

HANDBUCH
DER
LEBENSMITTEL-
CHEMIE

BEGRÜNDET VON

A. BÖMER

A. JUCKENACK

J. TILLMANS

HERAUSGEGEBEN VON

E. BAMES
BERLIN

B. BLEYER
MÜNCHEN

J. GROSSFELD
BERLIN

ACHTER BAND

WASSER UND LUFT

ZWEITER TEIL

UNTERSUCHUNG UND BEURTEILUNG
DES WASSERS I – LUFT



SPRINGER-VERLAG BERLIN HEIDELBERG GMBH

WASSER UND LUFT

ZWEITER TEIL
UNTERSUCHUNG
UND BEURTEILUNG DES WASSERS I
—
LUFT

BEARBEITET VON
A. HELLER · R. KAMPE · R. KOLKWITZ · H. LEHMANN†
W. OLSZEWSKI · O. SPITTA · A. SPLITTGERBER

SCHRIFTLEITUNG:
B. BLEYER UND S. W. SOUCI

MIT 126 ABBILDUNGEN



SPRINGER-VERLAG BERLIN HEIDELBERG GMBH

ISBN 978-3-662-01707-4 ISBN 978-3-662-02002-9 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-662-02002-9

ALLE RECHTE, INSBESONDERE DAS DER ÜBERSETZUNG
IN FREMDE SPRACHEN, VORBEHALTEN.
COPYRIGHT 1940 BY SPRINGER-VERLAG BERLIN HEIDELBERG
URSPRÜNGLICH ERSCHIENEN BEI JULIUS SPRINGER IN BERLIN 1940
SOFTCOVER REPRINT OF THE HARDCOVER 1ST EDITION 1940

Vorbemerkung.

In der Vorbemerkung zu Band VIII/1 dieses Handbuches wurde darauf hingewiesen, daß die Fülle des Stoffes es notwendig machte, eine Unterteilung in Teilbände vorzunehmen.

Band VIII/1 enthält dementsprechend die Technologie des Trink- und Brauchwassers, der häuslichen und gewerblichen Abwässer, sowie die Technologie des Kesselspeisewassers und einen Beitrag über Wasserrecht.

Band VIII/2 sollte die Verfahren zur Untersuchung des Trink-, Brauch- und Abwassers und die Beschreibung und Untersuchung der Mineralwässer einschließlich ihrer Hydrologie sowie der Peloide (Heilschlamme, Heilmoore und ähnliches) behandeln und im Anschluß daran die Tafelwasserverordnung und einen Beitrag über die Untersuchung der Luft bringen.

Durch besondere kriegsbedingte Verhältnisse ist es nicht möglich gewesen, alle Beiträge gleichzeitig druckfertig zu machen. Um das Erscheinen der fertigestellten Beiträge aber nicht länger zu verzögern, war es erforderlich, den vorgesehenen Band VIII/2 nochmals zu unterteilen.

Teilband VIII/2 enthält im wesentlichen die Verfahren zur Untersuchung des Trink-, Brauch- und Abwassers, die Beiträge über die Hydrologie sowie über die Untersuchung der Luft.

Teilband VIII/3, dessen Herausgabe ebenfalls bald zu erwarten ist, wird die Beschreibung und Untersuchung der Mineral- und Heilwässer und der Peloide sowie die Tafelwasser-Verordnung enthalten.

Der Beitrag „Hydrologie“, Verfasser Prof. Dr. R. KAMPE, Bad Ems, ist zwar hauptsächlich auf die Mineralquellen abgestellt, doch enthält er auch, darüber hinausgehend, allgemeine Hinweise; er ist deshalb in dem Teilband VIII/2 zum Abdruck gekommen; im Teilband VIII/3 wird nochmals auf ihn verwiesen werden.

Um die getrennte Benützung der Teilbände zu erleichtern, wurden die Sachverzeichnisse gesondert gehalten und die Seitenzählungen für jeden Teilband getrennt vorgenommen.

Die Herausgeber.

Inhaltsverzeichnis.

Untersuchung und Beurteilung des Wassers I.

	Seite
Untersuchung des Trink- und Brauchwassers mit Hinweisen auf die Untersuchung des Abwassers. Von Dipl.-Chem. Dr. Wo. OLSZEWSKI-Dresden. (Mit 7 Abbildungen)	1
A. Vorarbeiten und Probeentnahme	1
I. Vorbemerkungen	1
II. Vorarbeiten	1
1. Trink- und Brauchwasser	2
2. Fluß- und Seewasser	3
3. Abwasser	3
III. Häufigkeit der Entnahmen	4
Trink- und Brauchwasser S. 4. — Flußwasser S. 4. — Abwasser S. 4.	
IV. Art der Entnahme	5
a) Entnahme aus Brunnen S. 5. — b) Entnahme aus Bohr- und Schürflöchern S. 6. — c) Entnahme aus Quellen S. 6. — d) Entnahme aus Druckleitungen S. 6. — e) Entnahme aus Behältern S. 7. — f) Entnahme aus Heber- und Saugleitungen S. 7. — g) Entnahme aus Seen und Talsperren S. 7. — h) Entnahme aus Wasserläufen S. 7. — i) Entnahme von Abwässern S. 7.	
V. Die zu entnehmende Wassermenge	8
VI. Probeentnahmegefäße und ihre Behandlung	9
VII. Entnahmeapparate	10
1. Entnahme aus einer bestimmten Tiefe	10
a) Für die bakteriologische Untersuchung S. 10. — b) Für die chemische Untersuchung S. 10.	
2. Entnahme von Schlammproben	12
B. Mit der Probenahme zu verbindende Arbeiten	12
I. Ambulante chemische Untersuchung	12
1. Wasser	12
2. Abwasser	15
II. Temperatur	16
III. Filtration	17
IV. Konservierung	17
V. Transport der Proben	17
C. Untersuchung	18
I. Planung der in Betracht kommenden Untersuchungen für verschiedene Zwecke	18
a) Untersuchung von Niederschlagswasser S. 18. — b) Untersuchung von Oberflächenwasser S. 18. — c) Untersuchung von Abwasser S. 19. — d) Untersuchung von Trink- und Brauchwasser S. 19.	
II. Sinnesprüfung (im Laboratorium)	20
a) Geruch S. 20. — b) Geschmack S. 22.	
III. Chemische und physikalische Untersuchung	22
1. Spezifisches Gewicht	22
2. Trübung	22
a) Bestimmung mit Sichtscheibe und Durchsichtigkeitszylinder S. 22.	
b) Bestimmung mit Trübungslösungen S. 23. — c) Bestimmung mit optischen Apparaten S. 23. — d) Bestimmung mit photoelektrischen Geräten S. 24.	
3. Färbung	24
a) Bestimmung mit Vergleichslösungen S. 24. — b) Bestimmung mit festen Vergleichsfarben S. 25. — α) Bestimmung im HELLIGE-Komparator S. 25. — β) Bestimmung mit OSTWALDschen Farbplättchen S. 25. — c) Bestimmung mit optischen Geräten S. 25.	
4. Suspensierte Stoffe und deren Glühverluste	26
Qualitativer Nachweis S. 26. — a) Indirekte Bestimmung S. 26. — b) Direkte Bestimmung S. 26.	

	Seite
5. Abdampfdruckstand und dessen Glühverlust	28
a) Gesamtdruckstand S. 29. — b) Abdampfdruckstand S. 29. — c) Glühverlust des Abdampfdruckstandes S. 30. — d) Sulfatdruckstand S. 30.	
6. Elektrolytisches Leitvermögen	31
a) Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit S. 31. — b) Leitfähigkeitstitration S. 32.	
7. Lichtbrechung	32
8. Kolloide	34
Vorbehandlung S. 34. — Vorprüfung S. 34. — a) Bestimmung des Trübungsgrades S. 34. — b) Schüttelprobe nach BECK und VON DARANYI S. 35. — Quantitative Bestimmung S. 35. — a) Filtration durch Ultrafilter nach ZSIGMONDY S. 35. — b) Ultramikroskopische Betrachtung S. 35. c) Fällung mit einem Elektrolyten S. 35. — d) Unterschied zwischen Interferometeranzeige und spezifischer Leitfähigkeit S. 35.	
9. Wasserstoffionenkonzentration (p_H -Wert)	36
a) Colorimetrische Bestimmungen S. 37. — α) Einfarbige Indicatoren S. 37. — β) Mehrfarbige Indicatoren S. 37. — b) Elektrometrisches Verfahren S. 38. — c) Bestimmung durch Berechnung S. 40.	
Die Wasserstoffionenkonzentration als Gradmesser für die Aggressivität von Wässern	40
a) Verfahren von STROHECKER S. 40. — b) Verfahren von LANGE-LIER S. 41.	
10. Acidität und Säureverbrauch	42
Qualitativer Nachweis S. 43. — Acidität S. 44. — Bestimmung der organischen Säuren in Abwässern S. 45. — Säureverbrauch S. 46.	
11. Gesamtkohlensäure	48
12. Bicarbonat und gebundene Kohlensäure	49
Begriffsbestimmung und qualitativer Nachweis S. 49. — Ausführung nach den Einheitsverfahren S. 50. — a) Carbonat sowie gebundene Kohlensäure S. 50. — b) Bicarbonat sowie Bicarbonatkohlensäure S. 50.	
13. Freie Kohlensäure	51
Qualitativer Nachweis S. 51. — Quantitative Bestimmung S. 51. — a) Maßanalytisches Verfahren S. 51. — b) Differenzbestimmung S. 52. — c) Bestimmung durch Berechnung S. 52.	
14. Zugehörige und aggressive Kohlensäure	53
a) Zugehörige Kohlensäure S. 53. — b) Kalkaggressive Kohlensäure S. 53. — Rechnerische Ermittlung S. 54. — Durch Marmorauflösungsversuch nach HEYER S. 54. — c) Rostschutzverhindernde Kohlensäure S. 55.	
15. Organisch gebundener Kohlenstoff	56
a) Saure Oxydation S. 56. — b) Alkalische Oxydation S. 56.	
16. Gesamtstickstoff	58
a) Bestimmung bei Anwesenheit von Nitrit- und Nitratstickstoff S. 58. b) Bestimmung bei Abwesenheit von Nitrit- und Nitratstickstoff S. 59. — c) Bestimmung des Stickstoffgehaltes der Schwebestoffe S. 60.	
17. Organisch gebundener Stickstoff	60
a) Bestimmung durch Berechnung S. 60. — b) Analytische Bestimmung S. 60.	
18. Ammoniak und Ammoniumverbindungen	61
Qualitativer Nachweis S. 61. — Quantitative Bestimmung S. 61. — a) Colorimetrisches Verfahren S. 61. — b) Maßanalytische Bestimmung S. 63.	
19. Proteid- und Albuminoidammoniak sowie Aminosäuren	63
a) Proteidammoniak (Proteidstickstoff) nach WINKLER S. 63. — b) Albuminoidammoniak (Albuminoidstickstoff) S. 64. — c) Aminosäuren nach FOLIN-CIOCALTEU S. 64.	
20. Nitrit	65
Qualitativer Nachweis S. 65. — Quantitative Bestimmung S. 65. — a) Differenzbestimmung S. 65. — b) Colorimetrische Bestimmung S. 66.	
21. Nitrat	67
Qualitativer Nachweis S. 67. — Quantitative Bestimmung S. 67. — a) Colorimetrische Verfahren S. 68. — b) Maßanalytische Verfahren S. 69. — c) Gasvolumetrische Bestimmung S. 70.	

	Seite
22. Sauerstoff	71
Qualitativer Nachweis S. 71. — Quantitative Bestimmung S. 71. —	
a) Colorimetrische Verfahren S. 71. — b) Maßanalytische Verfahren	
S. 72. — c) Elektrometrisches Verfahren S. 73.	
23. Sauerstoffdefizit, Sauerstoffzehrung, biochemischer Sauerstoffbedarf . .	74
a) Sauerstoffdefizit S. 74. — b) Die Sauerstoffzehrung S. 75. — c) Der	
biochemische Sauerstoffbedarf S. 75.	
α) Die Verdünnungsmethode S. 76. — β) Die Nitratmethode S. 77.	
γ) Die direkte Methode S. 77.	
24. Sauerstoffverbrauch (Kaliumpermanganatverbrauch)	78
Quantitative Bestimmung S. 79. — Vorbehandlung S. 79. — a) Be-	
stimmung nach KUBEL-TIEMANN S. 80. — b) Bestimmung nach SCHULZE-	
TROMMSDORFF S. 81.	
25. Ozon	81
Qualitativer Nachweis S. 81. — Quantitative Bestimmung S. 82.	
26. Wasserstoffsuperoxyd	82
Qualitativer Nachweis S. 82. — Quantitative Bestimmung S. 82. —	
a) Colorimetrisches Verfahren S. 82. — b) Maßanalytisches Verfahren S. 82.	
27. Freies Chlor, Hypochlorit, Chloramine	83
Qualitativer Nachweis S. 83. — Quantitative Bestimmung S. 83. —	
a) Maßanalytisch S. 83. — b) Colorimetrisch S. 84.	
28. Chlorbedarf	85
a) Begriffsbestimmungen S. 85. — b) Ausführung S. 85.	
29. Chlorzehrung	86
Verfahren nach BRUNS S. 86. — Chlordiagramm-Methoden S. 87.	
30. Chlorzahl	87
31. Chlorid	89
Qualitativer Nachweis S. 89. — Quantitative Bestimmung S. 89. —	
a) Optische Verfahren S. 89. — b) Maßanalytisches Verfahren S. 89.	
32. Jodid	91
Quantitative Bestimmung nach VON FELLEBERG S. 91.	
33. Fluorid	92
Qualitativer Nachweis S. 92. — Quantitative Bestimmung S. 92.	
34. Gesamtschwefel	93
35. Organisch gebundener Schwefel	93
a) Analytische Bestimmung S. 93. — b) Bestimmung durch Berech-	
nung S. 94.	
36. Schwefelwasserstoff und Sulfid	94
Qualitativer Nachweis S. 94. — Quantitative Bestimmung S. 95. —	
a) Colorimetrische Verfahren S. 95. — α) Mit Bleiacetat S. 95. — β) Mit	
Phosphorwolframsäure S. 95. — γ) Mit CAROSchem Reagens nach vor-	
heriger Destillation S. 95. — δ) Mit Antimontartrat S. 96. — b) Maßana-	
lytische Verfahren S. 96. — α) Ohne vorherige Destillation S. 96. —	
β) Nach vorheriger Destillation S. 96.	
37. Fäulnisfähigkeit und relative Haltbarkeit	97
a) Fäulnisfähigkeit S. 97. — α) Nachweis durch Geruch und Bleiacetat	
S. 97. — β) Methylenblauprobe S. 98. — γ) Indirekte Methode nach	
DUNBAR und THUMM S. 98. — b) Relative Haltbarkeit S. 98.	
38. Bestimmung des Sulfates	99
Qualitativer Nachweis S. 99. — Quantitative Bestimmung S. 99. —	
a) Optische Verfahren S. 99. — b) Maßanalytische Verfahren S. 100. —	
c) Gewichtsanalytisches Verfahren S. 101.	
39. Sulfit	102
Qualitativer Nachweis S. 102. — a) Mit Kaliumjodatstärkepapier	
S. 102. — b) Farbreaktion nach EGGRIWE S. 102. — c) Farbreaktion nach	
BÖDEKE S. 103. — Quantitative Bestimmung S. 103. — a) Direktes Ver-	
fahren S. 103. — b) Bestimmung durch Destillation S. 103.	
40. Thiosulfat	105
Qualitativer Nachweis S. 105. — Quantitative Bestimmung S. 105.	
41. Rhodanverbindungen	105
Qualitativer Nachweis S. 105. — Quantitative Bestimmung S. 105.	
42. Cyanverbindungen	105
Qualitativer Nachweis S. 106. — Quantitative Bestimmung S. 106.	

