fremdenverkehr“, Jahrgang 6, Nr. 46, 1941.

- Arbatsky*: Zeichn. Ermittlg. d. Enthärtgsverhältn. G.WF. 83, 90 u. 116 (1940).
- Auerbach*: Oberfläch.- u. Tiefströme Bodensee. D.W. 34, 193 u. 358 (1935).
- Austen*: a) Beobacht. b. d. Grundw.Anreicherung. G.WF. 82, 606 (1939).
- b) Veränderung. d. Grundw. durch Oberflächenw. J.W. 15, 153 (1942).
- Bärenfänger*: a) Korrosionen im Meerwasser durch Lebewesen. J.W. 8, 44 (1934).
- b) Über die Einleitung von Abwässern in die See. J.W. 8, 44 (1934).
- c) Biol. Faktoren bei Unterwasseranstrichen. Ch. 52, 72 (1939).
- Baese*: Unters. d. W.Leitungen in Grundstück. G.WF. 83, 310 (1940).
- Baier*: a) Sulfatreduz. Bakterien in techn. Anlagen. G.WF. 85, 25 (1942).
- b) Natürl. u. künstl. Grundw. Ch. Z $\alpha$  66, 30 (1943).
- c) Wesen u. Arbeitsweise d. Hydrophysiologie. J.W. 16, 56 (1944).
- Bandt*: a) Giftwir. arsenh. Bestäub. auf Fische. D.ForstZ. 47, Nr. 8 (1932).
- b) Schlammgase z. Fischsterben nach Gewittern? G.I. 55, 383 (1932).
- c) In Fischgew. tödl. Mengen: alkal.  $p_{\text{H}}$ -Wert. Z.F. 34, 359 (1936); gelöst. Eisen. F.Zg 41, 593 (1938).
- Beger, Ha.*: a) Todesfälle b. Ansäuern e. Tiefbrunnens. Kl.M. 9, 312 (1933).
- b) Grenzzahlen f. hyg. Beurteilung d. W. Kl.M. 18, 115 (1942).
- Beger, He.*: a) Biolog. Probeentnahme b. Trinkw. Kl.M. 7, 43 (1931).
- b) Biologie d. Eisenbakterien. G.WF. 80, 43, 50—51, 886—889, 908—911; 81, 35—39, 82—83 (1938).
- c) Biolog. d. London. W. Kl.M. 18, 200 (1942).
- u. L. W. Haase: Ursache einer Eisen- u. Manganstörung in W.Werk. Kl.M. 17, 1, H. 10/12 (1941).
- Behr*: Bedeutung d. geologisch. W.Statistik. G.WF. 81, 886 (1938).
- Bentz*: Entsäuerung weich. Quellw. G.WF. 85, 444 (1942).
- Behge*: D. Teichplankton. Kl.M. 14, 203 (1938); 15, 85 (1939); 16, 258, 356 (1940); 17, 51 (1941).
- Bischoff*: Betriebl. Verhalten zweier Zinkgußlegierungen im Leitungswasser. Masch.-Bau Betr. 21, 297 (1942).
- Blaum*: Frischwasserbereitung a. Frachtschiffen. Rundschr. Deutsch. Techn. 1938, Nr. 31, 4. Ref. W.Abw. 37, 13 (1939).
- Böninger*: Messung v. Irrströmen. G.WF. 79, 5 (1936).
- Börner*: Die Bedeutung des Magnesiabestandteils. K.M. 19, 209 (1943).
- Böttcher*: Einfluß der Notauslässe. G.I. 59, 415 u. 429 (1936).
- Boettcher*: Bekämpfung v. Kleinlebewesen in W. Werk. G.WF. 78, 165 (1935).
- Borgolte*: Cumasinaanlage b. zentral. Wasserversorgung. G.I. 66, 305 (1943).
- Boye*: Über die Aufarbeitung von Beizabw. Ch.Zg. 68, Nr. 5, 83/86 (1944).
- Brischke*:  $p_{\text{H}}$ -Verhältnisse d. Schankbiere. Gambrinus 4, 74 (1943) u. Chem.-techn. Übers. Ch.Zg 67, Nr. 21 (1943).
- Bruns*: a) Offene Binnengewässer zu Badzwecken. D. Gesellschaft f. Volksbäder 10, H. 1 (1932).
- b) J.W. 12, 9 (1937).
- c) Massenerkrankungen durch unsachgemäße Hauseinrichtungen. G.WF. 79, 879 (1936).
- d) Grobsinnl. wahrnehm. Verunreinigungen v. W.Versorgungsanlagen. J.W. 15, 135 (1942).
- u. Tänzler: Kolorim. Bestimmung d. Blei. G.I. 59, 485 (1936).
- v. Bülow*: Arsenbestimmung. A.Ch. 94, 322 (1933).
- Burquin*: Versuch ü. d. elektrolyt. Korrosion. Ref. W.Abw. 38, 19 (1940).
- Butschek*: Eignung d. Hefe aus Sulfitablauge Ch. Zg 69, 230 (1944).
- Cho*: Filtr.-Effekt. d. gelöst. Salze b. Sandfilt. Ref. W.Abw. 38, 185 (1940).
- Christiansen u. Magen*: Wasserwirtschaft, Auswertung d. vegetationskundl. Kartierung. D.W. 35, 86 (1940).
- Coons*: Fortlauf.  $p_{\text{H}}$ -Mess. m. Chinhydronelektrod. Ref. W.Abw. 30, 139 (1932).

- Czensny*: a) Qual. W.Analyse z. Beurteilung fischereilich. Belange. Z.F. **30**, 647 (1932).  
 — b) Stufenkolorimeter f. Wasseruntersuch. J.W. **6**, 155 (1932).  
 — c) Kupferhaltige Abwässer. J.W. **8**, 163 (1934).  
 — d) Nachweis v. Verunreinig. d. Fischw. d. Teer- u. phenolh. Abw. J.W. **3**, 206 (1929); **8**, 108 (1934).  
 — e) Schmelzw.v. Schnee u. Eis. Z.F. **38**, 113 (1940).  
*Danet*: Nitritbildung im Speisew. Ref. K.M. **9**, 136 (1933).  
*Demberg*: Unters. auf Phosphat im Kesselw. Ch. **55**, 318 (1942).  
*Deutschländer*: Keimvermehrung in Rohrnetzen. Z.Hyg. **122**, 639 (1940).  
*Döring*: Kühlw. Behdlg. m. Nahexaphosphat. J.W. **16**, 253 (1944).  
*Dreher*: W. Aufbereitung d. Hallenbad. d. Reichssportfeld. G.I. **62**, 429 (1939).  
*Drobek*: Neuartige Werkstoffe f. Rohrl. G.WF. **81**, 772 (1938).  
*Egger*: Grundw.Beeinfluss. d. Industr.-Anlag. G.I. **65**, 124 (1942).  
*Einsele, W.*: Ü. Beziehung. d. Eisenkreislauf z. Phosphatkreislauf i. eutroph. See, A. Hydrobiol. 1936. F.Zg **39**, 774 (1936).  
*Elbert*: Abw. Schlämme als Düngem. J.W. **16**, 151 (1944).  
*Enders*: Wie entsteht der Humus in der Natur. Ch. **56**, 284 (1943).  
*Falk*: Herstellung von Fäkalhumusdüngern. G.I. **67**, 78 (1944).  
*Fischer*: Natürl. Vorratsbild. in Flußgebiet. D.W. **35**, 274 (1940).  
*Folpmers*: a) Entkeimung durch Chlor. J.W. **5**, 62 (1931).  
 — b) Nitrifikationsvorg. i. Schnellfilter. J.W. **5**, 32 (1931).  
*Franke, G.*: Schäden an Hochdruckkesseln durch Kieselsäurebelag in den Brennkammer-Kühlwandrohren. Wärme **67**, 12 (1944).  
*Freitag*: Gesundheitsschäd. d. Schwefelwasserstoff. St. **33**, 100 (1941). Ref. W.Abw. **39**, 141 (1941).  
*Fresenius, L.*: Bedeutung der in Mineralwässern in geringen Mengen vorhandenen Stoffe. D. Balneologie **1**, 33 (1934).  
 — *R.*: Charakteristik, Unters. u. Beurteilung d. Mineralw. H.L. **8/3** s. [II].  
*Gad*: Bestimmung größerer Mengen Zink in Abw. Kl.M. **14**, 110 (1939).  
*Gad u. Naumann*: a) Kolorim. Best. d. Aluminiums. G.WF. **81**, 164 (1938).  
 — b) Kolorim. Bestimmung d. Zink. G.WF. **82**, 164 (1939).  
*Gaede*: Bestimmung der Betonfestigkeit im Bauwerk. Bauing. **22**, 138 (1941) u. Z. V.d.I. **85**, 871 (1941).  
*Gansloser*: Leistung, Mächtigtg. d. Schicht. w. d. Teufe v. Br. G.I. **66**, 435 (1942).  
*Gaul*: Klärschlammdüngerverwertung d. Heißvergärung. D.W. **37**, 233 (1942).  
*Gloeckler*: Berücksichtig. d. Geländeeignung b. Bestimmung von Regenmeng. f. Ortsentwässerung. G.I. **62**, 369 (1939).  
*Götting*: Maßnahme z. Wiederinbetriebn. v. eingefror. Leitungen. G.WF. **83**, 92 (1940).  
*v. Gonzenbach*: a) Wissenschaftliche Erforschung d. Zürichsees. Verlag d. Wasser- vers. d. Stadt Zürich 1936.  
 — b) Seeschlammverwertung. G.I. **66**, 212 (1943).  
*Grießbach*: Herst. u. Anwendg. v. Austauschern auf Harzbasis. Ch. Beiheft **31**. Auszug: Ch. **52**, 215 (1939).  
*Grunevald*: Der Umwälztropfkörper. T.G. **46**, Nr. 3, 48/52 (1943).  
*Gubelmann*: Chem. Aufbereitungsfragen. Ref. W.Abw. **35**, 261 (1937).  
*Günter, A.*: Landw. Verw. städt. Abw. im Blick d. Hygiene. G.I. **65**, 361 (1942).  
*Gundel u. Sierp*: Aufgaben der Flußuntersuchung. G.I. **62**, 289 (1939).  
 — u. *Tänzler*: Abhängigkeit d. Beschaffenh. d. Trinkw. von Ruhrw. Z.Hyg. **119**, 716 (1937).  
*Haase, L. W.*: a) Ü. elektrom. Sauerstoffbestimmung. G.I. **53**, 289 (1930).  
 — b) Zusammensetzung v. Universalindikatoren. J.W. **11**, 276 (1936).  
 — c) Zerstörung v. Bleirohren. Kl.M. **13**, 303 (1937).

- Haase, L. W.*: d) Werkstoffprüfung im W.Fach. Kl.M. 16, 35 (1940).  
 — e) Kühlwasser, ein chem. u. biolog. Problem. J.W. 15, 258 (1942).  
 — f) Werkstoffprüfung im W.Fach. Kl.M. 19, 224 (1943).  
 — u. *Dardanella*: Z. Kieselsäurelösungsvermögen. Kl.M. 15, 289 (1939).  
 — u. *Priegnitz*: Kolorim. Bestimmung d. Eisens. Kl.M. 16, 341 (1940).  
*Haendeler*: Umsetzung d. Trinatriumphosphat m. Härtebild. J.W. 8/2, 67 (1934).  
*Härdtl*: Ausbreitung u. Bekämpfung d. wasserblütenbild. Blaualge. Z.F. 86, 443 (1939). Ref. W.Abw. 37, 320 (1939).  
*Hale*: Wirkung überschüssig. Kalk a. angreif. W. Ref. W.Abw. 34, 109 (1936).  
*Hannemann*: a) Frostschäden a. Wasserrohrnetzen u. Verhütung. G.WF. 83, 403 (1940). Ref. W.Abw. 38, 147 (1940).  
 — b) Unters. eines W.Gewinnungsgebietes d. Messg. d. Radioaktivität. G.WF. 84, 135 (1941).  
*Haupt*: a) Trinkwasser d. Infiltration u. Aufbereitung v. Oberflächenw. G.WF. 75, 279 (1933).  
 — b) Schäd. Einfluß v. Ascheablagerung auf Grundw. G.WF. 78, 526 (1935).  
 — c) Bleiauflösung im Trinkw. G.I. 62, 163 (1939).  
 — d) Natürl. Korrosionsschutz in Leitungsrohren. J.W. 14, 255 (1940).  
 — e) Bessere Abw. Reinigung, Ch. Zg 68, 100 (1944).  
*Hedrich*: Kolorim. Best. d. Phosphors. J.W. 16, 163 (1944).  
*Heilmann, A.*: a) Abw.-Reinigung u. Vierjahresplan. J.W. 12, 40 (1937).  
 — b) Werkstofffrag. Techn. Fortschr. Beil. z. Z. f. öffentl. Wirtsch. 8, H. 5 (1940).  
 — c) Biol. Grenz. d. landwirtschaftl. Verwert. städt. Abw. Sonderdruck (1942) Zusammenstellung d. einschlägig. Arbeit. aus G.I. 63 (1940); 64 (1941).  
 — d) Landwirtschaftliche Verwertung städt. Abfallstoffe als Bodenverbesserungs- u. Düngemittel. G.I. 66, 122 (1943) s. auch [III, 45].  
 — e) Gesamt- u. gemeindl. W.Wirtschaft. T.G. 46, 136 (1943).  
 — f) Fettsäureseider. G.I. 66, 147 (1943). g) s. [III, 49].  
*Heinsen*: Erhöhte Härte, Anzeichen f. Grundw.-Verunreinigung. G.WF. 83, 261 (1940) — W.Abw. 38, 120 (1940).  
*Helfer*: a) Das Saprobien-system. Kl.M. 7, 138 (1931).  
 — b) Unlebte Sink- und Schwebestoffe. Kl.M. 11, 138 (1935).  
 — c) Giftwirkung auf Fische. Kl.M. 12, 32 (1936).  
 — d) Brunnendrahtwürmer. Kl.M. 14, 104 (1938).  
 — e) Biolog. Gewässeruntersuchung. Kl.M. 14, 177 (1938).  
*Herbert*: Entphenolung v. Abw. Öl u. Kohle 38, 525 (1942).  
*Hetsche u. Münch*: Verwendung v. Kieselsäurenährboden. A.Hyg. 119, 170 (1938) — Z.B. I Orig. 143, 367 (1939).  
*Heuse*: Die Beeinflussung d. Resthärtebestimmung im Kesselwasser d. Filterung. Ch.Zg 68, 105 (1944).  
*Hey*: Verfahren z. Nachweis v. Bact. coli. Kl.M. 12, 87 (1936).  
*Heyd*: a) Neue Verbind. v. gußeisern. Muffenrohren. G.WF. 78, 260 (1935).  
 — b) Notauslässe u. Abwasserreinigung. St. 31, 61 (1939).  
 — c) Tabelle f. Ludinsche Geschwindigkeitsformel. St. 34, 67 (1942).  
*Hilgermann, Kluge u. Zimmermann*: Vergl. Unters. d. Wassers v. offenen u. Hallenschwimmbädern. G.I. 57, Nr. 27 (1934).  
*Höll*: Ü. Trinkwasserversorgung v. Helgoland. A.Hyg. 113, 283 (1935).  
*Hofmann*: Schutz Grund- u. Quellw.-Gewinnungsanlag. G.WF. 84, 709 (1941).  
*Holler*: D. Errichtung v. Schutzgebieten. G.WF. 85, 253 (1942).  
*Holtje*: Störenfriede im Staubecken. Ref. W.Abw. 37, 188 (1939).  
*Holzappel*: Physiologie der Kieselsäureverbindungen. Z.V.d.I. 87, 605 (1943).  
*Huber*: Problem d. Wasserversorg. v. Litzmannstadt. G.WF. 86, 295 (1943).  
*Hugelmann*: Druckfilter-Enteisungsanlage aus Eisenbeton. G.WF. 84, 57 (1941).  
*Husmann*: a) Neue Abwässer durch Vierjahresplan. G.I. 62, 299 (1939).