	Seite
43. Phosphat	106
a) Gesamtphosphor S. 107. — α) Durch Aufschluß mit Säure S. 107. —	
β) Durch Veraschung S. 108. — b) Anorganisch gebundener Phosphor	
S. 108. — Qualitativer Nachweis S. 108. — Quantitative Bestimmung	
S. 108. — a) Optische Verfahren S. 108. — b) Colorimetrische Verfahren	
S. 109. — c) Maßanalytisches und gewichtsanalytisches Verfahren S. 110.	
44. Arsenverbindungen	111
Vorbehandlung S. 112. — Qualitativer Nachweis nach GUTZERT	
S. 112. — Quantitative Bestimmung S. 112. — a) Colorimetrische Ver-	
fahren S. 112. — b) Gewichtsanalytisches Verfahren S. 113. —	
45. Kieselsäure und Silicat	113
Qualitativer Nachweis S. 113. — Quantitative Bestimmung S. 114. —	
a) Colorimetrisches Verfahren S. 114. — b) Gewichtsanalytische Bestim-	
mung S. 114.	
46. Alkalien (Kalium und Natrium)	115
a) Bestimmung durch Berechnung S. 115. — b) Gewichtsanalytische	
Bestimmung S. 115. — c) Maßanalytisches Verfahren S. 116.	
47. Kalium	117
a) Maßanalytisches Verfahren S. 117. — b) Colorimetrisches Ver-	
fahren S. 117. — c) Bestimmung durch Berechnung S. 118.	
48. Natrium	118
a) Gewichtsanalytisches Verfahren S. 119. — b) Colorimetrisches Ver-	
fahren S. 119. — c) Bestimmung durch Berechnung S. 119.	
49. Calcium	119
Qualitativer Nachweis S. 119. — Quantitative Bestimmung S. 120. —	
a) Gewichtsanalytische Bestimmung S. 120. — b) Maßanalytische Be-	
stimmung S. 120. — c) Bestimmung durch Berechnung S. 121.	
50. Magnesium	122
Qualitativer Nachweis S. 122. — Quantitative Bestimmung S. 122. —	
a) Im Filtrat der Calciumbestimmung S. 122. — α) Gewichtsanalytische	
Bestimmung S. 122. — β) Maßanalytische Bestimmung S. 122. — b) Direkt	
im zu untersuchenden Wasser S. 123. — α) Maßanalytische Bestimmung	
S. 123. — β) Colorimetrische Bestimmung S. 123. — c) Durch Berechnung	
S. 124. — Bestimmung des Magnesiumchlorids und des Calciumchlorids	
S. 124. — α) Verfahren nach PRÆCHT S. 125. — β) Nach BOSSHARDT und	
BURAZOW S. 125.	
51. Härte	126
Qualitativer Nachweis S. 127. — Quantitative Bestimmung der Car-	
bonathärte (KH.) S. 127. — Quantitative Bestimmung der Gesamthärte	
(GH.) S. 127. — a) Seifenmethode S. 128. — b) Kaliumpalmitatmethode	
nach BLACHER S. 129. — c) Methode nach WARTHA-PFEIFFER S. 130. —	
d) Bestimmung der Gesamthärte durch Bestimmung des Calciums und des	
Magnesiums S. 130. — e) Bestimmung der Nichtcarbonathärte (Mineral-	
säurehärte oder bleibende Härte) S. 130.	
52. Aluminium	130
Quantitative Bestimmung S. 131. — a) Colorimetrische Verfahren	
S. 131. — α) Mit Alizarin S. 131. — β) Mit Hämatoxylin S. 131. — γ) Mit	
Eriochromcyanin S. 131. — b) Gewichtsanalytisches Verfahren S. 131.	
53. Schwermetalle	132
54. Eisen	133
Qualitativer Nachweis S. 134. — Quantitative Bestimmung des Ge-	
samteisens S. 134. — a) Vorbehandlung S. 134. — b) Colorimetrische	
Verfahren S. 134. — Direkte Bestimmung S. 134. — Indirekte Bestim-	
mung nach Ausfällung durch Ammoniak S. 135. — c) Maßanalytisches Ver-	
fahren S. 136. — Bestimmung der Ferrverbindungen S. 136. — Bestim-	
mung der Ferroverbindungen S. 136. — α) Mit Isonitrosoacetophenon nach	
KRÖHNKE S. 136. — β) Mit α - α_1 -Dipyridyl S. 137.	
55. Mangan	137
Qualitativer Nachweis S. 138. — a) Nach TILLMANS und MILDNER	
S. 138. — b) Nach VOLLHARD S. 138. — Quantitative Bestimmung S. 138.	
a) Colorimetrische Verfahren S. 138. — b) Maßanalytisches Verfahren S. 140.	
56. Zink	140
Qualitativer Nachweis S. 140. — Quantitative Bestimmung S. 141. —	
a) Nephelometrisches Verfahren S. 141. — b) Colorimetrisches Verfahren	
S. 141. — c) Maßanalytisches Verfahren S. 142. — d) Gewichtsanalytisches	
Verfahren S. 143.	

	Seite
57. Chrom	143
Qualitativer Nachweis S. 143. — Quantitative Bestimmung S. 144.	
a) Colorimetrisches Verfahren S. 144. — b) Maßanalytisches Verfahren S. 144.	
58. Blei	144
Qualitativer Nachweis S. 145. — Quantitative Bestimmung S. 145. —	
a) Colorimetrisches Verfahren S. 145. — b) Maßanalytisches Verfahren S. 147. — Prüfung eines Wassers auf Bleilösungsvermögen S. 147.	
59. Zinn	148
Qualitativer Nachweis der Stannosalze S. 148. — Quantitative Bestimmung S. 149.	
60. Kupfer	149
Qualitativer Nachweis S. 149. — a) Mit Diamidoanthrachinonsulfosäure nach UHLENHUT S. 149. — b) Mit Ammoniak S. 149. — Quantitative Bestimmung S. 149. — a) Colorimetrische Verfahren S. 149. — b) Gewichtsanalytisches Verfahren S. 150.	
61. Nickel	151
Qualitativer Nachweis S. 151. — Quantitative Bestimmung S. 151.	
62. Silber	151
Qualitativer Nachweis mit p-Dimethylamidobenzylidenrhodanin nach FEIGL S. 151. — Quantitative Bestimmung S. 152. — a) Colorimetrisches Verfahren S. 152. — b) Elektrometrisches Verfahren S. 152.	
63. Menschliche und tierische Ausscheidungen	152
a) Nachweis von Indican S. 152. — b) Nachweis von Indol und Skatol S. 153. — c) GRIESSche Reaktion S. 153.	
64. Öl, Fett, Seife	154
Qualitativer Nachweis S. 154. — Quantitative Bestimmung S. 154. — a) Bestimmung nach Ausflockung S. 154. — b) Bestimmung nach Eindampfung S. 155.	
65. Rohfaser, Cellulose, Lignin	155
a) Rohfaser S. 155. — b) Lignin S. 156. — α) Nachweis mit Kobaltrhodanid S. 156. — β) Nachweis mit Phloroglucin S. 156. — γ) Nachweis durch Absorptionsspektralanalyse S. 156.	
66. Huminstoffe	156
Qualitativer Nachweis S. 157. — Quantitative Bestimmung S. 157.	
67. Phenole	157
Qualitativer Nachweis S. 158. — Quantitative Bestimmung S. 159. — Vorbehandlung S. 159. — a) Für den Gesamtphenolgehalt S. 159. — b) Für den Gehalt an flüchtigen Phenolen S. 160. — c) Für den Gehalt an nichtflüchtigen Phenolen S. 160. — Ausführung S. 160.	
68. Chlorpikrin	164
D. Darstellung der Ergebnisse	164
E. Anhang	168
I. Untersuchung des Schlammes (insbesondere des Klärschlammes)	168
Grobsinnliche Prüfung	172
a) Farbe S. 172. — b) Geruch S. 172. — c) Konsistenz S. 172.	
Mikroskopische Untersuchung	173
Spezifisches Gewicht	173
Absetzgeschwindigkeit	174
Wassergehalt und Trockensubstanz S. 174. — a) Gesamtwassergehalt S. 174. — b) Drainierfähiges Wasser S. 175. — c) Schlamm eigenes Wasser (Haftwasser) S. 175. — Bestimmung des Glührückstandes S. 175. — Mineralisationsgrad S. 176. — p_H -Wert S. 176. — a) Bestimmung im Schlammwasser S. 176. — b) Bestimmung im Schlamm direkt S. 176. — Organischer Kohlenstoff S. 176. — Gesamtstickstoff S. 177. — Biochemischer Sauerstoffbedarf S. 177. — Schwefel S. 178. — a) Gesamtschwefel S. 178. — b) Schwefelwasserstoff und Hydrosulfid S. 178.	
Fäulnisfähigkeit	178
Die Gasproduktion S. 179. — Gesamtphosphor und Phosphat S. 180. — a) Gesamtphosphor S. 180. — b) Gelöstes anorganisches Phosphat S. 180. — Arsen S. 180. — Eisen- und Mangangehalt S. 180. — In Salzsäure Unlösliches (Sand, Ton usw.) S. 180. — Bestimmung des Ätherextraktes (Fett) S. 181. — Bestimmung des Ätherextraktes mit Seifen S. 181. — Bestimmung des Ätherextraktes ohne Seife S. 181. — Cellulose und Schlammhumus S. 181. — Phenole S. 182. — Sonstige Untersuchungen S. 182.	

	Seite
II. Hilfstabellen	182
1. Berechnung der Carbonathärte und der freien zugehörigen Kohlensäure	182
2. Berechnung der aggressiven Kohlensäure nach LEHMANN und REUSS	183
3. p_H -Indicatoren nach CLARK und LUBS	184
4. Kontrolllösungen von SÖRENSEN mit bestimmtem p_H -Wert	184
5. Nomogramm zur Berechnung des p_H -Wertes nach NACHTIGALL	185
6. Berechnung des p_H -Wertes nach OLSZEWSKI und MAYER	185
7 a. Berechnung des Sättigungsindex nach LANGELIER	186
7 b. p_{Ca}	186
7 c. $p_{Alk.}$	186
8. Vergleichslösungen nach CZENSNY zur Bestimmung des p_H -Wertes für Universalindicator Merck mit Phenolphthaleinzusatz	187
9. Vergleichslösungen nach CZENSNY zur Bestimmung von Nitrit mit Indol	187
10. Vergleichslösungen zur Amidol-Sauerstoffbestimmung	187
11. Vergleichslösungen zur Bestimmung des freien Chlors mit o-Tolidin	188
12. Vergleichslösungen zur Kupferbestimmung mit Pyridin und Rhodan	188
13. Sättigung des Wassers mit Sauerstoff und Luft	188
14. Berechnung des Kaliumpermanganatverbrauches	189
15. Umrechnung der Wasserbestandteile (mg/Liter) in Härtegrade	189
III. Verzeichnis einiger Reagenzien und Standardlösungen	190
IV. Einheitsverfahren	196
Bakteriologische Untersuchung des Trinkwassers. Von Geheimen Regierungsrat Professor Dr. med. O. SPIRRA-Hildesheim. (Mit 20 Abbildungen)	201
Wissenschaftlicher Teil	201
I. Einleitung	201
II. Ökologie (Standortslehre) der Wasserbakterien	202
III. Bemerkungen über Morphologie und Biologie der Bakterien	204
1. Morphologisches	204
2. Biologie der Bakterien	207
a) Verhalten der Bakterien gegen mechanische und physikalische Einwirkungen	207
α) Gegen Filter S. 207. — β) Verhalten gegen verschiedene Temperaturen S. 207. — γ) Verhalten gegen Austrocknung S. 208. — δ) Verhalten gegen Belichtung S. 208. — ϵ) Verhalten gegen Luftdruck, elektrische Einflüsse usw. S. 209.	
b) Verhalten der Bakterien gegen chemische Einwirkungen	209
α) Einfluß von Gasen S. 209. — β) Verhalten der Bakterien gegen die verschiedene Reaktion des Nährmediums S. 209. — γ) Verhalten der Bakterien gegen destilliertes Wasser und chemische Bestandteile, die aus den Kulturgefäßen stammen S. 210. — δ) Verhalten gegen Desinfektionsmittel S. 211.	
c) Ansprüche der Bakterien an Nährmaterial	212
d) Stoffwechselleistungen der Bakterien	213
IV. Die Zurückhaltung der Bakterien durch Filtration	214
V. Bakterien und Boden	216
Technischer Teil	217
I. Vorbemerkung	217
II. Qualitativer Nachweis der Bakterien im Wasser	218
III. Quantitative Bestimmung der Bakterien im Wasser	218
1. Bestimmung durch unmittelbare Auszählung oder durch Verdünnung	218
2. Mittelbare Bestimmung durch Plattenkultur, hauptsächlich nach den amtlichen Vorschriften	218
a) Beschaffenheit und Herstellung des Nährbodens	219
b) Entnahme und Verwahrung der Wasserproben	222
c) Anlage, Aufbewahrung und Konservierung der Kulturplatten	225
d) Keimzählung	228
α) Zählung mit der Lupe S. 230. — β) Mikroskopische Zählung S. 231.	
3. Schätzung der Keimzahl mit Hilfe der Verdünnungsmethode	232
IV. Chemisch-bakteriologisches Verfahren zur annähernden Bestimmung des Bakterienreichtums des Wassers (Sauerstoffgleichgewicht)	233
V. Der Nachweis des <i>Bacterium coli</i> als Indicator für fäkale Verunreinigung des Wassers	234

	Seite
1. Allgemeines zur Colifrage	234
2. Charakteristik des B. coli	236
3. Die quantitative Bestimmung des B. coli	237
a) Durch Plattenkultur	237
b) Annähernd quantitative Bestimmung des B. coli durch das Anreicherungsverfahren (Bestimmung des „Colititers“)	238
4. Die bakteriologisch-chemische Prüfung („Indoltiter“)	243
VI. Nährbodenzusammensetzung	243
1. Konzentriertes Traubenzucker- oder Milchezuckerpeptonwasser	244
2. Einfache Lösung zur Feststellung des Colititers nach FLÜGGE	244
3. Nährboden nach ENDO	244
4. Neutralrotagar nach ROTHBERGER-SCHEFFLER, Modifikation nach OLDEKOP	244
5. Mannitbouillon nach BULÍR	244
6. Trypsinbouillon nach NEISSER-FRIEBER-GERSEBACH	245
VII. Schlußwort	245
Buch-Literatur	246
Biologie des Trinkwassers. Von Univ.-Professor Dr. Dr. R. KOLKWITZ-Berlin. (Mit 19 Abbildungen)	247
A. Einführung	247
B. Beschreibung der im Wasser vorkommenden Lebewesen	248
1. Pflanzliche Organismen	248
a) Eisen- und Manganbakterien	248
b) Schwefelbakterien	252
c) Bakterien anderer Gruppen und Pilze	255
d) Algen, Moose und Farne	257
2. Tierische Organismen	260
C. Methoden der biologischen Trinkwasseruntersuchung	264
D. Beurteilung der Ergebnisse unter Verwendung des „Saprobiensystems“	268
Buch-Literatur	270
Beurteilung des Trink- und Brauchwassers mit Hinweisen auf die Beurteilung des Abwassers. Von Geheimen Regierungsrat Professor Dr. med. O. SPITTA-Hildesheim und Dipl.-Chem. Dr. Wo. OLSZEWSKI-Dresden	271
A. Beurteilung des Trink- und Brauchwassers auf Grund der Ortsbesichtigung. (O. SPITTA-Hildesheim.) (Mit 3 Abbildungen)	271
I. Einleitung	271
II. Trinkwasser und Infektionskrankheiten	272
III. Geologisch-Hydrologisches	274
IV. Die Ortsbesichtigung	276
1. Die Beurteilung von Einzelbrunnen durch die Ortsbesichtigung	277
a) Prüfung auf Verunreinigungsmöglichkeiten von der Seite her	279
b) Prüfung auf Verunreinigungsmöglichkeiten der Brunnen unmittelbar von oben her	280
c) Bedenkliche Nachbarschaften von Wasserfassungsanlagen	281
2. Die Beurteilung von Quellwässern durch die Ortsbesichtigung	284
3. Die Beurteilung von Oberflächenwasser durch Ortsbesichtigung	288
4. Die Schutzzonenfrage	289
5. Die Beurteilung des Leitungswassers im Hause durch Ortsbesichtigung	290
B. Beurteilung des Trink- und Brauchwassers auf Grund der chemischen und physikalischen Untersuchung. (Wo. OLSZEWSKI-Dresden.)	291
I. Allgemeines	291
1. Regenwasser	292
2. Oberflächenwasser	292
3. Grundwasser	294
4. Folgerungen	295
II. Einzelne Bestandteile	296
1. Geruch, Geschmack und Temperatur	296
2. Trübung und Färbung	296
3. Abdampfdruckstand und Glühverlust	297
4. Kohlensäure und p_H -Wert	297

	Seite
5. Stickstoffverbindungen	300
a) Proteid-Ammoniak und Ammoniumverbindungen S. 301. — b) Nitrit S. 301. — c) Nitrat S. 302.	
6. Sauerstoff	303
7. Organische Stoffe	304
a) Sauerstoffverbrauch (Kaliumpermanganatverbrauch) S. 304. — b) Chlorzahl S. 305.	
8. Chlorid	306
9. Jodid	306
10. Fluorid	308
11. Schwefelverbindungen	309
12. Phosphat	310
13. Arsenverbindungen	310
14. Kieselsäure	311
15. Alkalien	312
a) Natrium S. 312. — b) Kalium S. 312.	
16. Härte	312
17. Aluminium	315
18. Eisen und Mangan	315
19. Zink	316
20. Blei	316
21. Kupfer	318
22. Silber	319
23. Menschliche und tierische Ausscheidungen	320
24. Phenole	320
25. Kampfstoffe	321
C. Beurteilung des Trink- und Brauchwassers auf Grund der biologischen Untersuchung. (Wo. OLSZEWSKI-Dresden.)	321
I. Auswirkungen von Verunreinigungen in biologischer Hinsicht	321
II. Biologische Vorgänge und Störungen in wassertechnischen Betrieben	322
D. Beurteilung des Trink- und Brauchwassers auf Grund der bakterio- logischen Untersuchung. (O. SPITTA-Hildesheim.)	323
I. Beurteilung der mit Hilfe von Gelatinekulturplatten erhaltenen Keimzahlen	324
II. Beurteilung des Wassers auf Grund seines Gehaltes an Bacterium coli	327
E. Zusammenfassende Beurteilung auf Grund der Ortsbesichtigung und der Untersuchungsergebnisse. (Wo. OLSZEWSKI-Dresden und O. SPITTA- Hildesheim.)	330
F. Hinweise für die Beurteilung des Abwassers, des Klärschlammes und der Vorfluter auf Grund der chemischen und physikalischen Unter- suchung. (Wo. OLSZEWSKI-Dresden.)	331
I. Allgemeines	331
II. Städtische Abwässer	334
1. Vorbemerkungen	334
2. Suspendierte Stoffe	335
3. Klärschlamm	335
4. Gelöste Stoffe	336
a) Abwasser, Zusammensetzung und Anforderungen an gereinigtes Wasser S. 336. — b) Schwefelhaltige Stoffe S. 337. — c) Stickstoffhaltige Stoffe S. 337. — d) Kohlenstoffhaltige Stoffe S. 337. — e) Notwendigkeit weiterer Untersuchungen S. 337.	
III. Gewerbliche Abwässer	337
IV. Vorfluter	339
1. Zusammenfassende Bemerkungen	339
2. Sauerstoffzehrung und biochemischer Sauerstoffbedarf	343
G. Hinweise für die Beurteilung des Abwassers und der Vorfluter auf Grund der bakteriologischen Untersuchung. (O. SPITTA-Hildesheim.)	344
I. Selbstreinigungsvorgänge	344
II. Beziehungen zur Trinkwasserversorgung	345
III. Beziehungen zur Bäderfrage	346
IV. Natureis	347
Untersuchung und Beurteilung des Kesselspeisewassers und Kesselwassers. Von Dozent Dipl.-Chem. Dr. A. SPLITTGERBER-Berlin. (Mit 6 Abbildungen)	348
A. Einleitung	348
B. Probenahme	352

	Seite
C. Darstellung der Ergebnisse	354
D. Chemische und physikalische Untersuchung	355
I. Kesselspeisewasser und Kesselwasser	355
1. Härte	355
Normung in der Speisewasseraufbereitung und -untersuchung S. 355. —	
a) Verfahren nach BOUTRON und BOUDET S. 355. — b) Verfahren zur	
Ermittlung der Härte in härtearmen Wässern S. 355.	
2. Alkalität, Natronzahl, Alkalitätszahl, Soda-Sulfatverhältnis	357
3. Freie Kohlensäure	360
4. Chlorid	360
5. Sulfat	360
Verfahren nach MUTSCHIN und POLLAK S. 360.	
6. Silicat	361
1. Bedeutung der Kieselsäure S. 361. — 2. Vorkommen im Wasser	
S. 362. — 3. Chemische Ermittlung der Kieselsäure S. 362.	
7. Phosphat	363
8. Gesamtgehalt an gelösten Stoffen	364
a) Leitfähigkeit	364
b) Abdampfdruckstand	365
c) Dichte	365
9. Sauerstoff	366
a) Für Wasser ohne organische Stoffe bzw. ohne Sulfite	367
Verfahren nach WINKLER S. 367.	
b) Für Wasser mit organischen Stoffen bzw. mit Sulfiten	367
Verfahren nach ALSTERBERG S. 367.	
10. Sulfitüberschuß im Kesselwasser	368
11. Wasserstoffionenkonzentration (p_H -Wert)	369
12. Öl	371
13. Zucker im Kesselwasser	371
14. Berechnungen	372
a) Der zur Wasseraufbereitung erforderlichen Zusätze	372
Basenaustauscher auf Kohlegrundlage S. 374. — Basenaustauscher	
(Kationenaustauscher) auf Kunstharzgrundlage S. 375. — Anionen-	
austauscher auf Kunstharzgrundlage S. 376.	
b) Berechnung der zwecks Entsalzung abzublasenden Kesselwassermenge	378
c) Berechnung der rückgeführten Kesselwassermenge	379
II. Kesselstein und Kesselschlamm	379
1. Öl in Kesselstein oder Kesselschlamm	379
2. Mineralbestandteile bei Abwesenheit von Phosphat	380
Schneller Nachweis von Kieselsäure in Kesselstein und Kessel-	
schlamm S. 380. — Gewichtsanalytische Bestimmung S. 380.	
3. Mineralbestandteile bei Anwesenheit von Phosphat	381
4. Porosität	382
5. Stärke von Kesselsteinansätzen in Siederohren	382
III. Korrosionsablagerungen	383
1. Eisenverbindungen	383
Allgemeines S. 383. — Bestimmung von Ferri-, Ferro- und metalli-	
ischem Eisen in einer Probe S. 383.	
2. Chromverbindungen	386
3. Kupferverbindungen	386
E. Beurteilung	387
I. Beurteilung des Kesselspeisewassers und Kesselwassers	387
1. Härte S. 387. — 2. Alkalität, Natronzahl, Alkalitätszahl, Soda-Sul-	
fatverhältnis S. 387. — 3. Freie Kohlensäure S. 387. — 4. Chloride S. 387. —	
5. Sulfate S. 387. — 6. Silicat S. 387. — 7. Phosphat S. 388. — 8. Ge-	
samtgehalt an gelösten Stoffen S. 388. — 9. Sauerstoff S. 388. — 10. Sul-	
fitüberschuß im Kesselwasser S. 388. — 11. Wasserstoffionenkonzentration	
S. 389. — 12. Öl S. 389. — 13. Zucker S. 389.	
II. Beurteilung des Kesselsteins und Kesselschlammes	390
III. Beurteilung der Korrosionsablagerung	391
1. Eisenverbindungen S. 391. — 2. Chromverbindungen S. 392. —	
3. Kupferverbindungen S. 393.	

	Seite
Untersuchung der chemischen Zusatzmittel zur Aufbereitung des Trinkwassers, Brauchwassers, Abwassers und Kesselspeisewassers.	
Von Dozent Dipl.-Chem. Dr. A. SPLITTGERBER-Berlin. (Mit 1 Abbildung.) . . .	394
A. Basen und Laugen	394
1. Ätznatron (Natronlauge)	394
2. Gebrannter Kalk, Ätzkalk	395
3. Kalkhydratpulver	396
4. Kalkmilch	396
5. Kalkwasser	396
6. Ammoniak	397
7. Magnesiumoxyd	397
8. Magnomasse	397
9. Eisen-Magnomasse	398
10. Natriumaluminat	398
B. Carbonate	398
11. Kaliumcarbonat (Pottasche)	398
12. Kalkstein und Marmor	399
13. Soda	399
14. Natriumbicarbonat	400
15. Magnesit	401
16. Bariumcarbonat	401
C. Chloride	401
17. Salzsäure (Chlorwasserstoffsäure)	401
18. Natriumchlorid (Kochsalz, Siedesalz oder Steinsalz)	402
19. Magnesiumchlorid	403
20. Bariumchlorid	403
21. Aluminiumchlorid	404
22. Eisenchlorid	404
D. Sulfate	405
23. Schwefelsäure	405
24. Natriumsulfat	406
25. Magnesiumsulfat	406
26. Ammoniumsulfat	406
27. Aluminiumsulfat	407
28. Eisensulfat	408
a) Ferrosulfat S. 408. — b) Ferrisulfat S. 409.	
29. Kupfersulfat	409
E. Sulfit	409
30. Lösungen von reiner Schwefliger Säure	409
31. Natriumsulfit	410
32. Natriumbisulfit	410
33. Natriumhydrosulfit	411
34. Einfacher Analysengang zum Nachweis der wichtigsten Schwefel-Sauerstoffverbindungen	412
F. Phosphate	413
35. Phosphorsäure	413
36. Unterscheidung der einzelnen Natriumphosphate	413
37. Metaphosphat (Calgon)	416
38. Polyphosphate	417
G. Silicate	417
39. Wasserglas	417
40. Quarzsand (Quarzkies)	418
H. Desinfektionsmittel	418
41. Chloramine	418
42. Hypochlorite	419
I. Entfärbungsmittel	420
43. Bleicherden	420
44. Aktivkohle (A-Kohle)	420
45. Entfärbungskohle	421
46. Braunkohlenkoks	422
47. Kaliumpermanganat	422
48. Schwefelarsen	422
49. Äthylalkohol	422
50. Methanol	423
51. Campher	423

	Seite
Hydrologie, mit besonderer Berücksichtigung der Mineralquellen.	
Von Professor Dr. R. KAMPE-Bad Ems. (Mit 44 Abbildungen.)	424
A. Hydrologie des Bodens	424
I. Der Kreislauf des Wassers	424
II. Das Bodenwasser	425
1. Das Grundwasser	427
a) Erscheinungsformen des Grundwassers	428
b) Grundwasserspiegel	429
c) Temperatur des Grundwassers	431
d) Bewegung des Grundwassers	432
2. Unterirdische Wasserläufe	433
III. Quellen	435
1. Definition und Allgemeines	435
2. Einteilung der Quellen	436
B. Mineralquellenkunde	438
I. Der natürliche Mechanismus der Mineralquellen	438
1. Herkunft des Wassers	438
2. Wärmegehalt der Thermen	439
3. Herkunft des Mineralgehaltes und der Gase	440
Kalium S. 440. — Natrium S. 440. — Lithium S. 440. — Ammonium S. 440. — Calcium S. 440. — Magnesium S. 441. — Eisen S. 441. Weitere Schwermetalle S. 441. — Chlor S. 441. — Brom S. 442. — Jod S. 442. — Fluor S. 442. — Sulfation S. 442. — Hydrocarbonation S. 442. — Borsäure S. 442. — Kieselsäure S. 442. — Gase S. 442.	
4. Weg und Bewegung des Wassers	443
a) Mineralquellensysteme	444
b) Der Mechanismus der aufsteigenden Quellen	446
c) Geiser und gasführende Quellen	449
d) Erbohrte Mineralquellen	454
e) Mineralquellen und süßes Bodenwasser	456
II. Mineralquellentechnik	457
1. Die Fassung der Mineralquellen	457
a) Fassung absteigender Mineralquellen	458
b) Fassung der aufsteigenden Mineralquellen	458
Das Fassungsprojekt S. 460. — Teufen und Bohren S. 461. — Schurffassungen S. 462.	
2. Beobachtung der Mineralquellen	468
a) Ergiebigkeitsmessung	469
A. Wasserergiebigkeit	469
Volumetrische Methode S. 469. — Messung der Augenblicks-ergiebigkeit S. 471. — Wichtigkeit des ungestörten Beharrungszustandes bei Quellenmessungen S. 472. — Ursachen der Ergiebigkeitsänderung S. 473.	
B. Ergiebigkeitsmessung der Quellgase	475
b) Temperaturmessung	476
c) Kontrollanalysen	477
III. Quellenschutz	479
1. Rechtliche Grundlagen	479
2. Der präventive Quellenschutz	479
3. Der reparative Quellenschutz	482
Buch-Literatur	486

Luft.