- Husmann:** b) Chem. Fragen d. landw. Wasserreinigung. W.Abw. **36**, 461 (1941).  
 — c) Hochleistungstropfkörper. St. **32**, 51, 57 u. 65 (1940).  
 — d) Verwertung häusl. u. industr. Abw. Z.V.d.I. **84**, H. 66 (1940).  
 — e) Vorfluterfragen wasserwirtschaftlich gesehen. A.W. **1941**, H. 66.  
 — u. *Benisch*: Was ist die Sielhaut? G.J. **64**, 380 (1941).  
 — *Thiel* u. *Richter*: Fortschrittsber. ü. W.Versorg., Abw.Reinig. u. Kessel-  
 speisew.-Pflege. J.W. **14**, 1 (1940); **15**, 7 (1942); **16**, 7 (1944).  
**Imhoff:** a) Abw.-Behandl. n. d. Kriege. A.W. **1941**, H. 66 — G.I. **64**, 569 (1941).  
 — b) Tropfkörper im Wasserrücklauf in Molkereiabwässer. G.I. **64**, 367 (1941).  
 — c) Nachm. Nitrate (Schlußwort). G.I. **64**, 632 (1941).  
 — d) Sauerstofflinie in verschmutzten Gewässern. D.W. **37**, 338 (1942).  
 — e) Bodenschlamm in verschmutzten Gewässern. G.I. **65**, 154 (1942).  
 — f) Einf. Berechnen v. biolog. Klärwerken. G.I. **66**, 164 (1943).  
 — g) Ein biol. Klärwerk f. eine kl. Stadt. G.I. **66**, 187 (1943).  
 — h) Technik d. Rückpumpens b. Tropfkörpern. G.I. **66**, 220 (1943).  
 — i) Mathematik i. d. Abw.-Reinigung. G.I. **66**, 109 (1943).  
**Itzhöfer:** Flußwasseruntersuchung. G.I. **53**, 209 (1930).  
**Jendrassik** u. **Papp:** Silberbest. n. *Feigl*. Z.L. **69**, 369 (1935) — Abänd. v.  
*Olsewski*. H.L. 8/2, 152 (1940), s. [II].  
**Jordan:** a) Einleitung gewerbl. Abw. in zentr. Entw.Netze. Z. Gesdh.verw.  
 u. Gesdh.fürsorge **5**, 553 (1935).  
 — b) Sauerstoffhaushalt u. W.Güte b. fließ. Gewässern. Kl.M. **17**, 9 (1941).  
**Kämper:** Speisew. f. Kesselanlag. Z. öfftl. Wirtsch. **11**, 38 (1944), s. f. [III, 59].  
**Kampe:** Hydrologie m. Berücksichtigung d. Mineralquellen. H.L. 8/2, s. [II].  
**Kege:** a) Bekämpfung d. Algen in Schwimmbädern. Ch.Zg **63**, 245 u. 268 (1939).  
 — b) Kalk-Rostschuttbildung. Ch.T. **15**, 198 (1942). — in sehr weich. W.  
 G.WF. **85**, 518 (1942).  
 — c) Best. d. aggressiven Kohlensäure. Ch. **15**, 216 (1942).  
 — d) Das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht. G.I. **66**, 48 (1943).  
 — e) Magnesia-Kohlensäure-Gleichgewicht. K.M. **19**, 201 (1943).  
**Kehrwald:** Wald und Wasserhaushalt. D.W. **36**, 511 (1941).  
**Keim:** a) Über Algen in Filteranlagen. T.G. **30**, 333 (1928).  
 — b) Die unsterile Phase. A.Hyg. **129**, 209 (1943).  
**Kellermann** u. **Griebel:** W. Aufbereitg. m. polym. Phosphat. J.W. **16**, 183 (1944).  
**Kirchhofer** u. **Trahn:** Masch. Anlag. d. Kieler Abw.Pump. G.I. **55**, 40 (1932).  
**Klas:** Bestimmung d. Bodenaggressivität. J.W. **13**, 120 (1938).  
**Knorr** u. **Popp:** Hyg. Fehler u. Vermeidung b. Bau u. Betrieb v. Quellsfass.  
 A.Hyg. **131**, 1 (1943).  
**Könitzer:** Spannbetonrohre, erste Anwendung Europa. G.WF. **86**, 52 (1943).  
**Koehne:** a) Grundwasserforschung u. Raumordnung. D.W. **34**, 243 (1939).  
 — b) Anwendung geophysik. Geräte b. d. Grundw.Erschließung. Raumforsch.  
 u. Raumordn. **1940**, 325.  
 — c) Wie soll d. Ergiebigkeit geplant. Brunnenketten ermittelt werden?  
 D.W. **35**, 46 (1940).  
 — d) Wasserspeicherung in unterirdisch. Räumen. D.W. **36**, 457 (1941).  
 — e) Verfahren z. Bestimmung d. Bodenfeuchtigkeit. D.W. **36**, 623 (1941).  
**Kolbe:** Prüflot, Exkursionsgerät. A.Hydr.Biol. **21**, 151 (1930); Kl.M. **6**, 2 (1930).  
**Kolkwitz:** a) Biolog. Bedeutg farbig. Gläser. G.WF. **70**, 1118 (1927).  
 — b) Biologie d. Wasserwerke. Kl.M. **7**, 25 (1931).  
 — c) Beurteilung nach Aktiv-Belebungsverfahren. Ber. dtsh. bot. Ges. **56**  
 H. 6 (1938) — Aktivbeleb. u. elektr. Leitvermög. Ebenda **57**, 21 (1939).  
 — d) Biologie d. Trinkwassers. H.L. 8/2 (1940) s. [II].  
 — e) Biolog. Gewässerunters. m. Flachsieb u. Sauerstofflot. Ber. dtsh. bot.  
 Ges. **59**, 356 (1941).

- Konrich u. Haase*: Bekämpfung d. Werkstoffzerstörung durch Warmw. G.I. **64**, 115 (1941).
- Koschkin (u. Spektor)*: Bedeutung d. Ammoniaks für Chlorbindungsvermögen. Z.Hyg. **114**, 413 (1932); **115**, 99 (1933); **116**, 86 (1934); **117**, 688 (1935); **118**, 742 (1936) — außerdem W.Abw. **34**, 48 (1936).
- Kreutzfeld*: Korrosionsschutz in: *Bauer-Kröhnke-Masing* [II] Bd. 3.
- Kröhnke*: a) Korrosion in zentral. Warmw.Versorg. Heizung u. Belüftung **1939**, 87.  
 — b) Verfahren d. Umstellnormen DIN 4809 U. Heizung u. Belüftung **1939**, 118.  
 — c) Korrosionsschutz b. zentral. Warmwasserversorgungsanlagen. G.WF. **82**, 641 u. 653 (1939).
- Kroke*: a) Selbstschreib. u. -regelnde Geräte. J.W. **12**, 159 (1937).  
 — b) Kupfernachweis. J.W. **8**, 169 (1934).
- v. Kreuedener u. Becker*: Biolog. Ingenieurw. u. W.bau. D.W. **36**, 121 (1941).
- Kühne*: Witterungs- u. Schmelzw.-Einflüsse a. Winterteich. Allg. F.Zg **1936**, Nr. 13.
- Künzel-Mehnert*: a) W.-Reinigung m. Eisenchlorid. Ch.T. **15**, 129 (1942).  
 — b) Behdlg v. Gerbereiabw. m. Eisenchlorid. G.I. **67**, 73 (1944).
- Kunze*: a) Ein Rohrverschluß aus Vinidur. G.I. **63**, 373 (1940).  
 — b) Absetzbecken mechan. Kläranlag. G.I. **63**, 654 (1940).  
 — c) Großdeutsche Industrie u. W.-Wirtsch. A.W. **1942**, Nr. 69.  
 — d) Abfuhr ausgefault. Schlammes. G.I. **66**, 300 (1943).  
 — u. v. *Strauch*: Einf. Bauw. f. Kläranlagen. G.I. **65**, 374 (1942).
- Kuntze*: a) Elektr. Leitfähigkeit v. Strömungen. Meßtechnik **19**, 62 (1943).  
 — b) Gleichstromverstärker f. Betriebskontrollgeräte. Ch.T. **16**, 231 (1943).
- Lang u. Bruns*: Verunreinigungen d. chem. Stoffe. G.WF. **83**, 6 (1940).
- Langbein*: s. [III, 43].
- Lauer u. Hildebrandt*: Meerw. u. Trinkkuren. D. med. Welt **10**, 959 (1936). Ref. W.Abw. **34**, 283 (1936).
- Lapin, Hein u. Sorin*: Best. in Abw. Z.Hyg. **117**, 171 (1936).
- Leithe*: Oxymetrische Sauerstoffbestimmung. Ch. **57**, 74 (1944).
- Liebmann*: a) Wirkung Sulfid-Zelluloseabw. a. Bleilochsperr. J.W. **13**, 58 (1939).  
 — b) Einfluß d. Verkrautung a. Selbstreinigungsvorgang. J.W. **14**, 92 (1940).  
 — c) Bedeutung d. mikroskop. biolog. W. Unters. J.W. **15**, 181 (1942).  
 — u. *Demoll*: D. Scheibentropfkörper. G.I. **62**, 492 (1939); **63**, 392 (1940); **65**, 55 (1942).
- Liesegang*: Mengen der in Niederschlagsw. enthält. Verunreinigungen. Kl.M. **9**, 306 (1933); **10**, 350 (1934).
- Link*: Bedeutung d. Zerfallserscheinungen radioakt. Stoffe f. d. W.Wirtschaft. G.WF. **84**, 129 (1941).
- Lockemann*: Vork. v. Arsen. Ch. **41**, 658 (1928).
- Löwe*: Refrakt.- u. Interferometrie. H.L. **2/1**, 293 (1933). s. [II].
- Lohff*: Behndl. v. Regenauslaß-Abwässern. G.I. **62**, 609 (1939).
- Lüers*: W. als Brauwasser. J.W. **11**, 138 (1936) — Ch. **50**, 184 (1937).
- Lupin v.*: Maßanalyt. Sulfatbest. v. Trink- u. Brauchw. Ch.Zg **67**, 141 (1943)
- Mahla*: Verunreinig. d. Schwimmhallenw. d. Urin. A.Hyg. **110**, 231 (1933).
- Mahr*: a) Schädlichkeit v. Abw. im Fluß. G.I. **56**, 499 (1933).  
 — b) Nitratgeh. in biolog. ger. Abw. G.I. **64**, 500 (1941).
- Matsubara*: a) Selbstreinigung d. Flußw. Ref. W.Abw. **37**, 264 (1939).  
 — b) Selbstreinigung d. Flußw. 4. Mittlg. Ref. W.Abw. **38**, 108 (1940).
- Mayer*: D. Carbonatzahl in d. Wasseranalyse. Z.L. **62**, 271 (1931).
- Meinck*: a) Gütepegel u. Güteprofile. Kl.M. **18**, 1 (1942).  
 — b) Abfuhrg. u. Entgift. zyanhalt. Abw. J.W. **16**, 140 (1944).  
 — c) s. [III].