Von Professor Dr. med. H. LEHMANN †-Berlin und Dr. phil. A. HELLER-Berlin. (Mit 26 Abbildungen.)	487
A. Einleitung (H. LEHMANN †-Berlin-Dahlem)	487
B. Die normalen Bestandteile der Luft (H. LEHMANN †-Berlin-Dahlem)	490
1. Zusammensetzung der Luft	490
2. Stickstoff	491
3. Sauerstoff	491
4. Kohlendioxyd (Kohlensäure)	492
5. Wasserdampf	495
6. Ozon	496

	Seite
7. Wasserstoffsperoxyd	498
8. Die Gesamtwirkung der Luft (Klimawirkung)	498
9. Lüftung von Räumen; Klimaanlage	502
C. Die Verunreinigungen der Luft (H. LEHMANN †-Berlin-Dahlem)	503
I. Gasförmige Verunreinigungen der Luft	503
1. Kohlendioxyd (Kohlensäure)	503
2. Kohlenoxyd	506
3. Die Gruppe der Reizgase	512
a) Schwefeldioxyd (Schweflige Säure)	514
b) Chlorwasserstoff (Salzsäure) und Chlor	517
c) Salpetersäure	519
d) Nitrose Gase	520
e) Ammoniak	520
f) Schwefelsäure und Fluorwasserstoff	521
4. Schwefelwasserstoff	522
5. Schwefelkohlenstoff	524
6. Riechstoffe	524
7. Selten im Freien oder in nichtgewerblichen Räumen vorkommende gas- förmige Verunreinigungen der Luft	525
a) Arsenwasserstoff und andere Arsenverbindungen	525
b) Äthylenoxyd	527
c) Blausäure und Cyanderivate	527
d) Nicotin	529
e) Benzin und Benzol	529
II. Korpuskuläre Verunreinigungen der Luft	530
1. Staub und Ruß	530
2. Belebte Bestandteile (Bakterien usw.)	542
D. Die Untersuchung der Luft	545
I. Physikalische Verfahren zur Untersuchung der Luft (A. HELLER-Berlin-Dahlem)	545
1. Temperatur	546
2. Feuchtigkeit	546
3. Bewölkung	549
4. Niederschläge	550
5. Luftdruck	551
6. Wind	551
7. Abkühlungsgröße	553
8. Sonnenintensität	553
9. Sonnenscheindauer	554
10. Helligkeit	554
11. Sicht	554
12. Luftelektrizität	554
13. Radioaktivität	555
II. Chemische Verfahren zur Untersuchung der Luft (A. HELLER-Berlin-Dahlem)	555
A. Gasförmige Luftbestandteile und -verunreinigungen	557
1. Sauerstoff	557
2. Stickstoff	557
3. Kohlendioxyd	557
4. Kohlenoxyd	564
Qualitativer Nachweis	564
Palladiumchlorür S. 564. — Ammoniakalische Silberlösung S. 565.	
Hämoglobinverfahren S. 565. — Kupferchlorürlösung S. 567.	
Quantitative Bestimmung	567
Das Palladiumchlorürverfahren nach v. FODOR S. 567. — Das Jod- pentoxydverfahren S. 568. — Andere Verfahren, welche durch Oxyda- tionsmittel oder Verbrennen das Kohlenoxyd in Kohlendioxyd über- führen S. 571.	
5. Ozon	572
6. Wasserstoffsperoxyd	574
7. Schwefelwasserstoff	575
8. Schwefeldioxyd und Schwefelsäure	577
Quantitative Verfahren	577
Bestimmung als Bariumsulfat S. 577. — Bestimmung mit Chrom- säure S. 578. — Bestimmung mit Jod S. 578. — Standardmethoden S. 579.	

	Seite
9. Mercaptan	581
10. Schwefelkohlenstoff	582
11. Chlorwasserstoff (Salzsäure)	582
12. Chlor, Brom und Jod	583
13. Ammoniak	583
14. Nitrose Gase, Salpetrige Säure und Salpetersäure	584
15. Arsenwasserstoff	584
16. Fluorwasserstoff (Flußsäure)	585
17. Cyanwasserstoff (Blausäure) und Dicyan	585
18. Äthylenoxyd (T-Gas)	586
19. Flüchtige organische Stoffe	586
20. Reduktionsvermögen verunreinigter Luft	587
B. Feste Luftverunreinigungen	587
1. Quantitative Bestimmung	587
a) Aktive Sedimentation	588
Gewichtsmäßige Bestimmung S. 588. — Optische Bestimmung S. 589. — Colorimetrische Bestimmung S. 590.	
b) Passive Sedimentation	591
Gewichtsmäßige Bestimmung S. 591. — Optische Bestimmung S. 591. — Colorimetrische Bestimmung S. 593.	
2. Artmäßige Staubuntersuchung	593
III. Untersuchung der Luft auf belebte Bestandteile (Bakterien usw.) (H. LEH- MANN †-Berlin-Dahlem)	595
Sachverzeichnis	600

Inhalt von Band VIII/3.

- Charakteristik, Untersuchung und Beurteilung der Mineralwässer.** Von Professor Dr. R. FRESSENIUS-Wiesbaden, zusammen mit Dr. W. DICK und W. M. HARTMANN-Wiesbaden.
- Charakteristik, Untersuchung und Beurteilung der Peloide (Torfe, Schlamme, Erden).** Von Dozent Dr. phil. habil. S. W. SOUCL-München mit Beiträgen von Dr. W. BENADE-Berlin.
- Deutsche Gesetzgebung über Wasser. (Die Verordnung über Tafelwässer.)** Von Oberlandesgerichtspräsident i. R. Dr. jur. H. HOLTHÖFER-Berlin.

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

Von

DIPL.-CHEM. DR. W. OLSZEWSKI-Dresden.

Mit 7 Abbildungen.

A. Vorarbeiten und Probeentnahme.

I. Vorbemerkungen.

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

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

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

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

II. Vorarbeiten.

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

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

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

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

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

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

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

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

1. Trink- und Brauchwasser.

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

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

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

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

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

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

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

2. Fluß- und Seewasser.

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

3. Abwässer.

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

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

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

Bei städtischen Abwässern sind folgende Erörterungen anzustellen:

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

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

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

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

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

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

III. Häufigkeit der Entnahmen.

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

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

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

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

Industrielle Werke und Betriebe stoßen häufig ihre Abwässer kurzzeitig, manchmal sogar in der Nacht ab. In solchen Sonderfällen empfehlen GUNDEL und STERP², bei der Flußwasserkontrolle in einem 24-Stunden-Versuch örtliche Verschmutzungsquellen durch unangemeldete Untersuchungen hinsichtlich Menge und Beschaffenheit der Abwasserführung näher zu prüfen.

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

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

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

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

³ Vgl. Gesundh.-Ing. 1929, 52, 65.

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

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

IV. Art der Entnahme.

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

a) Entnahme aus Brunnen.

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

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

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

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

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

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

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

b) Entnahme aus Bohr- und Schürflöchern.

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

c) Entnahme aus Quellen.

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

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

d) Entnahme aus Druckleitungen.

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

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

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

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

e) Entnahme aus Behältern.

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

f) Entnahme aus Heber- und Saugleitungen.

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

g) Entnahme aus Seen und Talsperren.

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

h) Entnahme aus Wasserläufen.

GUNDEL und SIERP¹ empfehlen die fließende Welle auf ihrem Gang durch das Flußbett ständig, möglichst von der Quelle bis zur Mündung während einer Fahrt zu verfolgen und dabei den Abwasserzuläufen besondere Aufmerksamkeit zu schenken. Das Gleiche soll auf sämtliche Nebenflüsse ausgedehnt werden. Da aber Ausscheidungen und Umsetzungen aller Art in den seichteren Teilen des Flusses erfolgen, sind zur Feststellung der durchschnittlichen Zusammensetzung in einem bestimmten Fließquerschnitt bei größeren Wasserläufen (Flüsse, Ströme) Einzelproben nicht nur im Stromstrich, sondern auch an beiden Ufern und unter Umständen auch in verschiedenen Tiefen zu entnehmen und Durchschnittswerte zu bilden. Kommt es dagegen mehr auf die Ermittlung von Höchstwerten der Verunreinigung eines Wasserlaufes an, so sind Proben an verschiedenen Stellen zur Einzelbeurteilung zweckmäßiger. Auch bei Wässern mit geringer Bewegung, denen salzhaltiges, spezifisch schwereres Wasser zuläuft, wird man an den seichten und am Grunde der tiefen Stellen Proben nehmen. Bei Flüssen mit sehr starker Strömung muß man sich der an festen Stangen angebrachten Entnahmeapparate bedienen. Bei der Entnahme von schlammführenden Wässern ist außerdem auf möglichst genaue Erfassung der ungelösten, absetzbaren Stoffe zu achten.

i) Entnahme von Abwässern.

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

¹ Siehe Fußnote 7, S. 12.

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

Das Schöpfen der Proben muß zweckmäßig in Fließrichtung erfolgen.

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

V. Die zu entnehmende Wassermenge.

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

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

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

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

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

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

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

¹ Vgl. Gesundh.-Ing. 1929, 52, 66.

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

³ Siehe Fußnote 1 a, S. 1.

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

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

5. Eventuell kommt noch eine Probeflasche für Phenolbestimmung und eine Flasche für die Schwefelwasserstoffbestimmung (s. unter Abwasserprobeentnahme) und für die Untersuchung auf Schwermetalle mit Säure beschickte Flaschen in Frage (vgl. S. 10).

Für eine gewöhnliche Abwasseruntersuchung reichen gewöhnlich 2 Liter aus¹. Für eine eingehende Untersuchung sind etwa 5 Liter erforderlich.

Die vollständige Abwasserprobeentnahme setzt sich mengenmäßig aus folgenden Einzelproben zusammen².

1. Glasstöpselflasche von 1000–2000 ccm Fassungsvermögen für die Gesamtuntersuchung.
2. Glasstöpselflasche von 125 ccm Fassungsvermögen für die Sauerstoffbestimmung mit Ätznatronzusatz.

3. Die gleiche Flasche für die Sauerstoffzehrung ohne Zusatz.

4. Glasstöpselflasche von 250–1000 ccm Inhalt für die Phenolbestimmung mit Ätznatronzusatz (etwa 3 g/Liter).

5. Eine inhaltlich geeichte Glasstöpselflasche von 250 ccm Inhalt mit Cadmiumacetatzusatz für die Schwefelwasserstoffbestimmung.

6. Zwei Glasstöpselflaschen von je 50 ccm Fassungsvermögen für die Faulprobe im filtrierten und im unfiltrierten Abwasser.

7. Eventuell Glasstöpselflasche von 150 ccm Inhalt für die Bestimmung der relativen Haltbarkeit.

8. Eventuell weitere Glasstöpselflaschen verschiedenen Inhaltes für besonders zu konservierende oder zu sterilisierende Proben.

VI. Probeentnahmegefäße und ihre Behandlung.

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

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

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

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

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

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

¹ Gesundh.-Ing. 1929, 52, 65.

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

³ Siehe Fußnote 1, S. 1.

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

⁵ Siehe Fußnote 7, S. 12.

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

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

VII. Entnahmeapparate.

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

Bei flachen Wasserhöhen hat sich eine abnehmbare, am Spazierstock angebrachte Klammer¹ bewährt, in die der Hals der Flasche eingeklemmt wird.

Meist soll beim Wasserschöpfen der Einfluß der Atmosphäre auf das Wasser ausgeschaltet werden. In der Limnologie (Binnengewässerkunde) sind vor allem das neue Modell von KUTTNER und der Schöpfer von FRIEDINGER im Gebrauch. H. MÜLLER² setzt unter Benutzung einer kleinen Saugpumpe die Probeflasche in ein größeres Sauggefäß. Die Aufwirbelung von Schlamm bei Verwendung großer Schöpfapparate vermeidet OHLE³, indem er an dem Halteseil einen Selbstauslöser befestigt. GEHLE⁴ empfiehlt für die Entnahme von Wässern und Abwässern einen automatischen Probeentnehmer. KEPPNER⁵ hat für Abwässer einen Sackschöpfer konstruiert.

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

Man kann auch selbsttätige Schöpfvorrichtungen (SIERP⁶ empfiehlt eine Röhrenapparat⁷) verwenden.

1. Entnahme aus einer bestimmten Tiefe.

a) Für die bakteriologische Untersuchung.

Die hierfür meist benutzten Apparate sind von SPITTA⁸ beschrieben. Einen weiteren sterilisierbaren praktischen Apparat hat STÖSZNER⁹ konstruiert, bei dem bei Erreichen einer gewissen Tiefe die Flaschenöffnung durch einen Schwimmer erfolgt.

b) Für die chemische Untersuchung.