- Meinck u. Horn:** Z. Phenolbestimmung. J.W. 8, 116 (1934).
- Mengerinhausen:** a) Werkstofffragen in Haustechnik. G.I. 61, 101 (1938).  
 — b) Muffendichtung aus Al. G.I. 64, 127 (1941).
- Merkel:** Probeentnahme f. Sauerstoffbest. in Gewäss. Ch.Zg 54, 219 (1930).
- Meyer, A. F.:** Gerät z. Messen v. Schnee. Wkr. u. Wwirtsch. 36, 43 (1941).
- Meyer, H. I.:** D. Bestimmung d. biochem. Sauerstoffbedarf. G.I. 53, 392 (1930).
- Minder:** a) Unters. d. Grundw.Gebiete. Verhandl. d. Vereinig. f. Limnologie 1934, 238.  
 — b) Löslichk. Sauerstoffs in Gebirgsw. Naturf. Ges. Zürich 86, 157 (1941).
- Möhle:** Abw. d. Eisenbeiz. u. Verwert. A.W. 1942, Nr. 69.
- Mom:** Bedeutung d. Bakterien. Landw. W.Bau 1941, 211 — Beil. z. D.W. 36, H. 4 (1941).
- Müller, G.:** a) Regenw. Aufhaltebeck. i. städt. Entw.Netz. Beih. 19 G.I. 1939.  
 — b) Der erforderl. Grad d. Abw.Reinigung. G.I. 66, 242 (1943).  
 — c) Klärschlamm als Düngemittel. G.I. 67, 99 (1944).
- Müller, H.:** a) Wichtigkeit d. Unters. d. Baugrund. a. betonaggressiv. Stoffe. G.I. 62, 733 (1933).  
 — b) Geländeunters. in Planung. D.W. 37, 113 (1942).
- Müller, R.:** Unters. v. phosphathaltigem Kesselschlamm. J.W. 8, 180 (1934).
- Nachtigall:** a) Entmanganung v. Moorw. J.W. 5, 45 (1931).  
 — b) W.Chemie u. Vierjahr.Plan. J.W. 12, 1 (1937).
- Naumann, E.:** a) Baustofffrag. Warmw. Hallenbäd. Kl.M. 12, 165 (1936).  
 — b) Disk.Bemerk. G.WF. 79, 642 (1936).  
 — c) Reinigung v. Brunnenrohr. d. Säure. G.WF. 79, 623 (1936).  
 — d) Hartbleirohre. G.WF. 79, 214 (1936).  
 — e) Phys.-chem. Gesetzmäßigkeit d. W.Behandlung. G.WF. 82, 353 (1939).
- Nehls:** Regenw.-Unters. Kl.M. 14, 112 (1938); 15, 122 (1939); 16, 222 (1940).
- Nehring:** Über d. Brauchbarkeit v. Ersatzst. f. Fleischextr. f. Nährgelatine z. Keimzahlbest. im W. Kl.M. 18, 184 (1942).
- Neisser:** Einf. bakteriolog. Unters. G.WF. 70, 1043 (1927).
- Noll, W.:** Brunnendrahtwürmer in W.-Anlagen. G.I. 66, 227 (1943).
- Norcom:** Fortschritt i. d. Entkeimung. Ref. W.Abw. 31, 236 (1933).
- Ohle:** a) Auslöseverr. z. Probeentnahme in Seen. A.Hydrobiol. 23 690 (1932).  
 — b) Norddeutsche Seen. A.Hydrobiol. 26, 286 u. 584 (1934).  
 — c) Phosphorbest. Ch. 51, 906 (1938).  
 — d) Austauschvorgang zw. Schlamm u. W. J.W. 13, 87 (1938).  
 — e) Messung Kalk-Säuregehalt. Allg. F.Zg 64, 49 (1939).  
 — f) Smalandsche Seen. Verhandl. Vereinig. f. Limnologie. 1940, 145.
- Olszewski:** a) Das Monochloraminverfahren. Ch. Zg 52, 141 (1928).  
 — b) Desinfektion mit Silber. J.W. 3, 91 (1929).  
 — c) J.W. 5, 81 (1931).  
 — d) Untersuchg. u. Beurteilung d. W. u. Abw. in Ohlmüller-Spitta, 1931, s. [II].  
 — e) Desinfektion d. W. v. Freibäd. Jahrb. f. Badewesen. München: Rich. Pflaum 1932.  
 — f) Probleme d. Wasserreinigung. G.WF. 81, 432 (1938).  
 — g) Untersuchung u. Beurteilg. d. W. u. Abw. H.L. 8/2 (1940), s. [III].  
 — h) Best. d. fr. Cl. m. Benzidin. G.I. 66, 29 (1943).  
 — u. **Köhler:** a) Unters. a. Bact. coli. J.W. 15, 105 (1942).  
 — b) Ersatznährboden. G.WF. 85, 483 (1942).  
 — c) Unters. an Ort u. Stelle m. Ersatznährböden. D.W. 37, 560 (1942).  
 — u. **Rathgeber:** Bakt. W.unters. m. Silikatnährböden. G.I. 67, 133 (1944).
- Ortleb:** Anaerobe Zersetzung v. Klärschlamm m. Berücksichtigung d. Gasmengen. G.I. 66, 231 (1943).

- Peus*: a) Stechmückenplage in Freibädern. Veröff. Gesellsch. f. Volksbäder 9, 346 (1931).  
 — b) Die Stechmückenplage (Hausmücken). Merkbl. Nr. 14 d. Landesanst. f. Wasserhygiene, Berlin.  
 — c) Die Stechmückenplage (Aedesmücken). Merkbl. Nr. 16 (siehe b).  
*Pfleiderer*: a) Industriekraftwerke: G. Reinigung. Dampfkesselfragen. Z.V.d.I. 86, 529 (1942).  
 — b) Neuzeitl. Wasserreinigung für Höchstdruckkessel in Industriekraftwerken. Ch.Zg 68, 56 (1944).  
*Pivorowsky*: Gefügebau d. Gußeisens (Korrosion). J.W. 10, 173 (1935).  
*Plücker u. Gutsch*: Chloren und Entchloren. Z.L. 66, 62 (1933).  
*Pönninger*: Leistungssteigerung bei Tropfkörpern. G.I. 66, 141 (1943).  
*Pöpel*: a) Absetz- u. Schwebstoffkurven gemeindl. Abw. G.I. 65, 413 (1942).  
 — b) Städt. Abw. im durchflossenen Absetzraum. G.I. 65, 413 (1942).  
 — c) Leistung u. Berechnung von Spültropfkörpern. Beih. z. G.I. Reihe II, H. 21 (1943).  
*v. Pohl*: a) Korrosion durch Erdöl. K.M. 18, 311 (1942).  
 — b) Sowjetrussische Normen, Korrosionsschutz. K.M. 18, 321 (1942).  
*Ponter u. Cresswick*: Schwefelwasserstoff in Schlachthofabw.Kanälen. G.I. 52, 539 (1929).  
*Prang*: Geschmackverbesserung v. Oberflächenw. G.WF. 78, 421 (1935).  
*Räthe*: Grundw.Erschließung m. geophysik. Messungen. G.WF. 83, 369 (1940).  
*Rauch*: Kombiniert. Entnahme- u. Versandgerät. A.Hyg. 1942, 241.  
*Regenstein*: Brunnenw. verunreinigt mit Leuchtgas. Ch.Zg 51, 737 (1927).  
*Reichle*: Zukunft. Trinkw.-Versorgung Deutschlands. R.Gesundheitsbl. 1939, Nr. 52, 4. Beih.  
*Reichle u. Wilhelm*: Einleit. städt. Abwässer in gezeitenloses Meer. Z. f. Gesdheitstechn. u. Städtehyg. 26, 69 (1934), WAbw. 32, 115 (1939).  
*Reinhold*: a) Grundlag. f. Leitungsbemessung. D.W. 34, 275 (1939).  
 — b) Regenspendsen in Deutschland. D.W. 35, 389 (1940).  
 — c) Schreibregennetz in deutsch. Städten. A.W. 1940, H. 56.  
 — d) Grenzbelastung eines Gewässers d. Abw. T. G. 47, 1 (1944), s. auch [III, 61 u. 25].  
*Reinke*: Humusw. f. Brauerei. Ch.Zg 64, 308 (1940).  
*Remy*: a) Nachweis d. Fäulnisfähigkeit. A.Hyg. 119, 141 (1937).  
 — b) Chlorierte Badewässer. A.Hyg. 112, 14 (1934).  
*Richter*: Entgas. d. Rostexfilter. J.W. 14, 360 (1940).  
*Ridle u. Stratemeyer*: Freischwimmbäder. G.I. 63, 501 (1940).  
*Rohde*: a) Der Begriff d. Einwohner Gleichwertes. G.I. 54, 45 (1934).  
 — b) Grundsätzl. z. Behandl. v. gewerbl. Abw. St. 33, 167 (1941).  
*Rosenberg*: Algen als Indikatoren. Ref. W.Abw. 37, 191 (1939).  
*Rosberg*: Landwirtschaftl. Verwert. d. Leipz. Abw. G.I. 65, 239 (1942).  
*Roy*: Detritusfauna im Abw.Gebiet. Arch. f. Hydrobiol. 32, 115 (1937).  
*Sander*: s. [III, 37].  
*Schäfer*: Kraftwirkung d. W. auf treibend. Kahn. D.W. 86, 392 (1941).  
*Schellenberg*: Flohkrebse in Trinkw.Anlag. G.I. 59, 180 (1936).  
*Schemel*: a) Austauschstoff f. Rohre. G.WF. 78, 971 (1935).  
 — b) Angleich. d. Stahlrohraußenidurchm. an Gußrohre. G.WF. 84, 530 (1941).  
*Schiemenz*: Umänderung d. Flüsse i. fest. Gebilde. D.W. 38, 2 (1943).  
*Schilling*: Entwicklung d. Magnofilteranlag. J.W. 14, 348 (1940).  
*Schikorr*: Kathod. Verhalt. v. Zink geg. Eisen in heiß. W. G.WF. 83, 834 (1940).  
*Schmalz*: Strömung in Seen. Arch. f. Hydrobiol. 26, 481 (1934).  
*Schmid, G.*: Anwendung von Ultraschall. Ch. 56, 67 (1943).  
*Schmidt, A.*: Korrosverhüt. Warmw.-Anlag. d. Entlüft. G.I. 65, 104 (1942).

- Schmidt, R.*: a) Bestimmung geringer Mengen Mangan. Ch.Zg 51, 1015 (1927).  
 — b) Oxydierbarkeitsbestimmung v. Abwasser. Kl.M. 4, 146 (1928).  
 — c) Flockungsmittel. G.WF. 80, 555 (1937).  
 — d) Ammoniak störender Wasserbestandteil. Kl.M. 17, 47 (1941).  
 — e) Enteisungsanlagen. G.WF. 85, 25 (1943). f) s. [III, 35 u. 37].  
 — u. *Gad*: Bestimmung d. Magnesiums. Kl.M. 13, 326 (1937).
- Schmitz*: Brennstoffbedarfsberechn. f. Zentralheizung. G.I. 66, 232 (1943).  
*Schnuhr*: Ist Sichelhaut wirksamer Werkstoffschutz? G.I. 63, 78 (1940).  
*Schoenefeldt*: Berechnungsverfahren. f. Regenw.-Leitung. G.I. 66, 99 (1943).  
*Schröder*: Pflanzenschädigung d. Leitungswasser. A.Hyg. 129, 216 (1943).  
*Schröder u. Lühr*: Bestimmung v. Arsen. Z.L. 65, 169 (1933).  
*Schubel*: Grundwasseranreicherung. A.Hyg. 116, 321 (1936).  
*Schultze*: Verwertung städt. Abw. Nachweis, Flugweite u. physik. Zustand versprühter Tegnertropfen. A.Hyg. 130, 73 (1943).  
*Schulz*: Versuche z. Schwelung v. Klärschlamm. G. I.65, 269 (1942).  
*Schulze-Forster*: Ablag. v. Schlamm in gestaut. Gewäss. G.I. 60, 207 (1937).  
 — u. *Gad*: Biochem. Sauerstoffbedarf. Kl.M. 14, 214 (1938).  
*Schumacher*: Enteisungsverlauf in Schnellfilter. G.WF. 82, 733 (1939).  
*Schumann, Ew.*: Behandlg. v. Rücklaufkühlw. J.W. 16, 238 (1944).  
*Schumann-Landes*: Behandlung v. Rücklaufkühlw. m. Natrium-Hexametaphosphat. Wärme, 66, 122 (1943).
- Seelmeyer*: a) Korrosion u. -verhütung in Heizungsanlagen. G.I. 64, 178 (1941).  
 — b) Korrosionsschutz von Warm- und Kaltwasseranlagen durch zentrale Aufbereitung. G.WF. 86, 321 (1943).
- Seifert*: a) Biolog. Grenz. d. landw. Verwert. städt. Abw. D.W. 35, 101 (1940).  
 — b) Reines W. im Heimatbild. D.W. 36, 494 (1941).
- Seifert, Otto*: Normographische Ermittlung der zugehörigen und aggressiven Kohlensäure. G.WF. 87, 106 (1944).
- Seiser*: a) J.W. 12, 63 (1937).  
 — b) Diskussionsbemerkung. J.W. 12, 63 (1937).  
 — *Necke u. Weber*: Übergang v. Blei aus bleihaltig. W. A.Hyg. 128, 196 (1942).
- Sellin*: W. Aufbereitg. od. Verdampfer in Kraftwerk. Z.V.d.I. 88, 333 (1944).
- Sierp*: a) Bestimmung d. biochem. Sauerstoffbedarfs. T.G. 30, 179 (1927).  
 — b) Abfallverwertung. J.W. 8, 59 (1934).  
 — c) Technologie d. W. H.L. 8/1, 34 (1939) s. [II].  
 — d) Reinigung kupferhalt. Abw. J.W. 14, 230 (1940).  
 — u. *Fränsemeier*: a)  $p_{\text{H}}$ -Meßgerät. J.W. 14, 177 (1940).  
 — b) Schnellzementationsverfahren f. kupferhalt. Abw. J.W. 15, 239 (1942).
- u. *Ziegler*: Einfluß v. Zink auf Abw.-Reinig. J.W. 16, 72 (1944).  
*Simonsson*: W.-Kontrolle b. Kesselanlagen. J.W. 16, 266 (1944).  
 — u. *Rinman*: Härtebest. in sehr weichem W. J.W. 16, 301 (1944).
- Skopintzew u. Warfolomeiewa*: Jodometr. Best. v. Chlor in Nitrit u. Eisen(III)-salze enthält. W. A.Ch. 97, 88 (1932).
- Sopp*: Planktonbekämpf. im Staubeck. Ref. W.Abw. 34, 258 (1936).
- Spitta*: a) Bakteriolog. Unters. u. Beur. d. W. H.L. 8/2 (1940), s. [II].  
 — b) Ortsbesichtigung. Ebenda 8/2 (1940).  
 — c) Schwermetalle, Vorkommen u. hyg. Bedeutg. Zbl.Hyg. 29, H. 10, 690  
 — d) Spielt Luft als Infektionsträger in W.werksanlag. eine Rolle? G.WF. 85, 398 (1942).
- Spöttgerber*: a) Selbstschreib. App. z. Kesselw.Überwachung. J.W. 8/II, 182 (1934).  
 — b) Kesselspeisew.Pflege. In Le Blanc: Ergebnisse d. angewandt. physikal. Chem. Leipzig: Akadem. Verlagsges. 1936.

- Spöttgerber:** c) Wärmewirtsch. u. Speisew.- u. Kesselw.Behandl. in d. chem.-Industrie. J.W. 11, 175 (1936).  
 — d) Kesselspeisew. u. s. Pflege. H.L. 8/1 (1939), s. [II].  
 — e) Kieselsäure u. ihr Einfluß a. d. Hochkesselbetrieb. J.W. 14, 271 (1940) — Ch.F. 13, 169 (1940) — J.W. 15, 295 (1942).  
 — f) Unters. u. Beurteil. d. Kesselspeisew. u. Kesselw. H.L. 8/2 (1940).  
 — g) Entkarbonisierungsanlagen (Wirbos-Verfahren). J.W. 15, 288 (1942).  
 — h) Korros. i. Hochdr. Dampfkessel u. Verhütg. K.M. 19, 65 (1943).  
 — i) Grenzen d. Ammoniakzugabe b. Dampf u. Kondensat. J.W. 16, 164 (1944).  
 — k) Korros. v. Messingkondensrohr. d. Ammoniak. J.W. 16, 174 (1944).  
**Stamm:** Steinbildung in Niederdruck- u. Warmw.Kessel. G.I. 64, 535 (1941).  
**Stecher, E.:** Die landwirtsch. Verw. d. Klärschlammes. G.I. 66, 119 (1942).  
**Steinmann, P.:** Toxikologie d. Fische. In *Demoll-Maier:* Handb. d. Binnenfischerei 6, Lief. 3. 1928, s. [II].  
**Steuer:** Lebensdauer v. Ruhrkeimen im Brunnenw. A.Hyg. 126, 228 (1941).  
**Stooff:** Normale Zusammensetzung d. Trinkw. Z. Kurortwiss. 2, 91 (1932), WAbw. 30, 261 (1932).  
 — u. **Haase:** Entfernung v. Arsen. J.W. 12, 111 (1937).  
**Stradtman:** Rohrschutz m. Bitumen. Ref. WAbw. 39, 85 (1941).  
**Strell:** Eisenchlorid z. Fällung b. d. Abw.Reinigung. J.W. 15, 223 (1942).  
**Strohecker:** Aggressivität v. W. A.Ch. 107, 321 (1936) — J.W. 12, 135 (1937).  
 — **Schilling** u. **Budenbender:** Best. d. Angrifflust v. W. Z.L. 72, 299 (1936).  
**Stüwe:** Schäd. Abw., ihre Unschädlichkeitsmachung und landwirtschaftl. Nutzung. St. 30, 163, 171 (1938).  
**Stumper:** Unters. üb. Calciumcarbonatabscheid. d. W. J.W. 8/2, 203 (1934).  
**Stutz:** Zysternen mit und ohne Sandfüllung. Kl.M. 16, 57 (1940).  
**Teichgräber:** Anaerobe Zersetzung v. Klärschlamm m. Berücks. d. Gasmengen. Beih. z. G.I. Reihe 11, H. 23 (1943).  
**Thiel:** Elektrolyt. Leitfähigkeit. L.H. 2/1, 232, 1933, s. [II].  
**Thiem:** Berechn. u. beobacht. Grundw.Mengen. G.WF. 83, 509 (1940).  
**Tiegs:** Abwasserpilze u. W.Beschaffenheit. J.W. 13, 78 (1938).  
**Tillmans:** Üb. Stand d. Trinkw.Entsäuerung. J.W. 4, 21 (1930).  
 — u. **Hirsch:** Vorgänge b. d. Entmanganung. G.WF. 70, 25 (1927) — Adsorbierende Wirksamkeit v. Braunstein. G.WF. 71, 481 (1928).  
 — **Hirsch** u. **Eschenbrenner:** Geschwindigkeit b. Marmorrieselung. J.W. 6, 59 (1932).  
**Tödt:** Sauerstofflot. D.W. 37, 79 (1932).  
**Töller:** Einfluß auf Korrosion durch Temp. u. Druck. K.M. 19, 80 (1943).  
**Trudsen:** Vereinfachte Best. v. Grundw.Strömen. G.WF. 86, 290 (1943).  
**Viehl:** Reinigung häusl. Abw. d. Ausfaulen. G.I. 65, 394 (1942).  
**Vollmar:** a) Erfahrungen m. künstl. Grundwassererz. G.WF. 74, 805 (1932).  
 — b) Kalküberschußreinigungsverfahren. G.WF. 77, 773 (1934).  
**Wassermann:** Zusammensetzung v. künstl. Meerw. K.M. 20, 92 (1944).  
**Wesly:** a) Kiesels. u. härtefr. Speisew. Ch.F. 13, 85 (1940).  
 — b) Kohlensäure im Umformerndampf. K.M. 19, 86 (1943).  
 — c) Neuzeitl. Speisew.Aufber. m. Wofatiten. Ch.Zg. 67, 338 (1943).  
 — d) Löslichkeit d. Kalziumkarbonat. Ch.Zg. 68, 189 (1944).  
**Weldert:** Reinhaltung d. Gewässer. G.I. 64, 563 (1941) — D.W. 36, 520 (1941) — A.W. 1941, H. 66.  
**Wette:** a) Einfluß d. Mineralsäurehärte auf d. Kalk-Kohlens.-Gleichgew. G.WF. 85, 37 (1942).  
 — b) Entsäuerung u. Karbonataufhärtg. m. Soda. G.WF. 85, 551 (1942).  
 — c) Berechn. d. zugehörigen frei. CO<sub>2</sub>. G.WF. 86, 265 (1943).  
**Weyrauch** u. **Müller:** Blei i. Trinkw. A. Hyg. 119, 169 (1935).

- Wiechers*: Rohrschutz in Boden. J.W. 11, 194 (1936).  
*Wiederhold* u. *Heinsen*: Fernw. a. d. Sösetalsperre. G.WF. 81, 38 (1938).  
*Wilhelmi*: Biologie d. Hallenschwimmbäder. K.I.M. 12, 178 (1936).  
*Willer, A.*: Einleitung städt. Abw. in Seen. F.Zg 57, 880 (1934).  
 — u. *E. Heinemann*: Trübungs- u. Sedimentationsvorgänge in Gewässern.  
 Schrift. d. Phys.-Ökonom. Ges. zu Königsberg 69, H. 1, 37.  
*Witt*: Auswirkung beim Bau d. Mittellandkanals. D.W. 34, 447 u. 480 (1939).  
*Wolff*: Erfahrungen m. Radium-Emanationsbäd. Med. Welt 1932, Nr. 31.  
*Wollmann*: Rohstoffgrundlagen d. Heilbäder. Fremdenverkehr 6, Nr. 46 (1941).  
*Wunder, Utermöhl* u. *Ohle*: Phosphat b. Düngung d. Teiche. Z.F. 38, 601 (1935).  
*Wundsch*: a) Arbeitsmethoden d. Fischereibiologie. In *Abderhalden*: Hdb. d. biol. Methoden. Berlin: Urban u. Schwarzenberg 1927.  
 — b) Reinhalt. d. Fischgewäss. In *Demoll-Maier* (II).  
 — c) D. Fluß als Lebensraum f. d. Fischwelt. K.I.M. 5, 1 (1929).  
 — d) Einschaltung d. Fischteiche in d. Abw.Verwertg. J.W. 14, 183 (1940).  
*Wundt*: Natürl. Vorratsbildung in Flußgebieten. D.W. 36, 611 (1941).  
*Zimmermann*: Bestimmung d. Kiesel- u. d. Phosphorsäure. Ch. 55, 28 (1942).

## II. Veröffentlichungen in Buch- und Broschürenform.

- Arnold*, Städt. Tiefbau (mit W.-Versorgung u. Entw.). Leipzig: Jänicke 1942.  
*Bauer, Kröhnke* u. *Masing*: Korrosion metall. Werkstoffe. Bd. I: 1936; Bd. II: 1938; Bd. III: (Korrosionsschutz) 1940. Leipzig: S. Hirzel.  
*Beger*: Biologie d. Trink- u. Brauchw.Anlagen. Jena: Gustav Fischer 1928.  
*Behrend* u. *Berg*: Chem. Geologie. Stuttgart: Ferd. Enke 1927.  
*Brinkhaus*: D. Rohrnetz städt. W.Werke. München: Oldenbourg 1930.  
*Brix, Imhoff, Weldert*: Die Stadtentwässerung in Deutschland. 2 Bände. Jena: Fischer 1934.  
*Brix, Heyd, Gerlach*: D. W.Versorgung. 2. Aufl. München: Oldenbourg 1942.  
*Bürger*: Grundz. d. Trinkw.Hygiene. Leitf. f. d. Praktiker. 2. Aufl. Berlin: Laubsch u. Everth 1938.  
*Czensny*: Untersuchungsverfahren z. chem. Wasseranalyse. Stuttgart: Verlag Schweizerbarth 1943.  
*Demoll-Maier*: Hdb. d. Binnenfisch. Mitteleuropas. Stuttgart: Schweizerbarth. 1926—1928.  
*Dorff*: Biolog. d. Eisen- u. Mangankreislaufs. Berlin: Verlagsges. f. Ackerbau 1935.  
*Eck*: Einführ. in d. techn. Strömungslehre. 1. Theoret. Grundlagen 1935; 2. Strömungstechn. Praktik. Berlin: Springer 1936.  
*Eitel*: Physikal. Chemie d. Silikate. 2. Aufl. Leipzig 1941.  
*Fuhss, Bruns* u. *Haupt*: Bleivergiftungsgefahr d. Leitungsw. Dresden: Steinkopff 1938.  
*Gross*: Hdb. d. W.Versorgung. 2. Aufl. München: Oldenbourg 1930.  
*Grün*: Der Beton. 2. Aufl. Berlin: Springer 1937.  
*Haase*: a) Werkstoffzerstörung u. Schutzschichtbildg. im W.Fach, Teil I. Berlin: Verlag Chemie 1939.  
 — b) Dasselbe, Teil II. Berlin: Verlag Chemie 1943.  
 Hdb. d. Lebensmittelchemie Bd. VIII. Teil 1—3. Berlin: Springer 1939—1941.  
*Helfer*: Farb. Wandtafeln z. biolog. Gewässerunters. u. -beurteilg. Berlin: Duncker u. Humblot 1937.  
*Heintze*: Wasserbau. Leipzig: B. G. Teubner 1940.  
*Hesse*: Einführung i. d. Arbeitsgebiet d. Zentralheizungsbaues. 3. Aufl. Berlin-Eichwalde: Haenchen 1942.

- Höll*: W. Untersuchung. Dresden: Steinkopff 1943.
- Holl*: Unterteilte Fertig. im Rohrleitungsbau. München: Oldenbourg 1943.
- Imhoff*: Taschenb. d. Stadtentw. 10. Aufl. München: Oldenbourg 1943.
- Kleinogel*: Einflüsse auf Beton. Berlin: Wilh. Ernst u. Sohn 1930.
- Knudsen*: Hydrographische Tabelle. Kopenhagen: Gad und Hamburg: Friedrichsen u. Co. 1940.
- Koehne*: Grundw.-Kunde. Stuttgart: Schweizerbarth 1928.
- Kolkwitz*: a) Pflanzenphysiologie. 3. Aufl. Jena: Gust. Fischer 1935.  
— b) Pflanzenforschung. Bd. 1—22. Jena: Gust. Fischer 1932—1940.  
— u. *Tiegs*: Atlas d. Salzpflanzen. 4. Beih. z. Kl.M. 1927.
- u. *Tödt*: Einfache Unters. v. Boden u. Wasser. Jena: Gust. Fischer 1931.
- Kordatzki*: Taschenbuch d. praktischen  $p_{\text{H}}$ -Messung. München 1934.
- Kortüm*: Kolorimetrie u. Photometrie. Berlin: Springer 1942.
- Kreuz*: Hdb. d. landw. Abw.-Verwertung. Berlin: Ebeling u. Hiehold 1938.
- v. Krüdener* u. *Becker*: Atlas standortkennzeichnender Pflanzen. Wien: Wiecking-Verlag 1942.
- Kuckuck*: Leitf. f. Rohrleger u. Einrichter d. sanit. Techn. München: Oldenbourg 1943.
- Kürgis*: Tiefbautaschenbuch. 4. Aufl. Stuttgart: Franckh 1942.
- Lampert*: D. Leben d. Binnengewässer. Leipzig: Tauchnitz 1925.
- Lange*: Kolorimetrische Analyse. Berlin: Verlag Chemie 1941.
- Lehmann-Neumann*: Bakteriolog. Diagnostik. 2 Bände. 7. Aufl. München: I. F. Lehmann 1927.
- Leick*: Das Wasser in d. Industrie u. im Haushalt. 3. Aufl. Dresden: Steinkopff 1942.
- Lehmann*: Methoden f. d. Untersuchung d. Bodens. Teil I: 1932; Teil II: 1934. Berlin: Verlag Chemie.
- Löwe*: Optische Messungen. 4. Aufl. Dresden: Steinkopff 1943.
- Lutz*: Anleitung f. Rohrinstallateure u. Heizungsmonteuere. Broschüre. Halle: Karl Mahrhold 1940.
- Macchia*: a) Der Phosphatrostschutz. Berlin: Verlag Chemie 1940.  
— b) Ergänzt.-Bd.: Fortschr. auf d. Gebiet d. Phosphatierung 1942.
- Meyer, A. F.*: a) Trinkw. aus Talsperren. München: Oldenbourg 1937.  
— b) Der W.Meister. Broschüre. München: Oldenbourg 1939.
- Mrugewsky*: Unters. u. Beur. v. W, u. Brunnen an Ort u. Stelle, 2. Aufl. Berlin: Urban u. Schwarzenberg 1942.
- Netz*: a) Dampfkessel. Leipzig: B. G. Teubner 1934.  
— b) Wärmewirtschaft. Leipzig: B. G. Teubner 1935.
- Oberhoffer*: Das techn. Eisen. 3. Aufl. Berlin 1936.
- Ohlmüller-Spitta-Olszewski*: Unters. u. Beurteilung d. Wassers u. d. Abw. Berlin: Springer 1931.
- Olszewski*: Chem. Technologie d. W. Sammlg. Göschen Nr. 909 (1925).
- Ost-Rassow*: Lehrb. d. chem. Technologie. Leipzig: Max Jähnicke 1943.
- Permutit-A.-G.*: Das Permutit-Handbuch. Berlin 1941.
- Pfleiderer*: a) Kreiselpumpen. Berlin: Springer 1932.  
— b) Dampfkesselschäden. Berlin: Springer 1934.
- Prinz*: Hdb. d. Hydrologie. Berlin: Springer 1923.  
— u. *Kampe*: Hdb. d. Hydrologie. Bd. II: Quellen und Mineralquellen. Berlin: Springer 1934.
- Ruttner*: Limnologie. Berlin 1940.
- Schäperclaus*: Lehrb. d. Teichwirtsch. Berlin: Paul Parey 1933.
- Schikorr*: Zersetzungerschein. d. Metalle. Leipzig: Joh. A. Barth 1943.
- Schreiber*: Neue Wege z. biolog. Abw.-Reinigung. München: Oldenbourg 1940.
- Singer*: D. bakteriologische Unters. d. Trinkw. Jena: Gust. Fischer 1931.