Die einfachste Ausführung gibt die Bay. Verordnung¹⁰ an. Nach ihr wird an dem Verschlusskorken der Entnahmeflasche ein entsprechend langer Draht befestigt. Ist die mit einem gereinigten Gegenstand beschwerte Flasche in die gewünschte Tiefe herabgelassen¹¹, so entfernt man den Korken durch Zug am Draht.

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

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

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

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

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

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

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

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

¹⁰ Siehe Fußnote 1 b, S. 1.

¹¹ Ein Aufwirbeln von Schlamm oder Bodenteilchen ist zu vermeiden.

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

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

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

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

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

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

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

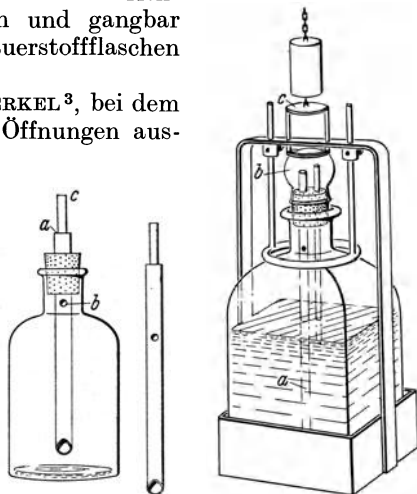


Abb. 1.

Abb. 2.

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

² Siehe Fußnote 1, S. 4.

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

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

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

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

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

2. Entnahme von Schlammproben.

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

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

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

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

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

B. Mit der Probenahme zu verbindende Arbeiten.

I. Ambulante chemische Untersuchung.

1. Wasser.

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

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

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

² Siehe Fußnote 1, S. 11.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

¹ KLUT: Die Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle, 7. Aufl. Berlin: Julius Springer 1938. ² Hersteller: Fa. Bergmann & Altmann, Berlin NW 7.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

¹ Siehe Fußnote 1, S. 13.

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

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

⁴ Siehe Fußnote 7, S. 37.

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

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

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

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

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

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

Untersuchungskästen.

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

2. Abwasser.

Mit der Abwasserprobeentnahme sind unter anderem folgende Arbeiten zu verbinden⁶:

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

¹ Hersteller: Fa. Bartsch, Quilitz & Co., Berlin NW40.

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

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

⁴ Siehe Fußnote 8, S. 37.

⁵ Hersteller: Fa. W. Feddeler, Essen.

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

Bei der Feststellung der Reinigungswirkung von Kläranlagen sind folgende Ermittlungen auszuführen ¹:

1. Bei Rechenanlagen: Wiegen des abgefallenen Rechengutes und später Bestimmung seines Wassergehaltes.

2. Feststellung der ungelösten festen Bestandteile vor und nach der Behandlung bei gleichzeitiger Ermittlung des Geruches (s. S. 14) und eventuell Feststellung des Chloridgehaltes (s. S. 89).

3. Bei biologischen Anlagen die Prüfung des abfließenden Wassers auf seinen Geruch, Feststellung der Reaktion, Prüfung von Nitrit und Nitrat und Ansetzen der filtrierten und unfiltrierten Faulprobe.

II. Temperatur.

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

Für die Durchführung von Wassertemperaturmessungen für gewässerkundige Zwecke (besonders für die Veröffentlichungen im Jahrbuch für die Gewässerkunde des Deutschen Reiches) sind besondere Richtlinien herausgegeben ³. Hiernach soll die Temperaturmeßstelle möglichst mit einer Pegelstelle, in der die Abflußmenge gemessen wird, zusammenfallen. Sie soll nicht dicht unterhalb von Einmündungen anderer Wässer oder Abwässer liegen. Es ist stets an der gleichen Stelle zu messen, und zwar in stark strömendem, tiefem Wasser in 0,5 m Tiefe (wenn möglich von einer Brücke oder einem Boot aus), im Winter an einer Stelle, wo der Fluß infolge heftiger Strömung offen geblieben ist oder in Löchern über strömendem Wasser.

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

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

Die Messung ist mit einem in Zehntelgrade eingeteilten Schöpfthermometer ⁴ mit einem Meßbereich von -2° bis $+27^{\circ}$ auszuführen. An dem Schöpfgefäß ist ein Bleigewicht angebracht, damit es sich auch in stark strömenden Wässern möglichst senkrecht einstellt. Das Thermometer ist wenigstens 3 Minuten unter Wasser zu halten. Es ist mehrmals ruckartig auf- und abzubewegen, damit das zu Beginn der Messung in das Schöpfgefäß eingedrungene Wasser teilweise durch neues Wasser ersetzt werden kann.

Zur Messung der Temperatur in bestimmten Tiefen (Seen, Talsperren usw.) sind Kippthermometer nach NEGRETTE-ZAMBA ⁵, bei warmen Quellen Maximumthermometer zu verwenden.

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

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

³ Richtlinien der Landesanstalt für Gewässerkunde, Berlin.

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

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

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

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

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

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

III. Filtration.

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

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

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

IV. Konservierung.

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

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

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

V. Transport der Proben.

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

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

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

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

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

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

C. Untersuchung.

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

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

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

a) Untersuchung von Niederschlagswasser⁴.

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

b) Untersuchung von Oberflächenwasser.

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

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

¹ Siehe Fußnote 1, S. 5.

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

³ Siehe Fußnote 4, S. 19.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

c) Untersuchung von Abwasser.

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

MEINCK³ gibt folgendes Untersuchungsschema an:

I. Bestimmungen im unfiltrierten Abwasser.

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

II. Bestimmungen im filtrierten Abwasser.

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

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

d) Untersuchung von Trink- und Brauchwasser.

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

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

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

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

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

⁵ Vgl. Gesundh.-Ing. 1929, 52, 67.

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

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

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

II. Sinnesprüfung (im Laboratorium).

a) Geruch.

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

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

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

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

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

³ Zum Beispiel infolge Beeinflussung durch häusliche und industrielle Abwässer.

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

Für die Stärke der Empfindungen können 5 Stufen gewählt werden:

1. „Sehr schwach“, wenn nur der erfahrene Untersucher, aber nicht der Durchschnittsverbraucher den Geruch oder Geschmack erkennt.

2. „Schwach“, wenn der Wasserverbraucher den Geruch oder Geschmack nur dann bemerkt, wenn man ihn darauf aufmerksam macht.

3. „Deutlich“, wenn der Geruch oder Geschmack leicht bemerkt wird und dem Wasser daher mit Mißtrauen begegnet wird.

4. „Ausgesprochen“, wenn der Geruch oder Geschmack sich von selbst aufdrängt und das Wasser daher nicht gern getrunken wird.

5. „Sehr stark“, wenn der Geruch oder Geschmack das Wasser zum Trinken durchaus ungeeignet erscheinen läßt.

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

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

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

a) Nach chemischen Stoffen: Zum Beispiel nach Eisen (tintig), Chlorphenol, flüchtigen Schwefelverbindungen, Ammoniak, Amininen u. a., Fettsäuren, Seifen, Mineralölen.

b) Allgemeiner Art: Zum Beispiel aromatisch, torfig, widerlich, urinös, kohlarartig, fäkalartig.

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

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

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

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

b) Geschmack.

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

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

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

Über die Kennzeichnung des Geschmackes siehe S. 14.

III. Chemische und physikalische Untersuchung.

1. Spezifisches Gewicht.

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

2. Trübung.

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

a) Bestimmung mit Sichtscheibe und Durchsichtigkeitszylinder.

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

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

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

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

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

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

b) Bestimmung mit Trübungslösungen.

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

Einen 50 cm langen Glaszylinder mit Zentimetereinteilung, mit planem Boden und von 25 mm lichter Weite füllt man mit der Wasserprobe 10, 20 oder 40 cm hoch ungefähr mit 50, 100 bzw. 200 ccm an. In einem zweiten gleichen Zylinder verdünnt man Kieselgurstandardlösung (*R.Nr. 5Ia*) (1 ccm = 1 mg Kieselgur), bis die gleiche Trübung erreicht ist. Die Beobachtung erfolgt bei diffusem Tageslicht oder einer Tageslichtlampe. Bei gefärbten Wässern stellt man die Vergleichslösungen zweckentsprechend mit klar filtriertem Wasser der gleichen Herkunft her² oder man gibt entsprechende Mengen Standardfarblösung (vgl. Kapitel Färbung) hinzu.

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

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

c) Bestimmung mit optischen Apparaten.

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

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

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

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

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

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

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

⁵ Hersteller: Fa. Zeiss, Jena.

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

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

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

d) Bestimmung mit photoelektrischen Geräten.

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

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

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

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

3. Färbung.

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

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

a) Bestimmung mit Vergleichslösungen.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

b) Bestimmung mit festen Vergleichsfarben.

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

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

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

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

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

c) Bestimmung mit optischen Geräten.

Der Farbvergleich kann statt in zwei gleichen Glaszylindern in Colorimetern⁶ mit etwas größerer Feinheit festgestellt werden. Für die genaue Bestimmung der Farbe ist das Stufenphotometer⁷ mit seinen Filtern L₁, L₂ und L₃ sowie s-Filter nach URBACH gut zu verwenden. Es gestattet, bei Fehlen von Trübungen das annähernde Absorptionsspektrum festzustellen.

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

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

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

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

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

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

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

4. Suspensierte Stoffe und deren Glühverluste.

Die Bestimmung der suspendierten Stoffe gibt neben der Ermittlung des Trübungs- und Farbgrades einen weiteren Anhalt über die Trüb- und Farbstoffe, soweit sie nicht in gelöster oder kolloider Form im Wasser enthalten sind. Die Bestimmung der suspendierten Stoffe ist besonders wichtig zur Feststellung der Verschmutzung oder der eventuell eintretenden Verschlammung eines Vorfluters. Sie dient weiter zur Kontrolle von Absetz- und Kläranlagen bei städtischen und gewerblichen Abwässern sowie zur Kontrolle von Fluß- und Trinkwasserfilteranlagen. Man unterteilt die suspendierten (grobdispersen) Stoffe in absetzbare Schwebestoffe oder Sinkstoffe und in nicht absetzbare oder eigentliche Schwebestoffe, die den Übergang zu den Kolloiden bilden. Nähere Angaben über Dispersoide bringt STRELL¹, vgl. auch S. 34.

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

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

Qualitativer Nachweis.

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

Als Kennzeichnung ist zu wählen:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

³ Von Schleicher & Schüll, Schwarzband oder ein gleichwertiges.

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

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

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

⁷ NOLTE: Entwurf der Vorschläge für Einheitsverfahren der Abwasseruntersuchung. 1934. ⁸ Siehe Fußnote 1, S. 26.

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

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

Beispiel: Absetzbare Stoffe: 37 ccm/Liter.

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

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

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

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

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

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

5. Abdampfrückstand und dessen Glühverlust.

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

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

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

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

Gesamtrückstand = Schwebestoffe (suspensierte Stoffe) + Abdampfrückstand.

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

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

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

a) Gesamtrückstand.

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

b) Abdampfrückstand.

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

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

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

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

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

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

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

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

c) Glühverlust des Abdampfrückstandes.

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

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

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

1. Sind keine organischen Substanzen und vorwiegend Kalksalze vorhanden, so tritt nur ein Weißwerden des Rückstandes beim Glühen ein.

2. Ist wenig organische Substanz zugegen, so tritt beim Erhitzen eine leichte Braunfärbung ein, die rasch vorübergeht und schließlich einer rein weißen Farbe weicht.

3. Bei etwas größerer Menge organischer Stoffe zeigt sich an einzelnen Stellen Schwärzung des Rückstandes, die erst durch anhaltendes Erhitzen vertrieben werden kann.

4. Bei sehr großen Mengen organischer Beimengung tritt beim Erhitzen sofort eine Schwärzung der ganzen Masse und daneben oft ein Geruch nach verbrannten Federn oder Haaren auf; es ist schwer oder gar nicht möglich, eine weiße Asche zu erzielen. Mn und Fe bewirken auch Schwärzung bzw. Bräunung.

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

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

d) Sulfatrückstand.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

6. Elektrolytisches Leitvermögen.

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

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

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

a) Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit.

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

Nach THIEL² kann man eine annähernde Bestimmung kleiner Mengen verschiedener Elektrolyte im Wasser durch Leitfähigkeitsmessung vornehmen. Wenn man ein mittleres Äquivalentgewicht von 55 annimmt, so bedeutet:

550000 × spez. Leitfähigkeit = mg gelöste Salze im Liter.

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

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

Temperatur Grad	Molekularnormalität bei 18°			
	1	¹ / ₁₀	¹ / ₅₀	¹ / ₁₀₀
0	0,06541	0,00715	0,001521	0,000776
10	0,08319	0,00933	0,001994	0,001020
18	0,09822	0,01119	0,002397	0,001225
25	0,11180	0,01288	0,002765	0,001413

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

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

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

Bei Nichtelektrolyten, wie Zucker, Harnstoff usw. sinkt bei steigender Konzentration die Leitfähigkeit. Nach THIEL¹ verringert 1% Rohrzucker bei 25° die Leitfähigkeit einer 1/4 N.-Kaliumchloridlösung um 3%. Da es sich bei den meisten Wässern um sehr verdünnte Lösungen handelt, kommt die Beeinflussung weniger in Betracht. Die Gegenwart von Nichtelektrolyten ist namentlich bei der Bestimmung von konzentrierten Abwässern zu berücksichtigen. Ähnliches gilt für die Kolloide, wenn auch hier die Beeinflussung namentlich in verdünnten Lösungen weniger auffällig ist. Auch durch Suspensionen wird die Leitfähigkeit etwas beeinflußt².

b) Leitfähigkeitstitation.

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

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

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

7. Lichtbrechung.

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

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

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

¹ Siehe Fußnote 2, S. 31.

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

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

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

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

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

⁷ LÖWE: Vom Wasser 1936, 11, 235.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

¹ Siehe Fußnote 9, S. 32.

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

strömungen: Feststellung der Meeresströmungen ¹ und der Strömungen eines Flusses durch einen See ²).

Angabe der Ergebnisse. Als Interferometeranzeige in Trommelteilen für die 8-cm-Kammer ³. Die mit der 4- oder 2-cm-Kammer ermittelten Werte sind auf die 8-cm-Kammer umzurechnen, d. h. mit 2 bzw. 4 zu multiplizieren.