- Souci*: Chemie d. Moores m. besond. Berücksicht. d. Huminsäuren. Stuttgart: Ferd. Enke 1938.
- Splittgerber*: Kesselspeisew. Berlin: Verlag Chemie 1938.
- Stradtmann*: Stahlrohrhdb. Essen: Vulkan-Verlag 1940.
- Thienemann*: D. Binnengewässer. Samml. v. Einzeldarstellungen. Stuttgart: Schweizerbarthsche Verlagsbuchh.
- a) Bd. III: *Chappuis*: Tierwelt d. unterirdischen Gewässer. 1927.
- b) Bd. IV: *Naumann, Einar*: Grundlinien d. experiment. Planktonforsch. 1929.
- c) Bd. XII: *Maucha*: Hydrochem. Methoden in d. Limnologie. 1932.
- d) Bd. XIII: *Pia*: Kohlensäure u. Kalk. 1933.
- Tillmans*: D. chem. Unters. v. W. u. Abw. Halle a. d. S.: Wilhelm Knapp 1932.
- Tödt*: Messung u. Verhüt. d. Metallkorrosion. Berlin: W. de Gruyter 1941.
- Tönnesmann*: W.-Verbandverordnung. 2. Aufl. München: Beck 1942.
- Uhdén*: Fortschritt. in d. Hydrometrie. Berlin: Walter Krug 1940.
- Urbach*: Stufenphotometr. Trinkw.-Analyse. Wien: Haim 1937.
- Vogel*: Sulfitzellstoff-Ablaugeverwertung. Sammlung *Pommerer*, H. 43. Stuttgart: Enke 1939.
- Vogt*: a) Lehrb. d. Bäder- u. Klimaheilkde. Berlin: Springer 1940.
- b) Bäder u. Kurorte. Hdb. Öff. Gesdh.dienst Bd. VI. Berlin 1936.
- Weidner*: Taschenb. d. Trinkw. Leipzig: Ambrosius Barth 1942.

### III. Anweisungen, Richtlinien und Normen.

- 1 Anweisung f. d. Einrichtung u. d. Betrieb öffentl. W.Versorgungsanlag. v. 16. VI. 1906. Beil. z. d. Veröff. d. ksl. Gesd. amtes 1906, Nr. 30.
- 2 *Werescagin, G. I.*: Methoden d. hydrochem. Analyse in d. Limnologie. Vereinig. d. Limnologie, Standardisations-Komm. Stuttgart: Schweizerbarth 1931.
- 3 „Kesselbetrieb“, Betriebserfahr. 2. Aufl. Vereinig. d. Großkesselbesitzer. Berlin: Springer 1931.
- 4 Hyg. Leitsätze f. d. Trinkw.Versorgung (Entwurf). Veröff. Med.verw. 38, H. 1 (1932).
- 5 Einheitsverfahren d. W.Unters. Sonderblatt f. Kesselspeisew. V. d. Ch., Arbeitsgr. f. W. Chem. (Nachdruck in Vorber.).
- 6 Entwurf v. Vorschlägen f. V. d. Ch. Einheitsverfahren f. d. Abw.unters. Bearb. v. *Nolte* 1934.
- 7 Untergr.Abw. d. Fachgr. Bauwesen: Anw. f. d. Durchführung v. Niederschlagsmessungen. München: Oldenbourg 1936.
- 8 Richtl. f. d. Ausführung u. Veränderung. v. Wasserleitungsanlag. in Gebäuden. Berlin: D. Ver. v. Gas- u. Wasserfachm. 1936.
- 9 DIN 8103. Grundbegriff d. Härte u. Alkalität. DIN 8106. Chemikalienlösungen zur Bestimmung von Härte, Alkalität u. fr. Kohlensäure.
- 10 DIN 8105 Nov. 1936. Best. d. Kohlensäure.
- 11 Ver. f. Wasserversorgungsbelange in Holland. Zusammenfass. Bericht d. Kommission f. Kupferrohre. Ref. W.Abw. 35, 188 (1937).
- 12 DIN 4850, Okt. 1937; DIN 4851, Okt. 1937. Richtl. f. d. Durchführung u. Verwert. v. Korrosionsversuchen an Metall (Dechemavordrucke f. d. Auswert. v. Korrosionsvers.).
- 13 DIN 4045, Mai 1937, Formelzeichen u. Begriffsbezeichn. in d. Abw.Technik.
- 14 Untergr.Abw. f. Fachgr. Bauwesen: Anw. z. Auswert. von Schreib-Regenmesseraufzeichn. f. wirtschaftl. Zwecke. Sonderdr. aus G.I. 60, 22 (1937).
- 15 Richtl. d. Deutsch. Gemeindetag. f. d. landw. Verwert. d. Gem.Abw. G.I. 60, 457 (1937).

- 16 Best. Anschluß Blitzabl. G.WF. 80, 604 (1937).
- 17 *Möller*: Neue Schweiz. Vorschrift. betr. Trinkw. u. Mineralw. Monats-Bull. Schweiz. Ver. Gas- u. W.Fachm. 18, 194 (1938).
- 18 Ratgeber f. Wäschereien u. ähnl. Betriebe. Weiches W.? Berlin-Charlottenburg: Verlag d. Wäscherei- u. Plättereiztg 1938.
- 19 *Denner* u. *Koehne*: Richtl. f. d. Erforsch. d. Grundw.-Verhältn. Landesanst. f. Gewässerkunde. Berlin 1938.
- 20 Richtl. f. d. W.Güterkarten-Reichsminist. d. landwirtschaftl. Verwalt. 1938, Nr. 24, 699.
- 21 DIN 8101 u. 8102, Dez. 1938; W.enthärt.mittel (Prüfverfahren DIN 8101, Herstellung von Standardw. DIN 8102).
- 22 *Wollmann*: Norm. u. Auswert. d. Heilwasseranalysen. Reichsfremdenverkehrsverband 1939.
- 23 Richtl. f. d. Verwend. v. Beton u. Steinzeug i. d. Abw. Technik. G.I. 62, 95 (1939).
- 24 DIN 4899 U.Zentr. Warmw.bereit. Maßnahm. z. Korrosionsverhütung. März 1939.
- 25 *Reinhold*: Festlegung v. Begriffsbezeichn. in d. W.Wirtschaft (W.Versorgung- u. Abw.Technik). G.I. 62, 598 (1939).
- 26 Einheitsverfahren d. physikal. u. chem. W.Untersuchung. Berlin: Verlag Chemie 1940.
- 27 Richtlinien f. d. Benutzung d. W.Rohrnetzes zur Erdung der elektrischen Starkstromanlagen. G.WF. 83, 290 (1940) u. 86, 42 (1943).
- 28 DIN 1988, Sept. 1940; Bau und Betrieb v. W.Leitungsanlag. in Grundstück.
- 29 DIN 3265, Sept. 1940, v. Abortdruckpüler.
- 30 DIN 3266, Sept. 1940, v. Rohrbelüfter.
- 31 DIN 3267 E, Sept. 1940, v. Rückflußverhindern.
- 32 Richtl. f. W.Aufbereit.anlag. Vereinig. d. Großkesselbesitzer. 3. Aufl. Berlin: Beuth-Vertrieb 1940.
- 33 Eignung v. Speisew.Aufbereit.anlagen im Dampfkesselbetrieb. Arbeitsgemeinschaft. Dtsch. Kraft- u. Wärmeingenieur (ADK.). Berlin: VDI-Verlag 1940.
- 34 DIN 8104, Juni 1940. Best. v. Härte u. Alkalität.
- 35 D. chem. W.statistik d. deutsch. W.Werke. D. Ver. v. Gas- u. Wasserf. 1941.
- 36 Analysennorm. Normativbest. f. d. Unters. d. natürl. Heilw. Fremdenverkehr 6, Nr. 46 (1941).
- 37 *Manthey-Horn, Meinck, Sander, Schmidt*: Chem. Unters. von Abw., Schlamm und Vorfluter. Kl.M. 17, H. 4/9 (1941).
- 38 DIN 2000. Leitfäden f. d. Trinkw.Versorgung. 1942.
- 39 *Stangelmayer*: Genormte Rohrleitungsnetze d. Reichsarbeitsdienstes. G.I. 64, 193 (1942).
- 40 Richtl. z. Berechn. d. Kaltw.Leit. in Hausanlag. G.WF. 83, 345 (1940) u. 85, 26 (1942).
- 41 Bau u. Prüfgrundsätze f. Abortspülkäst. G.I. 65, 363 (1942).
- 42 Bau- u. Prüfgrundsätze f. Rattenschutzeinrichtung. G.I. 65, 416 (1942).
- 43 *Langbein*: Aufgaben d. Gemeind. im Abw.Wesen. T.G. 45, 76 (1942). (Bisher 150 Normblätter, z. B. Benzin- u. Fettabscheider, Sinkkästen, Absperrvorrichtungen, Abflußrohre, Steinzeug- u. Betonrohre, Schachtabdeckungen und Straßenabläufe.)
- 44 Richtl. f. d. landwirtsch. Verwert. städt. Abw. RdErl. d. Generalinspektors f. Wasser u. Energie. Deutsche Landeskulturzeitung 1942, 134.
- 44a Richtlinien f. d. landw. Verwert. bes. Verregnung v. Molkeerjabw. G.I. 65, 434 (1942).
- 45 *Heilmann*: Richtl. f. d. landw. Verwert. städt. Abw. G.I. 64, 286 (1942).

- 46 Prüfzwang u. Metalleinsatz in d. Grundst. Entw. Sonderveröff. d. Reichsarbeitsbl. 1942, vgl. G.I. 65, 342 (1942).
- 47 Zinkwolle f. Muffendichtungen u. gußeiserner Abflußrohre. Prüfausschuß f. Grundstücksentwässerungsanlagen b. Dtsch. Gemeindetag. G.I. 65, 238 (1942).
- 48 DIN 1986, Febr. 1942. Techn. Vorschriften f. Bau u. Betrieb v. Grundstücksentwässerungsanlagen.
- 49 *Heilmann*: D. Prüfungsausschuß f. Grundst.Entw.Anlagen b. Dtsch. Gemeindetag. G.I. 65, 219 (1942).
- 50 *Remy*: Richtsätze f. d. Benennung anorgan. Verbin. Ch. 55, 267 (1942).
- 51 Richtl. f. d. Anforderung. an d. Beton b. Grundstücksentwässerungsanlag. G.I. 66, 146 (1943).
- 52 Fettabscheider. Überblick über Verordnungen. G.I. 66, 147 (1943).
- 53 *Geiger*: Einheitsl. Absperrrichtungen f. Abw. u. W.Versorgungsleitungen. G.I. 66, 240 (1943).
- 54 Verbot des Gebrauchs der Wünschelrute u. d. Heranziehung von Wünschelrutengängern. Reichsverkehrsbl. 1943, Nr. 3, 15. RdErl. d. Generalinsp. f. Wasser u. Energie v. 22. I. 1943.
- 55 Landwirtschaftl. Verwertung städt. Abfallstoffe. Deutsche Landeskulturzeitg 12, Nr. 2, 27/28 (1943). RdErl. d. Reichsmin. f. Ernährung u. Landwirtschaft v. 11. I. 1943.
- 56 Vereinbarung zwischen dem RMdL. u. dem Gen.-Insp. f. W. u. E. über Abgrenzung ihrer Aufgaben auf den Gebieten d. Gesundheits- u. Wasserwesens. RdErl. d. Reichsmin. d. Inn. v. 9. VIII. 1943.
- 57 Reinhaltung der Gewässer. Min.-Bl. Reichs- u. Preuß. Min. d. Inn. 8, 104 Nr. 47, 1784/86 (1943). RdErl. d. Reichsmin. d. Inn. v. 15. XI. 1943.
- 58 Richtl. f. d. Anforderung. an Beton bei Grundstücksentwässerung. Deutsch. Gemeindetag G.I. 66, 146 (1943).
- 59 *Kämpfer*: DIN 1979, Techn. Vorschriften f. Bauleist., Zentralheizungs-, Lüftungs- u. zentrale Warmw.bereitungsanlagen. G.I. 66, 184 (1943).
- 60 DIN 4046. Formelzeich. u. Begriffsbezeichnungen in d. W.versorgungstechnik. Dez. 1943.
- 61 *Reinhold*: Die Grenzbelastung eines Gewässers durch Abwässer. T.G. 47, 1 (1944) — durch Hausabw. G.I. 67, 152 (1944).

## Sachverzeichnis.

A bedeutet Abbildung.

- Abdampfdruckstand 43.  
Abflußgeschwindigkeit 17.  
Abflußmenge 17.  
Abläufe aus Kläranlagen 155.  
Absetzbecken 202.  
Absetzgläser 41.  
Absetzkrumme 202.  
Abwasser, Allgemeines 7, 198.  
—, Belebungsverfahren 205, 207.  
—, Beregnung 206.  
—, biolog. Reinigung 206.  
—, Einteilung 198.  
—, Fällungsmittel 203.  
—, Gasgewinnung 204.  
—, gewerbliche 208.  
—, anfallende Mengen 208.  
—, anorganische 190.  
—, arsenhaltige 151.  
—, Einfluß auf Behandlung 209.  
—, Einfluß auf Kanalisation 208.  
—, Einteilung 209.  
—, in Mischung mit städtischem 208.  
—, organische 194, 208.  
—, Reinigung 210.  
—, Untersuchungsbefunde 210.  
—, Verwertung 210.  
—, von Abdeckereien 209.  
—, von Ammoniakwerken 97, 101.  
—, von Beizereien 56, 81, 112, 115, 190, 209, 210, 211.  
—, von Bleichereien 208.  
—, von Brauereien 210.  
—, von Braunkohlengruben 186, 190, 209.  
—, von Brennereien 210.  
—, von Drahtziehereien 209.  
—, von Düngemittelfabriken 190.  
—, von Dynamitfabriken 209.  
—, von Färbereien 114.  
—, von Flachsрröstereien 88.  
—, von Fischmehlfabriken 215.  
—, von Galvanisieranstalten 56, 112, 115, 191, 208.  
Abwasser, gewerbliche, von Gaswerken 76, 208, 209, 210.  
—, von Gerbereien 114, 208, 209, 215.  
—, von Gruben 81.  
—, von Hefefabriken 88, 208.  
—, von Hüttenbetrieben 98.  
—, von Hydrierwerken 102, 209.  
—, von Kaliwerken 81, 101, 104, 209.  
—, von Kokereien 101, 105, 208, 209, 210.  
—, von Kupferhütten 115.  
—, von Lederfabriken 76, 105, 114, 209.  
—, von Leuchtgasfabriken 209.  
—, von Messingziehereien 115, 190.  
—, von Molkereien 208, 210.  
—, von Montanfabriken 209.  
—, von Papierfabriken 208, 209.  
—, von Preßhefefabriken 210.  
—, von Preßspanfabriken 190.  
—, von Salinen 101, 104.  
—, von Sauerkrautfabriken 208.  
—, von Schwelereien 76, 101, 208.  
—, von Schlachthöfen 209.  
—, von Seiden- und Zellstoffabriken 76, 208, 209, 210.  
—, von Sodafabriken 101, 209.  
—, von Sprengstoffabriken 190, 210.  
—, von Stärkefabriken 56, 88, 190, 210.  
—, von Sulfitzellstoffabriken 101, 209, 210, 211.  
—, von Verkupferungsanstalten 115.  
—, von Vulkanfaserfabriken 112.  
—, von Walzwerksbetrieben 56.  
—, von Wollwäschereien 210.  
—, von Zinkblendegruben u. Zechwerken 112.  
—, von Zuckerfabriken 56, 78, 105, 189, 208, 209, 210, 211.

- Abwasser, häusliche 199.  
 —, Heißvergärung 205.  
 —, Kennzeichnungen 17.  
 —, korrespondierende Proben 23.  
 — -Pilze 120, 164, 189, 194.  
 — -Rieselfelder 206.  
 —, Schlammfäulung 204.  
 —, Schlammrocknung 204.  
 —, Sielhaut 215.  
 —, städtisches 10, 200.  
 —, —, Katalysatoren 203.  
 — —, Fettgehalt 201.  
 — —, Frischerhaltung 200.  
 — —, Konzentration 201.  
 — —, Sandbehandlung 206.  
 — —, landwirtschaftliche Verwertung 201.  
 — —, mechanische Reinigung 201.  
 — —, Menge 200.  
 — —, pH-Wert 200.  
 — —, Trennverfahren 200.  
 — Stauseen 206.  
 — Tauchkörper 207.  
 — Teiche 206.  
 — Tropfkörper 207.  
 —, Untersuchung an Ort und Stelle 32.  
 —, Untersuchungsbefunde 207.  
 —, Wellen 189.  
 —, Zersetzung 4.  
 Acidität in Abwässern 209.  
 — — angreifenden Wassers 214.  
 —, Bestimmung 56.  
 — in Gewässern 185.  
 — — Trinkwässern 140.  
 — — Warmwasseranlagen 169.  
 Aggressive Wässer 211.  
 — —, Allgemeines 211.  
 Aggressivität, Ansteigen der — 212.  
 —, Bestimmung 212.  
 — — nach Heyer 60.  
 — — nach Kegel 61.  
 — — nach Strohecker 51.  
 — des Betons 213.  
 Aggressivität durch Böden 215.  
 — durch elektrische Ströme 213.  
 — der Metalle 217.  
 — in Mischwässern 212.  
 Aktivierungsverfahren nach Kolk-  
 witz 132.  
 — — Kohle z. Wasserbehandlung  
 138, 145, 151, 162, 176.  
 Algen in Filteranlagen 165.  
 — Schwimmbädern 182.  
 | in Stauseen 164.  
 Alkalität im Badewasser 182.  
 —, Bestimmung 52.  
 — in Gewässern 185.  
 — in Kesselwässern 174.  
 — in Trinkwässern 141.  
 Alkalitätszahl 175.  
 Alkaliverbrauch (s. Acidität) 140.  
 Aluminat 144, 182.  
 Aluminium, Angriff auf — 220.  
 —, Bestimmung 106.  
 —, chemische Eigenschaften 220.  
 —, Eloxalverfahren 220.  
 — -gefäße, Schwarzfärbung 220.  
 —, hygienische Bedeutung 220.  
 — -legierungen 220.  
 — -sulfat z. Ausflockung 144, 182.  
 — -Schutzmaßnahmen 220.  
 —, Verwendung von — 220.  
 —, Vorkommen 220.  
 — in Warmwasserversorgungsanlagen  
 167.  
 — -wolle 221.  
 Ammoniak-Bestimmung 83, 146.  
 — -Bildung 146.  
 — -Chlorverfahren 147.  
 — in Gewässern 191, 197.  
 —, Proteid- (s. Proteidammoniak) 84,  
 146.  
 — -Störung bei Wasserbehandlung  
 147.  
 — im Trinkwasser 146.  
 Ammoniakwirkung auf Beton 215.  
 Anabaena 164.  
 Angreifende Wässer (s. aggressive —)  
 211.  
 Angriffsfähigkeit (s. Aggressivität) 212.  
 Antimonelektrode 49.  
 Ansiedelungsmethode 132.  
 Aphanizomenon 164.  
 Arsen-Bestäubung 189.  
 — -Bestimmung 98.  
 — -Entfernung 151.  
 — in Abwässern 151.  
 — in Fischgewässern 189.  
 — in Kampfstoffen 151.  
 — in Mineralwässern 150.  
 — in Trinkwässern 150.  
 — -Vergiftung 151.  
 — -Vorkommen 98, 150.  
 Asterionella 164.  
 Atamentverfahren 213.  
 Ätzalkalität 52, 141, 174.  
 Ätznatron-Soda-Enthärtung 177.  
 Ausstriche auf Nährböden 125, 126.

- Bacteriophagen** 160.  
**Bacterium prodigiosus** 14.  
 — coli, Grenzwerte in Freiluftbädern 181.  
 — —, Grenzwerte in Hallenbädern 184.  
 — —, Grenzwerte im Trinkwasser 161.  
 — — -Nachweis 124, 160, 181, 197.  
**Bakterien-Abtötung** 161, 182.  
 — im Boden 13, 145, 160.  
 — -Einteilung 120.  
 —, Eisen — 120, 163.  
 —, nachträgl. Infektion mit — 21, 162.  
 —, nitrifizierende 146.  
 —, pathogene 120, 160.  
 — im Reinigungsprozeß 160, 194, 206.  
 —, Schwefel — 146.  
**Bakterien, sulfatreduzierende** 145.  
 — zugabe 13.  
**Bakteriologischer Befund** 159.  
**Bakteriologische Proben, Entnahme** 121.  
 — —, Transport 121.  
 — Untersuchung 120.  
**Bakteriologische Untersuchung an Ort u. Stelle** 122.  
 — Allgemeines 120.  
**Bäder, bakteriolog. Befund** 181, 183.  
 —, biolog. Befund 181, 183.  
**Badewasser** 180.  
 —, Allgemeines 180.  
 —, Untersuchungsbefunde 181.  
**Basenanhydride** 33.  
**Basenaustauscher** 178, 180.  
**Behälter, baulicher Zustand** 21.  
**Belastung, zulässige eines Gewässers** 69.  
**Belebungsverfahren** 207.  
**Belüftung des Wassers** 143.  
**Belüftungsbecken** 205.  
**Bergwerkswasser** 215.  
**Betonangriff** 213.  
 —, erhärtet 213.  
 — -herstellungswasser 213.  
 — richtlinien f. Anforderungen 216.  
 — -schutzmaßnahmen 216.  
**Besichtigung von Abwasserverhältnissen** 16.  
 — von Oberflächenwasser 16.  
 — von Wasserversorgungsanlagen 17.  
**Bewässerung, Aufgaben der** — 7.
- Biochem. Sauerstoffbedarf (s. Sauerstoff)** 67.  
**Biolog. Befund bei Trinkwässern** 162.  
**Biologische Reinigungsverfahren** 206.  
 — Selbstreinigung 4, 160, 188, 195.  
 — Untersuchung 128.  
**Bio-Oxydation** 4.  
 — —, Gleichgewicht m. Reduktion 193.  
 — -Reduktion 4.  
**Bitumen** 210, 216, 218, 223, 224, 225.  
**Bituminierung von Beton** 216.  
**Blähschlamm** 205.  
**Bleiaufnahme aus Rohren** 223.  
 —, Angriff auf — 221.  
 —, Bestimmung 116.  
 — -erkrankung 159, 223.  
 — -Grenzwerte 159, 223.  
 —, Hygienische Bedeutung 223.  
 —, Lösungsvermögen 117.  
 — — im Neubau 223.  
 — — mit Antimon 221.  
 — —, Schutzschichten 223.  
 — —, verzinnte 223.  
 — -schutzmaßnahmen 223, 226.  
 — im Trinkwasser 159.  
 —, Vorkommen 159.  
 —, Technische Eigenschaften 224.  
 — -Zerstörungsursachen 221.  
 — -Zinnmantelrohre 221.  
**Bleirohrangriff von außen und innen** 225.  
**Blitzableitung, Anschluß an** — 213.  
**Boden, Angriff durch** — (s. Aggressivität) 212.  
 —, Baugrund-Untersuchung, Probeentnahme 215.  
 — -Filterwirkung 13, 159.  
 — -greifer 131.  
 — -nahes Wasser 193.  
 —, Probeentnahme 131.  
 —, verunreinigter 100, 153, 159, 221, 225.  
**Bodenwasser** 13.  
**Bonder-Verfahren** 231.  
**Brackwasser** 97.  
**Brauer-Vogel-Behandlung von Aluminium** 220.  
**Brenckatechin** 75.  
**Brunnen, Anforderungen** 18.  
 —, Besichtigung 17.  
 — -Drahtwurm 163, 165.  
**Brutschrank, transportabler** 124.  
**Bunte Reihe (Nährböden)** 125, 127.

- Calcium in Gewässern 11, 187.**  
 — -carbonat-Ausscheidung 186.  
 — -Kohlensäure-Gleichgewicht 61, 219, 226.  
 — — -Kohlens.-Gleichgew.-Störung durch Assimilation 101.  
 — — -schuttschicht 219, 226.  
 — — -schuttschicht, Anforderung an — 227.  
**Calciumcarbonat, Übersättigung an — 177.**  
 — -chlorid, Geschmacksgrenze 149.  
 — -sulfoaluminat 214.  
**Caporit 182.**  
**Carbonathärte, Bestimmung 101, 152.**  
 — —, Richtzahl bei Wässern 153.  
 — -zahl n. Mayer 153.  
**Chemische Bestimmungsarten 28.**  
 — — Untersuchung 28.  
 — —, Utensilien 29.  
**Chlorbedarf 94.**  
 — —, Verhältniszahl z. Kaliumpermanganatverbrauch 143, 184, 197.  
 — -behandlung (Chlorung) 162.  
 — -behandlung (von Bädern) 182, 183.  
 — -Bestimmung 91.  
 — -bindungsvermögen 94.  
 — -Entfernung 95.  
 — -phenolgeschmack, Beseitigung 162.  
 — -Sodalauge 182.  
 — -Überschußverfahren 137, 145, 162.  
 — -Zahl 94, 197.  
 — -zehrung, Bestimmung 95, 197.  
**Chlorid, Bestimmung 96.**  
 — im Meerwasser 97.  
 — bei Filtrationsvorgängen in Sandschichten 150.  
 —, Geschmacksgrenzen 150.  
 — in Fischgewässern 187.  
 — im Kesselwasser 174.  
 — im Kesselspeisewasser 177.  
 — im Trinkwasser 149.  
 — -wirkung auf Beton 215.  
**Chrom-Bestimmung 114.**  
 —, Vorkommen 114.  
**Chromatbestimmung 114.**  
 — als Korrosionsschutz 114, 218.  
**Chloothrix 158.**  
**Crenothrix 158.**  
**Dampfspaltung 172.**  
 Darstellung der Ergebnisse 33.  
 Desinfektion des Wassers 162, 182.  
 Detritus in bodennahem Wasser 193.  
**Detritus, Untersuchung 132.**  
 Dichlorphenolindolphenol-Probe 5, 79.  
 Dreissenia 165.  
 Dretsche 26, 131.  
 Durchflußthermometer 35.  
 Durchsichtigkeits-Bestimmung 38, 40.  
 Dynobryon 164.  
**Einwohnergleichwerte 196.**  
 Einzugsgebiet 17, 20.  
 Eisen, Angriff auf — 224.  
 —, Bedeutung in Gewerbebetrieben 156.  
 — -bakterien, Wucherung in Leitungen 156.  
 — -beseitigung 157.  
 — -(II)-Bestimmung 108.  
 — -(III)-Bestimmung 110.  
 — -(Gesamt)-Bestimmung 109.  
 — -chlorid, Behandlung mit — 144; 182, 203.  
 — -fadenbakterien 120, 163.  
 — -gehalt, sehr hoher in Wässern 155.  
 — -haut 74.  
 — -rohre 224.  
 — —, Schutzmaßnahmen 225, 226.  
 — —, verzinkte 223.  
 — —, bituminierte 224.  
 — im Rohrnetz (Wiedervereisung) 157.  
 —, Schüttelprobe 107.  
 — in Abwässern 209, 210.  
 — in Gewässern 187.  
 — in Trink- u. Brauchwässern 155.  
 Elektrische Ströme, Aggressivität durch — 213.  
 Eiweiß, Abbau im Fluß 194.  
 Elka-Heißvergärungsverfahren 205.  
 Eloxalverfahren bei Aluminium 220.  
 Emailleapparaturen 167.  
 Endoagar 124.  
 Entcarbonisierung 144.  
 Entchlorung 91, 161, 183.  
 Enteisenung 157.  
 Entgasung (Kesselspeisewasser) 176.  
 Enthärtung 176.  
 Entkalkung, biogene 186.  
 Entkeimung 161, 182, 183.  
 Entkieselung 178.  
 Entkupferung 210.  
 Entmanganung 158.  
 —, Kies, Prüfung 112.  
 Entsandung 202.  
 Entnahme (s. Probeentnahme) 21.

- Entnahmeapparate f. d. bakt. Untersuchung 120.  
 — — f. d. biolog. Untersuchung 128.  
 — — f. d. chem. Untersuchung 27A, 29A.  
 Entölung 176.  
 Entphenolung 210.  
 Entsäuerung 168.  
 —, Anhaltspunkte f. Notwendigkeit 219.  
 —, Überwachung 212.  
 Entwässerung, Aufgaben der — 7.  
 Erdboden (s. Boden) 215.  
 Erosion der Metalle 221.  
 Ersatzstoffe b. Warmwasserversorgungsanlagen 167.  
 Eternitrohre 213.  
  
 Fabriken, Standortwahl 196, 211.  
 Fairsche Belastungsformel eines Gewässers 68.  
 Fäkalien, chem. Untersuchung auf — 73.  
 Fällungsmittel (s. Flockungsverfahren bei Abwasser) 203.  
 Farbstoffe, standardisierte f. Bakt. 124.  
 Färbung, Bestimmung 37.  
 —, Beurteilung 138.  
 Farbversuche 13.  
 Faulgruben, häusliche 199.  
 Faulschlamm 204.  
 Faulung 210.  
 Fäulnisfähigkeit 77, 197, 210.  
 —, Prüfung 77.  
 Fäulnisvorgänge in Gewässern 185, 193.  
 Faulprobe (s. Methylenblauprobe) 78.  
 Faulräume, Abwässer 204.  
 Fehlerquellen der chem. Untersuchung 32.  
 Fettabscheider 201.  
 Fett, Angriff durch — 212.  
 — -fänger 201.  
 Filterblätterverfahren n. Siérp 42, 203.  
 Filter, Kolloide durchlassende 37.  
 Filtration (Doppel-) 129.  
 Filzpappe f. Kulturschalen 123.  
 Fischereibiologie, Arbeitsmethoden 132.  
 Fischgewässer 184.  
 —, giftige Pflanzen an 188.  
 Fischereiliche Abwasserkunde 189.  
  