8. Kolloide.

Zahlreiche an und für sich unlösliche Stoffe können unter gewissen Bedingungen im Wasser kolloid gelöst enthalten sein. Dies trifft besonders in Abwässern, Flußwässern usw. zu. Nach HOFER ⁴ werden drei Verteilungszustände unterschieden (vgl. auch STRELL ⁵):

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

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

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

Die Kolloide können durch Elektrolyte gefällt werden. Dieser Vorgang tritt bei der Wasserreinigungstechnik ⁶ und in der Natur ⁷ beim Zusammenfluß verschieden zusammengesetzter Wässer ein. Die mineralischen Kolloide können sich unter Umständen gegenseitig ausflocken. Es wird auch hiervon in der Wasserreinigungstechnik häufig Gebrauch gemacht.

Die Fällungsmittel und auch die Abwasserkolloide gehören oft zu den reversiblen Kolloiden, d. h. im stark sauren oder alkalischen Bereich können sie wieder in den Solzustand übergehen. Verschiedene Kolloide wirken als Schutzkolloide, d. h. sie verhindern die Ausflockung ⁸. Die organischen Kolloide sind bei Abwässern die Träger der Fäulnis. Sie können als hydrophile, d. h. als wasseraufnehmende Kolloide vorhanden sein. Sie sind die Ursache der wasserbindenden Eigenschaften des Schlammes.

Vorbehandlung.

Sind in dem (Ab-)Wasser suspendierte Teilchen enthalten, so filtriert man durch ein Papier ⁹, das Kolloide nicht zurückhält (vgl. Bestimmung des Abdampfrückstandes, S. 29).

Vorprüfung.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Quantitative Bestimmung.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

⁵ Vereinigung Göttinger Werke, Göttingen.

⁶ Siehe Fußnote 4, S. 34.

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

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

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

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

9. Wasserstoffionenkonzentration (p_H -Wert).

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

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

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

SÖRENSEN⁸ gibt folgende Umrechnungstabelle:

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

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

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

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

² Siehe Fußnote 7, S. 35.

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

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

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

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

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

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

a) Colorimetrische Bestimmungen.

Die colorimetrischen Verfahren beruhen auf der Anwendung von Indicatoren.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

⁵ Fa. E. Merck, Darmstadt.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

b) Elektrometrisches Verfahren.

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

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

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

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

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

¹ Siehe Fußnote 7, S. 37.

² Siehe Fußnote 8, S. 37.

³ Fa. Hellige, Freiburg i. Br.

⁴ Siehe Fußnote 10, S. 37.

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

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

⁷ Fa. Bergmann & Altmann, Berlin NW 7.

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

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

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

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

Bei sofortiger Ablesung können mit der Chinhydronelektrode alkalische Wässer je nach Salzgehalt bis zum p_{H} -Wert 8,0 oder höchstens 8,5 bestimmt werden.

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

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

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

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

Einen Fortschritt in der elektrometrischen p_{H} -Bestimmung bedeutet die Glaselektrode, über die bereits ROBERTSON⁴ ausführlich berichtet hat.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

⁷ SCHWABE: Vergleichende p_{H} -Messungen mit der Wasserstoff- und der Glaselektrode. Zeitschr. Elektrochem. 1937, 43, 874.

⁸ Zu beziehen von der Fa. Bergmann & Altmann, Berlin NW7.

⁹ Fa. Bergmann & Altmann, Berlin NW7.

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

c) Bestimmung durch Berechnung.

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

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

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

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

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

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

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

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

Die angegebene Formel und die Tabelle sind nach TILLMANS³ zu ungenau oder nicht anwendbar, wenn

a) das Wasser gar keine Bicarbonate, sondern nur freie Kohlensäure enthält,
 b) beim Vorhandensein von viel freier Kohlensäure und wenig Bicarbonatkohlensäure letztere folgende Gehalte unterschreitet:

1. Bis 10 mg freie Kohlensäure, 20% der freien Kohlensäure,
2. von 10—100 mg freier Kohlensäure, 10% der freien Kohlensäure,
3. über 100 mg freier Kohlensäure, 5% der freien Kohlensäure.

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

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

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

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

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

Die Wasserstoffionenkonzentration als Gradmesser für die Aggressivität von Wässern.

a) Verfahren von STROHECKER⁴.

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

¹ RICHTER: Vom Wasser 1937, 12, 133.

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

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

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

p_{H} -Wert und dem Wert für die gebundene Kohlensäure (vgl. S. 50) die Aggressivität des Wassers. Er geht von den TILLMANSSchen Formeln für das im Kohlensäuregleichgewicht stehende Wasser aus und kommt zu der Gleichung ¹:

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

Unter Eliminierung der freien Kohlensäure kommt STROHECKER zu zwei Gleichungen:

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

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

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

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

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

Nach NACHTIGALL ² verursacht die Feststellung der Angriffsfähigkeit nach der Methode von STROHECKER keine besondere Mehrarbeit, da bei der Wasseruntersuchung sowieso die freie Kohlensäure, der p_{H} -Wert und die Carbonathärte bestimmt werden. Man muß sich nur der Mühe unterziehen, diese drei Werte rechnerisch auszuwerten.

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

b) Verfahren von LANGELIER ³.

LANGELIER ³ kommt auf einem ganz anderen Wege zu einer ähnlichen Bestimmung der Aggressivität von Wässern wie STROHECKER. NACHTIGALL ⁴ hat die Verfahren von STROHECKER und LANGELIER nebeneinander nachprüfen lassen. Bei Hunderten von Vergleichsversuchen ist im allgemeinen eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den beiden Berechnungen gefunden worden. Bei LANGELIER wird nicht nur die Ionenkonzentration des kohlen-sauren Kalkes berücksichtigt, sondern auch andere Stoffe, z. B. Abdampfdruckstand. Wenn auch die Mehrzahl der anderen Ionen keinen Einfluß auf die Höhe des p_{H} -Wertes ausüben, so kann dennoch das Angriffsvermögen des Wassers durch sie beeinflußt werden. Die Methode von LANGELIER ist zweifellos genauer, aber es scheint für die Praxis nicht unbedingt notwendig zu sein, die anderen Ionen mit zu berücksichtigen. Ein Vorteil des STROHECKER-Verfahrens liegt darin, daß der Unterschied zwischen gefundenem und berechnetem p_{H} -Wert direkt einen Maßstab für die Angriffsfähigkeit des Wassers darstellt. Wichtig ist jedoch bei beiden Verfahren, daß die p_{H} -Werte so genau wie möglich bestimmt werden.

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

² NACHTIGALL: Vom Wasser 1937, **12**, 133.

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

⁴ NACHTIGALL: Vom Wasser 1937, **12**, 132.

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

$$p_{\text{H}_s} = (p_{\text{K}_2}' - p_{\text{K}_s}') + p_{\text{Ca}} + p_{\text{Alk}}$$

Hierin bedeuten:

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

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

10. Acidität und Säureverbrauch.

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

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

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

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

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

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

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

² LANGELIER bestimmt den p_{H} -Wert elektrometrisch mit einer Glaselektrode und vergleicht den so gefundenen Wert mit dem auf colorimetrischem Wege gefundenen.

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

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

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

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

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

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

Qualitativer Nachweis.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Im Falle b) und c):

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

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

β) alkalisch:

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

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

Acidität.

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

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

Man unterscheidet:

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

β) Gesamtacidität gegen den Indicator Phenolphthaleïn.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Säureverbrauch.

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

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

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

Die Einheitsverfahren unterscheiden:

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

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

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

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

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

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

³ SCHWABE u. SIEBER: Chemische Betriebskontrolle in der Zellstoff- und Papierindustrie, S. 231 u. 244. 1931. — Vgl. auch Merkblatt der Einheitsmethoden für die Untersuchung von Sulfitzellstoffablagen von Papierfabriken, Bd. 35, S. 233. 1937.

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

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

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

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

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

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

im geschlossenen Kölbchen dafür sorgt, daß während der Titration keine Kohlen- säure entweichen kann.

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

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

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

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

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

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

Die für *p* und *m* gefundenen Werte sind mit den entsprechenden Äquivalent- gewichten zu vervielfachen.

Die Äquivalentgewichte sind für

Gebundene (Carbonat-) Kohlenensäure	22	Ätznatron	40
Bicarbonatkohlenensäure	44	Natriumcarbonat.	53
Carbonation	60	Natriumbicarbonat.	84
Hydrocarbonation	61		

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

11. Gesamtkohlensäure.

Die Kohlensäure kommt im Wasser in freier und gebundener Form vor ¹. Stets sind beide in den natürlichen Wässern in mehr oder minder großen Mengen vorhanden.

Besonders hoch ist der Gehalt an beiden im Grundwasser. Bei der Wanderung des Grundwassers durch den Boden wirkt das Wasser auf die Silicate, besonders auf Feldspat ein. Diese verwittern und die Kohlensäure löst die basischen Bestandteile Calcium, Magnesium- und Eisenverbindungen auf ². Auch in Binnenwässern spielt die Kohlensäure eine große Rolle ³.

Eine kurze Übersicht über das Wesen und die Bestimmungsweise der Gesamt-, der freien, aggressiven, zugehörigen und gebundenen Kohlensäure mit den wichtigsten Literaturangaben gibt HEILINGÖTTER ⁴.

Die im Wasser enthaltene Gesamtkohlensäure setzt sich zusammen aus:

- | | |
|---------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. gebundener Kohlensäure | { ganz gebundene, z. B. CaCO_3 ,
halb gebundene, z. B. Hälfte der Kohlensäure in $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ (vgl. S. 50); |
| 2. freier Kohlensäure | { zugehörige Kohlensäure (vgl. S. 53),
rostschutzverhindernde Kohlensäure (vgl. S. 55). |

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

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

Es gibt verschiedene Verfahren zur Bestimmung der Gesamtkohlensäure:

1. Die Fällung der Carbonate mit Überschuß von Bariumhydroxyd (Baryt plus Bariumchlorid) und Zurücktitrierung mit Säure versagt in Gegenwart von Magnesiumsalzen. WESTERBERG ⁵ will diesen Fehler in gewissem Grade durch Zusatz von Zucker beheben.

2. Nach FRESSENIUS ⁶ wird die Kohlensäure nach Ansäuern durch Kochen ausgetrieben.

3. Nach WESTERBERG macht man die Kohlensäure mit Weinsäure frei und treibt sie durch Kochen bei reduziertem Druck aus. Dann fängt man sie in einer Bariumhydroxyd- und Bariumchloridlösung auf. Der Überschuß von Bariumhydroxyd wird bei Einleitung kohlenstofffreier Luft zurücktitriert. Der ganze Destillationsapparat muß vor dem Gebrauch mit kohlenstofffreier Luft gefüllt werden.

4. Nach WINKLER ⁷ treibt man die Kohlensäure nach Ansäuerung mit Wasserstoff aus.

5. Durch Berechnung: die für freie Kohlensäure und die für gebundene Kohlensäure gefundenen Werte werden addiert.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

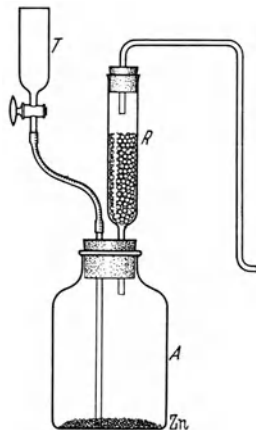


Abb. 3. Bestimmung der Gesamtkohlensäure nach L. W. WINKLER.

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

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

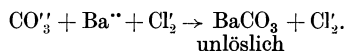
12. Bicarbonat und gebundene Kohlensäure.

Begriffsbestimmung und qualitativer Nachweis.

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

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

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



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

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

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

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

Ausführung nach den Einheitsverfahren.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

13. Freie Kohlensäure.

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

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

Qualitativer Nachweis.

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

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

Quantitative Bestimmung.

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

Nach umfangreichen Versuchen beschränkt TILLMANS³ einmal die Menge des Phenolphthaleinzusatzes so weit, daß sie nur eben die Flüssigkeit anfärbt und beschränkt ferner die Menge der gebundenen Kohlensäure bis auf eine, nach der völligen Bindung der freien Kohlensäure vorhandene Carbonathärte von etwa $28^0 = 220$ mg/Liter gebundene Kohlensäure. Wenn also nach der Titration mehr gebundene Kohlensäure vorhanden ist, dann muß vorher mit destilliertem Wasser verdünnt werden. Es ist daher nach TILLMANS grundsätzlich unrichtig, statt mit Natronlauge mit Sodalösung (auch die Einheitsverfahren geben Sodalösung an) zu titrieren, da man hierdurch beim Abbinden der freien Kohlensäure die gebundene Kohlensäure auf das doppelte als bei der Natronlauge-titration erhöht. Es ist auch nicht richtig, besonders bei härteren Wässern, die Bestimmung der freien Kohlensäure mit Kalkhydrat (Kalkwasser) auszuführen, weil hierdurch der Gehalt an Calciumionen gesteigert wird, bis eine plötzliche Trübung durch Ausscheidung von Calciumcarbonat erfolgt.

Stärkere Färbung des Wassers beeinträchtigt die Ermittlung des Umschlagspunktes, nicht aber die Bestimmung selbst. Härtebildner wirken störend. Hat das Wasser einen höheren Carbonatgehalt als 10^0 , oder ist nach den Einheitsverfahren der Gehalt an freier Kohlensäure höher als 44 mg/Liter, so nimmt man nur die Hälfte des Wassers und verdünnt mit doppelt destilliertem kohlen-säurefreiem Wasser (*R. Nr. 28*). Bei höherem Eisengehalt (mehr als 1 mg/Liter)

¹ Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe. Berlin 1926.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

² Siehe Fußnote 2, S. 51.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Beispiel: Kohlensäure (CO_2): 37 mg/Liter (freie Kohlensäure).

Bei Millimolangabe entspricht 1 Millimol Kohlensäure 44 mg.

14. Zugehörige und aggressive Kohlensäure.

a) Zugehörige Kohlensäure.

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

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

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

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

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

Für verschiedene Temperaturen betragen die Konstanten:

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

Beispiel. Ergab die Methylorangetitration (vgl. S. 50) 100 mg gebundenes CO_2 im Liter, die Kalkbestimmung 200 mg CaO im Liter und war die Temperatur unter 17° , so ist die zugehörige Kohlensäure: $10000 \cdot 200 \cdot 2 \cdot 10^{-5} = 40$ mg/Liter freie zugehörige CO_2 .

b) Kalkaggressive Kohlensäure.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

³ Vgl. Dissertation HEINSEN, Braunschweig 1934.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

e) Rostschutzverhindernde Kohlensäure.