 Fischereilich-chem. Wasseruntersuchung 191.  
 Fliegenplage bei Abwasseranlagen 207.  
 — bei Reinwasserbehältern 165.  
 Fließgeschwindigkeit des Grundwassers 13.  
 — des Oberflächenwassers 17.  
 Flockenfänger 129.  
 Flockungsverfahren 145, 152, 176.  
 — bei Bädern 182, 183.  
 Fluatierung 214.  
 Fluoreszenz, Indikatoren 49, 251.  
 Fluoreszierende Farbstoffe 13.  
 Flußwasser 12.  
 Fontaktoskop 119.  
 Foxsche Sauerstofftablette 66, 247.  
 Freiluftbäder, künstliche 182.  
 —, natürliche 181.  
 Frischschlamm 203.  
 Frostschäden an Leitungen 136.  
  
 Gallionella 163.  
 Gasgehalt im Kesselspeisewasser 176.  
 — im Kesselwasser 171.  
 — im Mineralwasser 15.  
 Gasgewinnung, Abwasser 205.  
 Gassner-Silikat 125.  
 Gärung, saure 4, 210.  
 Gelatinekeimzahl 122, 160, 183, 197.  
 Geländebegehung, orientierende 29.  
 Gelöste Stoffe, Gesamtgehalt 43, 132.  
 — im Vorfluter 194.  
 Geologie, chemische 13.  
 Geologische Karten 14, 31.  
 — Wasserstatistik 14.  
 Geophysikalische Messungen 14.  
 Geruchs beseitigung 137.  
 Geruch, Beurteilung 137.  
 Geruchsprüfung 36.  
 Gesamtcacidität 56.  
 — -alkalität 52.  
 — -härte, Bestimmung 101.  
 — -salzgehalt 174, 194.  
 — -rückstand 43.  
 Geschmacks-Beeinträchtigung d. Organismen 138.  
 — -beurteilung 138.  
 — -prüfung 36.  
 — -verbesserung 138.  
 Gewässer-Aufnahmefähigkeit 195.  
 — zum Baden 180.  
 —, bakteriolog. Befund 197.  
 —, biolog. Befund 198.

- Gewässerverunreinigung, Prüfung  
 auf — 196.  
 Glas-Boiler 167.  
 Glas-Elektrode 50.  
 Gleichgewichtswässer 51, 249.  
 Grenzwerte, Abwässer gereinigter 202,  
 208.  
 —, Mineralwässer 134.  
 —, Trinkwässer 136, 160.  
 Griessche Prüfung 73, 184.  
 Grundwasser, Absinken der 14.  
 —, Allgemeines 13.  
 — -geschwindigkeit (s. auch Fließ-  
 geschwindigkeit) 13.  
 —, künstliches 13.  
 — -seen 13.  
 — -ströme 13.  
 — -strom, Feststellung des — 13.  
 —, uferfiltriertes 13.  
 — -verunreinigung 14.  
 Gußrohre 214.  
 Gütepegel 194.  
 Güteprofil 195.
- Hallenschwimmbäder, Beurteilung 184.  
 —, Wasseraufbereitung 183.  
 Haltbarkeit, relative 79.  
 Haltbarkeitsprüfung 78.  
 Hartbleirohr 221.  
 Härte, Anzeiger f. Wasserverunrei-  
 nigung 153.  
 —, Bedeutung in Brauereien 14.  
 —, — in Fischgewässern 187.  
 —, — in Kesselspeisewasser 154.  
 —, — in Trinkwasser 153.  
 —, — in Wäschereien 154.  
 —, Beseitigung 155.  
 —, Kalk- 142, 226.  
 —, Magnesia- 142.  
 —, Gesamt-Bestimmung 101.  
 —, — -Berechnung 103.  
 —, — -Beurteilung 152.  
 — -Grade 152.  
 Härte, Grade, Analyse aus — 33, 152.  
 —, —, Tabelle der 246.  
 —, Kalk 152.  
 —, Karbonat- 101.  
 —, Magnesia- 152.  
 —, Nichtcarbonat- 103, 152.  
 —, Stufentabelle der — 247.  
 Heilwasser (s. Mineralwasser) 15, 122.  
 Heißwasser 165.  
 Heyer-Marmorversuch 60.  
 Hilfstabellen 244—254.
- Hochleistungstropfkörper 207.  
 Hochofenzement 217.  
 Höchstdruckkessel, Wasseraufberei-  
 tung 179.  
 Huminifizierung 144.  
 Huminhaltiges Wasser, Aufbereitung  
 145.  
 —, —, Bedeutung in Gewerbebetrieben  
 144.  
 Huminsäuren 215.  
 Huminstoffe, Bestimmung 74.  
 —, Einteilung 144.  
 Hüttenzement 217.  
 Hydrometrischer Flügel 31.
- Impfverfahren 180.  
 Indol 85.  
 Indoltiter 125.  
 Inneninstallation 21.  
 Insektenpulverbehandlung 165.  
 Interferometer 45.  
 Ionen, Analyse in — 34.  
 —, Umrechnung in — 244.
- Jauchengruben 18.
- Kalium in Abwässern 208.  
 — in Fischgewässern 188.  
 — in Gewässern 197.  
 — in Trinkwässern 143.  
 Kalium-Permanganatverbrauch, Be-  
 stimmung 70.  
 Kaliumpermanganatz. Wasserbehand-  
 lung 138, 144.  
 Kalkcarbonathärte 152, 210.  
 —, Entsäuerung mit — 141.  
 — -härte, Berechnung der — 105.  
 — -Kohlensäure-Gleichgewicht 219.  
 — -Sodaenthärtung 177.  
 — -Überschußverfahren 158, 180.  
 Kampfstoffe, Arsengehalt 151.  
 Kanalisation, Einfluß gewerblicher  
 Abwässer 208.  
 —, Trennverfahren 200.  
 —, Voll- 200.  
 Kanalwässer, Angriff auf Beton 215.  
 Katadynsilber 162.  
 Kläranlagen 201.  
 —, häusliche 199.  
 Klärbecken 203.  
 Klärschlammverwertung 205.  
 Keimzahl in Badewasser 183, 184.  
 —, Bestimmung 122.  
 — in Gewässern 197.

- Keimzahl im Trinkwasser 160.  
 Kesselbetrieb, Maßnahme 171.  
 —, Überwachung 173.  
 Kesselbrunnen 18.  
 Kesselspeisewasser 176.  
 Kesselsteinbildung 172.  
 Kesselwasser 174.  
 —, Entnahme 25.  
 —, Untersuchung an Ort u. Stelle 33.  
 —, Rückführung 177.  
 Kieselsäure (s. auch Silicat) 99.  
 —, Aufnahme aus Filterkies 152.  
 —, Bedeutung f. Gewerbebetriebe 152.  
 — -bestimmung 99.  
 — — für Kesselspeisewasser 178.  
 — — für Kesselwasser 175.  
 — -beseitigung 152.  
 — -nährboden (s. unter Silicat) 123.  
 — in Trinkwasser 151.  
 Kohlensäure 57.  
 —, Ansteigen des Gehaltes 212.  
 — freie, Bestimmung 57.  
 — —, — -apparat 57.  
 — —, Berechnung 58.  
 — —, Beurteilung 140.  
 —, Gesamt 57.  
 —, kalkaggressive 60, 212.  
 —, — durch Berechnung 60.  
 —, — durch Versuche 60, 61.  
 —, rostschutzverhindernde 57.  
 —, zugehörige 59.  
 Kolititer-Feststellung 126, 127.  
 — —, in gechlorten Wasser 128.  
 Kolizahl 124.  
 Kolloide, Bestimmung 42.  
 Komparator 29.  
 Konservierung von Abwasserproben.  
 — von Plankton 130.  
 — von Schlamm 26.  
 Korrosion, Angriff durch Wasser 211.  
 —, Dampfkessel 171.  
 —, in Heizungsanlagen 169.  
 —, der Metalle 217.  
 —, Versuche an Metallen 219.  
 —, bei Warmwasserversorgungsanlagen 167.  
 Kreislauf des Wassers, natürlicher 5.  
 — über menschliche Betriebe 5.  
 Kresol 74, 75, 235.  
 Krepffilterpapier 37.  
 Kulturen, Anlegung 122.  
 Kupfer, Angriff auf — 228.  
 —, Bestimmung 115.  
 —, hygienische Bedeutung 228.  
 Kupfer, Nachweisapparat 116.  
 —, Schutzmaßnahmen 229.  
 —, Vorkommen 115.  
 — -rohre, verzinte 223, 228.  
 Kupferung 182.  
 Kupremarohre 167.  
 Kühlwasser, Anforderungen an 179.  
 —, Behandlungsverfahren 179.  
 —, chemischer Befund 179.  
 —, biologischer Befund 180.  
 Lackanstriche für Warmwasserbereitung 168.  
 Laugenbrüchigkeit 172.  
 Leitfähigkeit, elektrolytische 43.  
 Leitungen, frostsichere Verlegung 136.  
 —, Wiederinbetriebbringer eingefrorener 136.  
 Leptomit 189.  
 Leptothrix 163.  
 Leuchtgas, Geruch nach — 137.  
 Lichtbrechung 45.  
 Litoralschlamm 193.  
 Lyphanpapier 47.  
 Mache-Einheit 120.  
 Magnesia-Carbonathärte (s. unter Härte) 152.  
 — -Härte 105.  
 Magnesitverfahren 141, 168.  
 Magnesium, Bestimmung 104.  
 — -chlorid, bei Flußversalzung 154.  
 —, —, Geschmacksgrenze 149.  
 — in Fischgewässern 187.  
 —, Verhältnis z. Calciumgehalt 154.  
 — -wirkung auf Beton 215.  
 Mangan, Bedeutung in Gewerbebetrieben 158.  
 — -beseitigung 158.  
 — -bestimmung 111.  
 — -fadenbakterien 120, 163.  
 — in Fischgewässern 187.  
 — -gehalt, sehr hoher 158.  
 — -Kiesprüfung 112.  
 — -Permutit 158.  
 — in Trinkwasser 158.  
 — -Vorkommen 110.  
 Magnoverfahren 141, 151, 168.  
 Marmorentsäuerung 141.  
 — -versuch nach Heyer 60.  
 Meerwasser 7, 97.  
 Merosaprobien 4.  
 Metaphosphat 68, 180, 227.  
 Metalle, Angriff durch Boden 219.

- Metalle, Angriff durch Wasser** 219.  
 —, Einteilung 217.  
 —, Erosion 218.  
 —, Korrosion 217.  
 —, —, Versuche 219.  
 —, —, galvanische Ströme 218.  
 —, Lokalelemente 218.  
 —, Normalpotentiale 217.  
 —, Passivierung 218.  
 —, Polarisation 218.  
 —, Schutzschichten 218/219.  
 —, Spannungsreihe 217.  
 —, Verbindungswärmen mit Sauerstoff u. Schwefel 218.  
 — -zerstörung d. biolog. Vorgänge 219.  
**Metallkunde** 217.  
**Methan in Fischgewässern** 185.  
 — -gasbildung 185.  
**Methylenblauprobe** 5, 78.  
**Methylorange-Acidität** 47.  
 — -Alkalität 47.  
 — zur Farbmessung 47.  
**Milchzucker-Fuchsingelatine nach Bürger** 124.  
 —, Vergärer-Feststellung 126.  
**Milligrammäquivalent (Millival)** 33.  
**Mineralisation** 13, 148.  
**Mineralquellen, Einteilung** 134.  
**Mineralsäuren (s. auch Schwefelsäure)** 140.  
**Mineralwassereinteilung** 132.  
**Mineralwasser, Entstehung** 15.  
 —, Gewinnung 15.  
 —, Grenzwerte 133.  
 —, Normativ-Untersuchungs-Bestimmungen 134.  
 —, Untersuchung an Ort u. Stelle 33.  
 —, Untersuchungsstellen 135.  
**Mischwald** 7.  
**Monelmetall** 229.  
**Moorboden** 216, 225.  
 — -wasser 215.  
**Mörtelangriff** 213.  
**Muffen, gummigedichtete** 224.  
**Mückenplage bei Abwasseranlagen** 207.  
 — bei Bädern 183.  
**m-Wert, Bestimmung** 53, 142.  
 — — in Gegenwart von Phosphat 55.  
**Nadelholzwälder, Abflüsse** 186.  
**Nanocurie** 120.  
**Natriumhypochloritlauge** 182.  
**Natriumbicarbonat, Gehalt** 141.  
**Natronzahl** 55.  
**Nährböden-Lösungen, Verzeichnis** 240—243.  
**Nephelometer** 40.  
**Nichtcarbonathärte** 152.  
 —, Berechnung der — 103.  
**Nickel, Angriff auf** — 229.  
 —, chemische Eigenschaften 229.  
 — -gußeisen 229.  
 —, hygienische Bedeutung 229.  
 — -legierungen 229.  
**Niederschläge (s. auch Regenwasser)** 5.  
**Niederschlagsgebiet** 6.  
 — -messung 6.  
 — -wasser, Bewirtschaftung 5.  
 — —, Untersuchung 6.  
 — —, als Trinkwasser 6.  
**Niphargus** 163.  
**Nitrat, Bedeutung in Gewerbebetrie-  
ben** 149.  
 —, Entstehung 149.  
 —, Bedeutung bei Korrosion 149.  
 —, Behandlung 149.  
 —, Bestimmung 86.  
 —, —, kolorimetrisch 86.  
 —, —, maßanalytisch u. volumetrisch 87.  
 — im Trinkwasser 148.  
 — -wirkung auf Beton 215.  
**Nitrifikationsvorgänge in Schnellfil-  
tern** 147.  
**Nitrifizierende Bakterien** 146.  
**Nitrit, Bedeutung in Gewerbebetrie-  
ben** 148.  
 —, Bestimmung 85.  
 —, —, kolorimetrisch 85.  
 —, —, maßanalytische Bestimmung 86.  
 — im Trinkwasser 147.  
**Normalösungen, Verzeichnis** 232—240.  
**Oberflächenwasser, Einteilung** 7.  
 —, Besichtigung von — 16.  
**Oberirdische Wasserläufe** 11.  
**Objektträgerverfahren, biologisches** 132.  
**Oligosaprobien** 4.  
**Öl, Angriff durch** — 212.  
 —, — auf Beton 200.  
 — in Gewässerung 194.  
 — -haut 74.  
 — in Kesselspeisewasser 74.  
 — -nachweis 74.  
**Organische Säuren, Bestimmung** 56.