Ist ein Wasser gerade im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht, so bildet sich auf dem Eisen allmählich eine Schutzschicht aus Calciumcarbonat und Ferriverbindungen. Ist aber außer der zugehörigen noch freie Kohlensäure vorhanden, so entsteht diese Schutzschicht nicht. Unter rostschutzverhindernder Kohlensäure versteht man daher den gesamten Überschuß der freien Kohlensäure über die zugehörige Kohlensäure, die aus der Tabelle 1, S. 182, zu entnehmen oder noch besser aus der Formel (S. 53) zu berechnen ist.

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

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

² Siehe Fußnote 8, S. 54.

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

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

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

15. Organisch gebundener Kohlenstoff.

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

a) Saure Oxydation.

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

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

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

b) Alkalische Oxydation.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

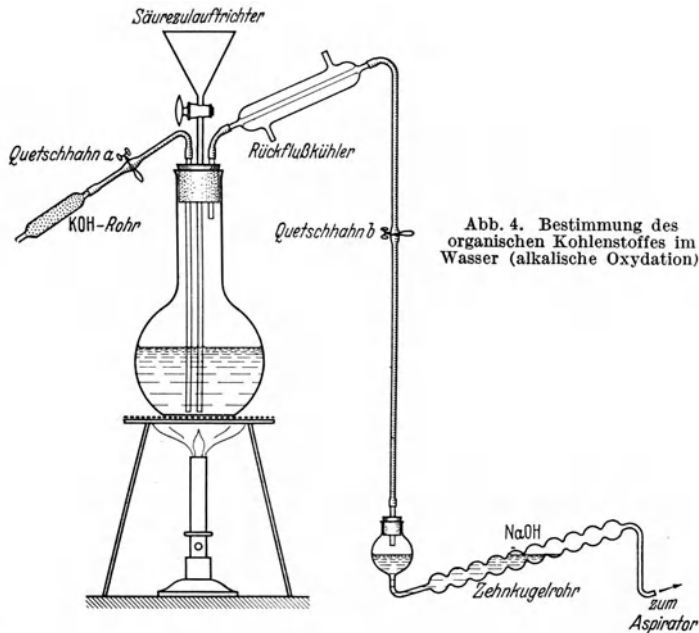


Abb. 4. Bestimmung des organischen Kohlenstoffes im Wasser (alkalische Oxydation).

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

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

Beispiel:

Zur Auflösung des Bariumcarbonats einschließlich Überschuß	
zugesetzt	20,0 ccm $\frac{1}{10}$ N.-HCl
titriert mit $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge	6,4 ccm $\frac{1}{10}$ N.-HCl
zur Zerlegung des Bariumcarbonats verbraucht	13,6 ccm $\frac{1}{10}$ N.-HCl
Demnach ergibt sich	$13,6 \cdot 0,022 = 0,2992$ g CO_2
bzw.	$13,6 \cdot 0,006 = 0,0816$ g C.

16. Gesamtstickstoff.

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

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

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

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

a) Bestimmung bei Anwesenheit von Nitrit- und Nitratstickstoff.

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

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

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

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

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

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

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

unter Zusatz von Methylorange bis zum Farbumschlag in orange oder unter Zusatz von einem Gemisch von Methylrot und Tetrabromphenolblau ¹ bis zum Auftreten einer fahlgrau-violetten Färbung.

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

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

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

Die Methode ist besonders von MARGOSCHES ² nachgeprüft worden. Bei Anwesenheit größerer Mengen von Nitrit gibt sie zu niedrige Werte. In diesem Falle ist es zweckmäßig, einerseits Nitrit und Nitrat und andererseits organischen Stickstoff und Ammoniakstickstoff (vgl. S. 63) zu bestimmen.

b) Bestimmung bei Abwesenheit von Nitrit- und Nitratstickstoff.

In frischen städtischen und gewerblichen Abwässern ist meist kein Nitrit und Nitrat enthalten. Auch in Zuckerfabrikabwässern sind nach NOLTE ³ nur bei Abflüssen aus besonders wirksamen Rieselfeldern Nitrit und Nitrat anzutreffen. In fast allen Fällen kann die vereinfachte KJELDAHL-Methode angewendet werden.

α) Makromethode. 250 ccm Wasser gibt man in einen KJELDAHL-Kolben, fügt 25 ccm konzentrierte Schwefelsäure, 1 g Kupferpulver ⁴ sowie 5 g Kaliumsulfat hinzu und dampft unter dem Abzug ein. Man erhitzt so lange, bis die Flüssigkeit klar und grünlich geworden ist. Wenn sich viel Kohle abgeschieden hat, so muß der Kolben wiederholt umgeschwenkt werden, damit die Kohleteilchen wieder mit der Flüssigkeit in Berührung kommen. Nach dem Erkalten fügt man etwa 75 ccm 33%ige Natronlauge hinzu, bis die Lösung alkalisch reagiert, und verfährt dann weiter wie unter a) angegeben.

β) Mikromethode. LÜHRIG ⁵ empfahl bereits früher aus Zeit- und Materialersparnis halbmikrochemische Bestimmungen und benutzte zur Ermittlung des Gesamtstickstoffes 20 ccm Abwasser. Das Mikroverfahren hat sich daher besonders da eingebürgert, wo nur geringe Wasser- oder Substanzmengen zur Verfügung stehen. Mikrochemische Untersuchungen verlangen ein sehr exaktes Arbeiten. Sie sind unter anderem in ABDERHALDEN ⁶ und von PREGL ⁷ beschrieben worden. Ebenso berichtet SANDER ⁸ über die mikrochemische Bestimmung der Stickstoffverbindungen (vgl. auch den kurzen Leitfaden von RUSZCZYNSKI ⁹). Bei Mikromethoden müssen absolut reine Reagenzien verwendet werden. Um Fehler, die durch unreine Reagenzien entstanden sind, auszuschließen, muß man mit den gleichen Reagenzien blinde Versuche ausführen und die gefundenen Stickstoffmengen von den erhaltenen Werten subtrahieren.

¹ STOVER u. SANDIN: Use of broic acid in micro-KJELDAHL determination of nitrogen (Verwendung von Borsäure bei der Mikrostickstoffbestimmung nach KJELDAHL). Ind. engin. Chem. 1931, **3**, 240—242. Ref.: Wasser u. Abwasser 1932, **30**, 174.

² MARGOSCHES: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1919, **52**, 1992; 1922, **55**, 1386; 1923, **56**, 1943; 1925, **58**, 1850.

³ SPLITTGERBER u. NOLTE: Untersuchung des Wassers. In ABDERHALDENs Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, S. 446. Berlin 1931.

⁴ Nach KÜRSCHNER u. SCHARRER: Zeitschr. analyt. Chem. 1926, **68**, 1, stellt man Kupferpulver durch Reduktion von Kupferoxydpulver mit Methylalkohol her.

⁵ LÜHRIG: Über einige zeitgemäße Abänderungen der Methoden der Wasser- und Abwasseruntersuchung. Pharm. Zentralhalle 1924, **65**, 285.

⁶ ABDERHALDEN: Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, 1. Allg. Teil. Berlin: Urban & Schwarzenberg 1925.

⁷ PREGL: Die quantitative organische Mikroanalyse. Berlin: Julius Springer 1923.

⁸ SANDER: Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1932, **8**, 46.

⁹ RUSZCZYNSKI: Leitfaden für biochemische Mikromethoden, S. 39. Berlin: Selbstverlag der vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf 1926.

Für die Stickstoffbestimmung findet der Apparat von PARNAS-WAGNER¹ Verwendung. Der gesamte Apparat soll aus Jenaer Glas sein. Vor Inbetriebnahme des Apparates muß er ausgedämpft werden, um geringe Mengen löslichen Alkalis zu entfernen. Man setzt den Apparat zusammen und heizt den Dampfwentwickler so stark, daß ein lebhafter Dampfstrom nach Entfernung des Wassers im Kühler austritt. Nach 10 Minuten läßt man den Apparat erkalten.

5 ccm (Ab-)Wasser oder weniger füllt man in ein kugelig aufgeblasenes Reagensglas aus Jenaer Glas, fügt 1—2 ccm konzentrierte Schwefelsäure und 2,5 ccm Wasser zu und erhitzt mit kleiner Flamme, nachdem man auf die Öffnung des Glases, ähnlich wie beim KJELDAHL-Kolben, einen birnenförmigen Hohlglaskörper gesetzt hat. Man erhitzt so lange, bis die Flüssigkeit klar und fast farblos mit einem Stich ins Gelbliche geworden ist, verdünnt mit Wasser und spült in den KJELDAHL-Kolben des Destillationsapparates, setzt die Apparatur zusammen und erhitzt den Dampfwentwickler mit großer und den KJELDAHL-Kolben mit kleiner Flamme. Die Vorlage wird mit 20 ccm $\frac{1}{100}$ N.-Salzsäure beschickt und 3 Tropfen Methylrotlösung (D.A.B. 6) zugesetzt. Man läßt durch den Trichter 2—5 ccm 33%ige Natronlauge zufließen sowie einen lebhaften Dampfstrom durch den Apparat durchstreichen und erwärmt den KJELDAHL-Kolben so stark, daß die Flüssigkeit schwach siedet. Nach 5—10 Minuten senkt man die Vorlage, spült das Destillationsrohr ab, öffnet den Hahn des Trichters und dreht die Flamme ab.

Die nicht gebundene Säure wird mit Hilfe einer Mikrobürette mit $\frac{1}{100}$ N.-Natronlauge zurücktitriert bis zum Umschlag des Indicators. Man kocht — um die gelöste Kohlensäure zu entfernen — auf und titriert bis zur rein gelben Farbe. Gebundene Kubikzentimeter Säure minus der des Blindversuches mal 0,14 = mg N.

c) Bestimmung des Stickstoffgehaltes der Schwebestoffe.

Die nach Vorschrift (S. 27) im GOOCH-Tiegel erhaltenen Schwebestoffe werden nach dem Auswaschen mit dem Asbest aus dem Tiegel entfernt und in einen KJELDAHL-Kolben übergeführt. Dabei muß jedoch festgestellt werden, daß der Asbest keinen Stickstoff enthält. Oder man filtriert eine entsprechende Menge Abwasser durch ein Glaswollfilter und bringt nach dem Auswaschen Filter samt Rückstand in einen KJELDAHL-Kolben. Die weitere Behandlung erfolgt, wie oben angegeben, nach der Mikromethode.

17. Organisch gebundener Stickstoff.

a) **Bestimmung durch Berechnung.** Den organisch gebundenen Stickstoff ermittelt man durch Berechnung aus Gesamtstickstoff (vgl. S. 58) minus [Ammoniakstickstoff (vgl. S. 63) plus Nitritstickstoff (vgl. S. 65) plus Nitratstickstoff (vgl. S. 66 oben)] oder durch Bestimmung.

b) **Analytische Bestimmung.** In diesem Fall stellt man zunächst analytisch die Summe von organischem Stickstoff und Ammoniakstickstoff nach Zerstörung des Nitrit- und Nitratstickstoffes fest und zieht dann den anderweitig analytisch gefundenen Ammoniakstickstoff ab.

Man verfährt folgendermaßen: α) Zerstörung von Nitrit und Nitrat. Man gibt zu 250 ccm des zu untersuchenden Wassers erst 10 ccm verdünnte Salzsäure (1 + 4) und etwa 0,5 g Ferrochlorid sowie 0,1 g Natriumbisulfid und dampft die Flüssigkeit auf ein kleines Volumen etwa 20 ccm ein (vgl. S. 70 unter c).

¹ Vgl. Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/2, S. 579. Berlin: Julius Springer 1935.

β) Aufschluß nach KJELDAHL. Man gibt dann 25 ccm konzentrierte Schwefelsäure, 0,2 g Kupfersulfat sowie 5 g Kaliumsulfat hinzu und dampft unter dem Abzug ein. Man erhitzt so lange, bis die Flüssigkeit klar und schwach grünlich geworden ist. Man kann zum Aufschluß auch Schwefelsäure und Wasserstoffsperoxyd (Perhydrol, Fa. Merck, Darmstadt) nehmen.

Diese Ausführungsform hat sich nach NOLTE¹ im Flußwasseruntersuchungsamt Magdeburg als die schnellste erwiesen und findet dort dauernd Anwendung.

Wenn sich viel Kohle abgeschieden hat, so muß der Kolben wiederholt umgeschwenkt werden, damit die Kohleteilchen wieder mit der Flüssigkeit in Berührung kommen. Sobald die Lösung farblos geworden ist, läßt man erkalten, fügt 250 ccm ammoniakfreies destilliertes Wasser sowie 60—75 ccm 33%ige Natronlauge hinzu, bis die Lösung alkalisch reagiert. Man destilliert nach Zugabe von etwas Talkum oder Zinkstaub 100 ccm ab, die in 5%iger Borsäurelösung aufgefangen werden. Weitere Ausführung und Berechnung vgl. S. 58.

In Abwässern, in denen kein Nitrit und Nitrat enthalten ist, kann man nach NOLTE² die Bestimmung des organischen Stickstoffes im Rückstand der Magnesiadestillation (nach der Bestimmung des Ammoniakstickstoffes) als ausreichend ansehen.

18. Ammoniak und Ammoniumverbindungen.

Qualitativer Nachweis.

In ein Probierröhrchen gibt man zu 10—15 ccm des zu untersuchenden Wassers 2—4 Tropfen NESSLERSches Reagens (*R.Nr. 68*). Die alkalische Lösung von Kaliummercurijodid gibt bei wenig Ammoniak und Ammoniumsalzen eine hellgelbe Färbung, die bei stärkerem Gehalt gelbrot bis braun wird.

Bei großen Mengen entsteht eine Fällung (Ammoniummercurijodid). Eine etwa eintretende weißliche Trübung ist durch hohe Härte des Wassers bedingt und beruht auf einer Fällung der Erdalkalien durch das alkalische Reagens. In diesem Fall fügt man vor Zugabe des Reagenzes einige Tropfen Seignettesalzlösung (*R.Nr. 83*). Schwefelwasserstoff reagiert auch mit NESSLERSchem Reagens. Diese Färbung bleibt nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bestehen, während sie verschwindet, wenn sie durch Ammoniak hervorgerufen worden ist.

Will man freies und salines, d. h. aus Ammoniumsalzen stammendes Ammoniak neben reichlichen Mengen organischer Stoffe feststellen, so verfährt man, wie bei der Ausmittlung³ von Giften üblich. Man destilliert nach Zugabe von Magnesiumoxyd und Alkohol bei geringer Erwärmung das Ammoniak über. Das Destillat wird in einem Reagensglas, über das ein mit verdünnter Kupfersulfatlösung getränktes Papier gelegt ist, erwärmt. Eine Blaufärbung durch komplexes Kupferammoniumsalz zeigt Ammoniak an.