- Organische Stoffe im Abwasser 189,  
195, 199-210.  
— — in Bädern 181.  
— —, Beseitigung 144.  
— —, Bestimmung 70.  
— — in Gewässern 189, 194.  
— —, Schäumungsprobe 73.  
— — im Trinkwasser 143.  
Organismen bei Abwasserreinigung  
206, 207.  
— in Bädern 181, 182, 184.  
— in Gewässern 198.  
— im Trinkwasser 163.  
Ortsbesichtigung 21.  
Orzelithe 178.  
Oscillatoria 164.  
Ozon, z. Wasserbehandlung 137, 162.
- Palmitatlösung, Trübung 102.  
Pantosaprobien 198.  
Permutite 178.  
Pflanzen als biolog. Kennzeichen 16.  
Phalkratzer 132.  
Phenole, Beseitigung 210.  
—, Bestimmung 74.  
—, zur Konservierung der Proben 23,  
26.  
Phenolphthalein-Alkalität 47.  
Phosphat (s. auch Trinatrium- und  
Metaphosphat) 88.  
Phosphatbestimmung 88.  
Phosphatverfahren 168.  
—, Adsorption durch den Boden 149.  
— zur Enthärtung 89.  
— -haushalt in Gewässern 188, 193.  
— bei Schutzschichtbildung 220.  
— -schuttschicht, Atramentverfahren  
231.  
— —, Bonderverfahren 231.  
— in Trinkwässern 149.  
— in der Wasserreinigungstechnik 88,  
178.  
Phosphor, Bestimmung 88.  
Photometer 28.  
Physikalische Untersuchung 28.  
pH-Wert 46.  
— im Abwasser (städt.) 200.  
—, durch Berechnung 50.  
—, Beurteilung 139.  
—, elektrometrische Bestimmung 49.  
— in Fischgewässern 185.  
—, Gradmesser f. Aggressivität 51.  
—, kolorimetrische Bestimmung 48.  
Pipettflaschen 31.
- Plankton in Gewässern 198.  
— — Kammer 131.  
—, Konservierung 131.  
—, Membranfilter 130.  
— -Röhrchen 130.  
— -Siebe 129.  
— im Trinkwasser 162.  
— -Untersuchungsgeräte f. Fischerei  
132.  
Planktoskop 131.  
Plumatella 165.  
Polysaprobien 4.  
Porzellanrohre 167, 223.  
Präammonisationsverfahren 146, 162.  
Probeentnahme von Abwasser 22, 215.  
—, Allgemeines 21.  
— -apparate (s. Entnahme) 27.  
— aus Bohr- und Schürflöchern 25.  
— aus Brunnen und Behältern 24.  
— aus Druck- und Heberleitungen 25.  
— von Erdboden 28.  
— für Faulprobe 23.  
— von Kesselspeisewasser 25.  
— für Kohlensäure 27.  
— bei Phenolen 23.  
— aus Quellen 24.  
— für Radioaktivität 119.  
— für Sauerstoff 26.  
— von Schlamm 26.  
— bei Schwefelwasserstoff 77.  
— aus Seen und Talsperren 24.  
— aus Wasserläufen 23.  
Proteid-Ammoniak 84, 146.  
Protozoen 160.  
Prüfung der Aufnahmefähigkeit der  
Gewässer 195.  
Psychoda 207.  
Pufferung 186, 212, 251.  
P-Verfahren 53.  
p-Wert, Bestimmung 53, 139.  
Pyrethrumextrakt 165.
- Quellen, Begriffsbestimmung 14.  
—, Besichtigung 19, 20.  
—, Untersuchung 24.
- Radioaktivität, Bestimmung 119.  
Radium, Beurteilung 133.  
Radon 118.  
Reagenzien, Verzeichnis 232-240.  
Reagenztabletten 31.  
Reaktion 46.  
—, Indikatoren 47, 251.  
Rechen für Abwasserreinigung 201.

- Redoxindikatoren 5.**  
**Reduktionsvermögen des Wassers 70.**  
**Reduktionsvorgänge, chemischer Nachweis 5.**  
**Refraktometrie 45.**  
**Regenwasser (s. unter Niederschlagswasser) 5.**  
 — -speicherung 7.  
 — -Kläranlagen 6.  
 — -ableitung 6.  
**Relative Haltbarkeit 79.**  
 $r_H$ -Wert 5.  
**Rieselfelder 206.**  
**Rohrbrunnen 18.**  
 —, Verringerung der Ergiebigkeit 19.  
**Rohre, Neuverlegung 21.**  
**Rohrüberdeckungshöhe 136.**
- Salzquellen 96.**  
**Salzung 13.**  
**Sandfang f. Abwasser 202.**  
**Saprobien-system 198.**  
**Saprophyten 13.**  
**Sauerstoff-Anspruch der Fische 184.**  
 — -bedarf, biochemischer 67.  
 — —, Verdünnungsmethode 67.  
 — —, direkte Methode 68.  
 — — durch Berechnung 68.  
 — -bestimmung 61.  
 — —, elektrometrische 65.  
 — —, kolorimetrische 61.  
 — —, maßanalytische 62.  
 — —, stationäre Apparaturen 66.  
 — —, Vorarbeiten an Ort u. Stelle 61.  
 — — -bindungsverfahren 169.  
 — — -defizit 66.  
**Sauerstoffflasche 22 A.**  
**Sauerstoffhaushalt 194.**  
**Sauerstoff-Lot nach Tödt 65.**  
 — -pegel 194.  
 — -profil 195.  
 — -sättigungswerte 66.  
 — -skala nach Hofer 61.  
 — im Trinkwasser 142.  
 — -verbrauch 70.  
 — -zehrung 67.  
**Säureanhydride 33.**  
 — -bindungsvermögen 186.  
 — — nach Weigel 52.  
 —, organische freie 56.  
**Seen, Einteilung u. Calciumgehalt 11.**  
 —, eutroph 11.  
 —, oligotroph 11.  
 —, Wasserbewegung 11.
- Selbstreinigungskraft der Gewässer 189, 192, 196.**  
**Sichtscheibe 37, 39.**  
**Sickerleitungen 18.**  
**Sielhaut in Kanalwässern 215.**  
**Silber 114.**  
**Silberbestimmung 115.**  
**Silberung 162, 182.**  
**Silikat (s. auch unter Kieselsäure) 99, 151.**  
**Silikat-Behandlung von Beton 216.**  
 — -Bestimmung 99.  
 — -Keimzahl 123.  
 — -nährboden 123.  
 — -schutzschicht 220.  
 — im Trinkwasser 152.  
**Soda-Entsäuerung 141.**  
 — -sulfatverhältnis (Kesselwasser) 174.  
**Spannungsreihe der Metalle 217.**  
**Spezifische Leitfähigkeit 44.**  
**Sphaerotilus 120, 181, 189.**  
**Spongilla 165.**  
**Sulfat, Bestimmung 81.**  
 — -reduzierende Bakterien 145, 163.  
 — -vorkommen 81.  
**Sulfatwirkung auf Beton 214.**  
**Sulfit (s. auch schweflige Säure) 79.**  
 —, Bestimmung 79.  
 — im Kesselbetrieb 175.  
 — in Warmwasseranlagen 169.  
**Suspendierte Stoffe 40, 132.**  
 — im Vorfluter 192.  
**Synura 164.**
- Schachtbrunnen (s. auch bei Kesselbrunnen) 18.**  
**Schäumungsprobe 73.**  
**Schlackeboden 14, 225.**  
**\*Schlammfall 157, 192, 193, 205.**  
 —, belebten 204.  
 — -dränierung 206.  
 — -faulung b. Abwässern 204.  
 — — in Gewässern 193.  
 — -heißvergärung 205.  
 — -index 205.  
 —, Probeentnahme 26.  
 — -trocknung 204.  
 — -untersuchung an Ort u. Stelle 206.  
 — —, mikroskopisch 206.  
 — -verwertung 205.  
 — im Vorfluter 192.  
**Schlammbehandlung b. Abwässern 203.**  
**Schneesmelzwasser 186.**

- Schöpftthermometer 35.  
 — probe 38, 39.  
 Schriftprobe, genormte 40.  
 Schrifttum 255—269.  
 Schutthalden 14, 98, 216.  
 Schutzgebiete 20.  
 Schutzschicht-Bildung bei Metallen 218, 219.  
 — von Calciumcarbonat 226.  
 — von Phosphat 226.  
 — von Silikat 226.  
 Schüttelprobe 42, 107.  
 Schwebestoffe, absetzbare 41.  
 —, gesamt 42.  
 Schwefelbakterien 145.  
 —\* in faulendem Abwasser 201.  
 Schwefelbakterien in Gewässern 185, 193.  
 Schwefelsäure, freie 215, 225.  
 —, Verbindungen 76.  
 Schwefelwasserstoff, Angriff auf Beton 146.  
 —, Bestimmung 76.  
 — -bildung 145.  
 —, Konservierung von Proben 26, 77.  
 —, Todesfälle durch — 146.  
 — im Trinkwasser 145.  
 Schweflige Säure (s. auch bei Sulfid) 79.  
 — — zur Entchloring 162.  
 Stahl, gekupfertes 227.  
 Standortwahl f. Fabriken 196, 211.  
 Stauseen 164, 193, 206.  
 Stichrohr bei Brunnen 18.  
 Stickstoff in Abwässern.  
 Stickstoffverbindungen, Bestimmungen 82.  
 — in Fischgewässern 188.  
 Stoffe, absiebbare 41.  
 — (s. organ. u. suspendierte) 40, 132.  
 Stoffhaushalt in Fischgewässern 184.  
 Stufenkolorimeter nach Czerny 192.  
 Stufenphotometer (Zeiss) 39, 40.  
 Talsperren, Einteilung 12, 139, 164.  
 —, Schutzgebiet 12.  
 — -wasser, Temperatur 137.  
 Tasche, Untersuchungs- nach Ohle 29.  
 Taschenkomparator (pH-Meßgerät) 29.  
 Tauchkörper, Abwasser 207.  
 Teiche, Abwasserfisch- 206.  
 Temperatur, Bestimmung 35, 136.  
 —, Beurteilung 136.  
 Testlösungen, Verzeichnis 232—240.  
 Thermometer, registrierende f. Boden- 35.  
 —, f. Luft 36.  
 —, f. Wasser 35.  
 Thoriumemanation (Thoron) 119.  
 Titrationsflasche 30A.  
 Tonerdezement 217.  
 Traßzement 217.  
 Trinatriumphosphat 88, 177.  
 Trinkwasser 135.  
 Tropfflaschen 31.  
 Tropfkörper, Abwasser 107.  
 Tropfpipettenflaschen 31.  
 Trübung, Beseitigung 139.  
 —, Bestimmung 38, 43.  
 —, Beurteilung 39, 138.  
 — in Gewässern 184, 194.  
 —, Grade 39, 139.  
 —, in Fischgewässern 184.  
 — durch Luft 139.  
 — smesser, registrierende 139.  
 Tryptophanbrühe 126.  
 Turbinenverkieselung 178.  
 Universalindikator 48.  
 Unterchlorige Säure 182.  
 Untersuchungsbefunde (chemische, bakteriologische und biologische) 197.  
 Untersuchungskästen 132.  
 Uran 119.  
 Uroglenopsis 164.  
 Utensilien für die chemische Untersuchung 29.  
 Vagabundierende Ströme 213, 222.  
 Vakuumrieselungsverfahren 141.  
 Verbrauchsnetz, Besichtigung 21.  
 —, Keimsteigerung 162.  
 Verdünnungswasser f. BSB. 67.  
 Verkrautung von Gewässern 194.  
 Vernickelung 229.  
 Verunreinigung eines Schachtbrunnens 19A.  
 Verunreinigung, sekundäre 164, 189, 194.  
 Verwitterung 13.  
 Verzinkung 223.  
 Verzinnung 223, 228, 232.  
 Vinidurrohr 223.  
 Vorfluter, zulässige Belastung 69, 196.  
 Vollkanalisation 200.  
 Vorfluter 189, 192.

- Warmwasser, Heizungsanlagen** 165.  
**Warmwasser** 165, 215.  
 — -versorgungsanlagen, Behandlungsverfahren 167.  
**Warmwasser für Haushalt-, -Wasch- u. Industriezwecke** 166.  
**Wasserarten** 5.  
**Wasserglasdialysat** 123.  
**Wasser für Dampfkesselbetriebe** 171.  
**Wasserfarbe-Bestimmung** 38.  
**Wasser-Gucker** 39.  
 — -läufe, oberirdische 11.  
 — —, unterirdische 13.  
 — -statistik, geologische 14.  
 — —, chemische 135.  
 — -stauer 13.  
 — -stein 180.  
**Wasserstoff-Ionenkonzentration** 46.  
 — -superoxyd b. Wasserbehandlung 162, 183.  
**Wässer, angreifende** 211.  
 —, salzarme 211.  
 —, saure 212.  
 —, weiche in Mischung mit harten 212.  
**Wirtschaftswasser** 135.  
**Wofatite** 178.  
**Wolframelektrode** 50.  
**Wünschelrute** 14.
- Zapfhahnfilter** 130.  
**Zement-Anmachwasser** 213.  
 — -bazillen 214.  
 — -widerstandsfähigmachung 217.  
**Zersetzlichkeitsprüfung** 77.  
**Zink, Angriff auf —** 230.  
 —, chem. Eigenschaften 230.  
 — -armaturen 228.  
 — -bestimmung 113.  
 — -grenzwert 231.  
 — -haut 112.  
 —, Hygienische Bedeutung 231.  
 — -schutzmaßnahmen 230.  
 — -überzug (Verzinkung) 230.  
**Zink-Überzüge bei Warmwasseranlagen** 167.  
 — -vergiftungen 190, 231.  
 —, Vorkommen 112.  
**Zinn, Angriff auf —** 232.  
**Zinn-Bleimantelrohre** 232.  
 —, chemische Eigenschaften 232.  
 — -folie, Aktivierung 89.  
 —, hygienische Bedeutung 232.  
 — -pest 232.  
 — -überzug (Verzinnung) 223, 226, 232.  
 — -seele 232.  
 — bei Warmwasser 167.  
**Z-Verfahren** 206.