Quantitative Bestimmung.

a) **Colorimetrisches Verfahren.** Das colorimetrische Verfahren kann ohne oder nach Destillation mit NESSLERSchem Reagens ausgeführt werden.

α) Ohne vorherige Destillation. Bei geringer Härte genügt, wie beim qualitativen Nachweis angegeben, ein Zusatz von Seignettesalz. Ist das Wasser aber sehr hart oder enthält es viel freie Kohlensäure oder Eisen, so gibt man zu 200 ccm Wasser bei Abwesenheit von organischen, leicht ammoniakabspaltenden Stoffen 2 ccm Sodanatronlauge (*R.Nr. 86*) hinzu. Bei Gegenwart von

¹ SPLITZGERBER u. NOLTE: Untersuchung des Wassers. In ABDERHALDENS Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, S. 416. Berlin 1931.

² Wie Fußnote 1, jedoch dort S. 447.

³ Vgl. Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/2, S. 1421. Berlin: Julius Springer 1935.

Schwefelwasserstoff und Sulfid gibt man einige Tropfen 5%ige Cadmiumacetatlösung zu. Man läßt den sich bildenden Niederschlag 2 Stunden absitzen. Dann hebt man mittels einer Pipette 100 ccm von der klaren Flüssigkeit ab.

Es ist nicht ratsam, die Fällung durch Filtration abzutrennen, da Filterpapier (namentlich nach längerer Aufbewahrung) fast immer ammoniakhaltig ist. Muß filtriert werden (Abwässer), so bedient man sich am besten der Filtration durch Asbest.

Nach GAD¹ bietet die Verwendung von Aktivkohle gewisse Vorteile, um gleichzeitig färbende und trübende Substanzen und Schwefelwasserstoff zu beseitigen. Man schüttelt das mit einigen Tropfen konzentrierter ammoniakfreier Schwefelsäure angesäuerte Wasser mit Kohle (*R. Nr. 1*) und filtriert. Der erste Anteil wird verworfen und im restlichen Filtrat das Ammoniak bestimmt.

Am zweckmäßigsten ist es, die färbenden oder trübenden Stoffe durch Schütteln mit frisch gefälltem Aluminiumhydroxyd (*R. Nr. 4*) zu klären und zu filtrieren.

Man füllt in eine Reihe von Colorimeterrohren zu je 100 ccm, welche oben nicht verengt sind und einen wenn möglich geschliffenen Glasstöpsel tragen, eine Vergleichslösung (*R. Nr. 15a*) von Ammoniumchlorid (1 ccm = 0,01 mg NH_4) in steigenden Mengen ein, so daß der Gehalt an NH_4 in den Zylindern der Reihe nach etwa 0, 0,01, 0,02, 0,04, 0,06 bis 0,1 mg beträgt, und füllt mit ammoniakfreiem destilliertem Wasser auf 100 ccm auf.

In einen anderen Zylinder gibt man 100 ccm des zu untersuchenden Wassers² oder des bei der Vorbehandlung gewonnenen Filtrates und fügt nach eventuellem Zusatz von 2 ccm Seignettesalzlösung 2 ccm NESSLERSches Reagens hinzu und vergleicht den Zylinder, der die Probe enthält, mit der Skala. Übersteigt der Gehalt des Wassers 1 mg/Liter, so ist für den genauen Versuch mit ammoniakfreiem destilliertem Wasser entsprechend zu verdünnen. Die Reagenzien müssen gleichzeitig zu der zu untersuchenden Wasserprobe und der Vergleichsreihe gegeben werden, da der Farbton sich mit der Zeit verändert. Colorimeter, bei welchen verschieden hohe Flüssigkeitsschichten zum Vergleich gelangen, sind für genaue Untersuchungen ungeeignet, da die Farbtintensität nicht im gleichen Verhältnis mit dem NH_4 -Gehalt steigt.

Will man den Wert genauer bestimmen, so führt man die Bestimmung noch einmal aus, indem man mit dem Reagens Nr. 15a die in Betracht kommenden Farbzwischenstufen herstellt.

Für schnelle Feststellungen eignet sich der Komparator von HELIGE (Fa. Hellige, Freiburg i. Br.), dessen Farbgläser mit Lösungen von bestimmtem Gehalt zu kontrollieren sind.

β) Nach vorheriger Destillation. Durch die Destillation kann aus stickstoffhaltigen organischen Körpern Ammoniak abgespalten werden. Nach EVERS³ werden Eiweißstoffe bei der Destillation nach Versuchen an Pepton am wenigsten von Calciumcarbonat zersetzt, etwas mehr von Magnesiumoxyd. Nach PREISS, TEUFEL und WAGNER⁴ werden nach der Zugabe von Magnesiumoxyd nur dann genaue Ergebnisse erzielt, wenn das Untersuchungswasser vor Zugabe des Magnesiumoxyds neutralisiert worden ist. Die Gefahr der Ammoniakabspaltung aus stickstoffhaltigen organischen Körpern besteht hauptsächlich dann, wenn das Wasser durch lange Destillation stark eingengt wird. Durch dauerndes Nachfüllen mit ammoniakfreiem Wasser kann eine Anreicherung der Lösung vermieden werden, oder man entfernt die Eiweißstoffe durch Ausfällung mit Phosphorsäure, Alkohol usw.

¹ GAD: Verwendung von A-Kohle bei der Bestimmung von Nitrat-, Nitrit- und Ammoniakgehalt des Wassers und Abwassers. Gas- u. Wasserfach 1936, 79, 160.

² Bei der Untersuchung von Abwässern muß man entsprechende Verdünnungen verarbeiten. Man verdünnt zu diesem Zweck z. B. 2 ccm filtriertes Rohwasser oder 20—50 ccm gereinigtes Abwasser auf 100 ccm mit ammoniakfreiem destilliertem Wasser und multipliziert entsprechend.

³ EVERS: Einige Bemerkungen über die Ammoniakbestimmung in Wasser. Chem. Weekbl. 1930, 27, 475—480. Ref. C. 1930, 101, II 2025.

⁴ TEUFEL u. WAGNER: Über die Bestimmung von Ammoniak. Zeitschr. angew. Chem. 1928, 41, 285.

In einem 1 Liter fassenden Destillationskolben gibt man nach dem zu vermutenden Gehalt an Ammoniak 250—500 ccm, bei Abwässern entsprechend weniger, unter Auffüllung auf 500 ccm mit ammoniakfreiem Wasser und fügt nach der Neutralisation 5 g Magnesiumoxyd oder 5 Magnesiatabletten (Fa. Merck, Darmstadt) zu je 1 g zu. Man destilliert unter guter Kühlung 200 ccm ab und prüft dann eine kleine Menge des Destillates mittels des NESSLERSchen Reagens auf Ammoniak. Ist es nicht mehr nachweisbar, so wird die Destillation unterbrochen und das Destillat, wie oben angegeben, colorimetrisch untersucht. Im anderen Fall werden nochmals 100 ccm abdestilliert.

Nach MAKRI¹ gibt man zu 100 ccm Destillat 2—4 Tropfen einer 5%igen Tanninlösung und 1—2 Tropfen einer 20%igen Silbernitratlösung und vergleicht rasch (wegen späterer Nachdunkelung) die entstandene hellgelbe bis rotorange Färbung mit ebenso behandelten Destillationsproben.

Ist die colorimetrische Bestimmung wegen des zu hohen Gehaltes an Ammoniak nicht angängig, so führt man die maßanalytische Bestimmung durch.

b) **Maßanalytische Bestimmung.** Man führt die Destillation so aus, daß man etwas Borsäurelösung vorlegt (vgl. Bestimmung des Gesamtstickstoffes, S. 58) und den Ammoniakgehalt im Destillat durch Titrieren mit $\frac{1}{10}$ N.-Säure bestimmt. 1 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure entspricht 1,8 mg Ammoniumion oder 1,4 mg Ammoniakstickstoff.

Angabe der Ergebnisse. Bei Trinkwasser als NH_4^+ , bei Abwasser als Ammoniak-N.

Umrechnungszahlen:

mg/Liter NH_4^+ (Ammoniumion)	= mg/Liter $\text{NH}_3 \cdot 1,059$
mg/Liter NH_3 (Ammoniak)	= mg/Liter $\text{NH}_4^+ \cdot 0,944$
mg/Liter N (Ammoniakstickstoff)	= mg/Liter $\text{NH}_4^+ \cdot 0,777$
mg/Liter N (Ammoniakstickstoff)	= mg/Liter $\text{NH}_3 \cdot 0,823$

Unter 2 mg/Liter werden auf $\frac{1}{10}$ mg abgerundete Zahlen angegeben. Über 2 mg/Liter werden auf ganze Milligramm abgerundete Zahlen angegeben.

Beispiel: Ammonium (NH_4^+): 1,8 mg/Liter, Ammonium (NH_4^+): 16 mg/Liter.

Bei Millivalangabe entspricht 1 Millival NH_4 -Ion 18,04 g.

19. Proteïd- und Albuminoidammoniak sowie Aminosäuren.

a) Proteïdammoniak (Proteïdstickstoff) nach WINKLER².

Ein durch Abfallstoffe verunreinigtes Wasser enthält Abbauprodukte dieser Stoffe, z. B. Amine und Aminosäuren, die unter entsprechenden Bedingungen leicht Ammoniak abspalten. Die Bestimmung wird besonders bei Trink- und Brauch- (Bade-) Wasser sowie bei wenig verunreinigtem Flußwasser ausgeführt. Bei starken Trübungen ist zu filtrieren und nötigenfalls zu verdünnen. Für gefärbtes Wasser und für manganhaltiges Wasser³ ist die Bestimmung nicht geeignet.

Man gibt 100 ccm des zu untersuchenden Wassers in einen ERLLENMEYER-Kolben von 200 ccm Inhalt, säuert mit 1 Tropfen (oder nötigenfalls mehr) konzentrierter Schwefelsäure an und streut in die Flüssigkeit etwa 0,05 g ammoniakfreies Kaliumpersulfat (*R. Nr. 49*). Der Kolben ist so tief in ein Wasserbad zu setzen, daß der Wasserdampf den ganzen unteren Teil der Flasche

¹ MAKRI: Eine neue kolorimetrische Bestimmung des Ammoniaks. Zeitschr. analyt. Chem. 1931, 84, 241.

² WINKLER: Bestimmung des Albuminoid- und Proteïdammoniaks. Zeitschr. analyt. Chem. 1928, 41, 285.

³ Zur Entfernung des Mangans schüttelt man 100 ccm Wasser mit 0,5 g Magnesiumoxyd und benutzt das Filtrat.

bestreicht. Nach $\frac{1}{4}$ Stunde wird die Flüssigkeit auf Zimmertemperatur abgekühlt, in ein Colorimeterrohr gegossen und mit 2 ccm Seignettesalzlösung (*R. Nr. 83*) umgeschüttelt. Das Umschütteln wiederholt man, nachdem 2 ccm NESSLERsches Reagens (*R. Nr. 68*) hinzugefügt wurden. Eine zweite Probe von 100 ccm Untersuchungswasser wird in einem anderen Colorimeterrohr mit den gleichen Reagenzien in gleicher Weise versetzt, aber nicht gekocht. In diese nichtgekochte Probe wird so viel Ammoniumchloridlösung (1 ccm = 0,01 mg NH_4^+) (*R. Nr. 15a*) geträufelt, bis Farbgleichheit mit dem ersten Colorimeterrohr erreicht ist. Den verbrauchten Kubikzentimetern Ammoniumchloridlösung entsprechen ebenso viel $\frac{1}{10}$ mg/Liter NH_4^+ , der entweder nach dem auf S. 63 angegebenen Umrechnungsfaktor als Proteïdammoniak (NH_3) oder als Proteïdstickstoff (N) angegeben wird. Siehe ferner S. 199.

WINKLER und MAUCHA¹ haben das Verfahren für Abwässer dahin abgeändert, daß sie nach Zusatz von etwas Paraffinum liquidum (um das Schäumen zu verhindern) die Abwasserprobe durch einen heftigen Luftstrom vor der Proteïdammoniakbestimmung größtenteils von dem Ammoniak befreien.

b) Albuminoidammoniak (Albuminoidstickstoff).

Bei der Abwasseruntersuchung wird nach den amerikanischen Standard Methods das Albuminoidammoniak bestimmt. Man versteht darunter das Ammoniak, das bei der Destillation alkalischer Lösungen mittels Kaliumpermanganat abgespalten wird.

NEAVE und BUSWELL² wiesen bei der Untersuchung von Sielwässern nach, daß durch die Bestimmung des Albuminoidammoniaks stets nur ein Bruchteil des Harnstoffes erfaßt wird.

Man versetzt den bei der gewöhnlichen Ammoniakdestillation erhaltenen Rückstand mit 50 ccm alkalischer Permanganatlösung. Man destilliert nun zunächst 100 ccm ab, dann weitere 50 ccm und, falls diese noch mit NESSLERsches Reagens eine Färbung geben, nochmals 50 ccm. Die durch colorimetrische Bestimmung in den einzelnen Portionen gefundenen Ammoniakmengen werden in der Rechnung addiert. Das Resultat wird angegeben in mg/Liter NH_3 bzw. als Albuminoidstickstoff im mg/Liter (vgl. S. 199).

c) Aminosäuren nach FOLIN-CIOCALTEU³.

Von den im Wasser vorhandenen Stoffen, wie Aminosäuren, Harnsäure usw., wird eine Lösung von Phosphormolybdänwolframsäure (*R. Nr. 77*) zu Molybdänblau reduziert. Die Färbung wird gegen ein Gemisch dieser Stoffe von bekanntem Gehalt verglichen. Das Reagens nach FOLIN-CIOCALTEU wird in alkalischer Lösung reduziert von Harnsäure, Cystein, Tyrosin, Tryptophan, Arginin, Cystin, nach Sulfitzusatz, Sulfiden, Phenolen, Glutathion usw. Es wird nur schwach reduziert von Leucin, Sarkosin, p-Dimethylaminobenzaldehyd und nicht reduziert von Glykokoll, Phenylalanin, Asparagin, Alanin und Harnstoff.

Ausführung der Bestimmung. KUISEL⁴ setzt zu 250 ccm filtriertem⁵ Seewasser eine der Carbonathärte entsprechende Menge (vgl. S. 127) $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure zu und dampft bei 60° im Wasserstrahlpumpenvakuum bis fast zur Trockne

¹ WINKLER u. MAUCHA: Die Bestimmung des Proteïd-Ammoniaks in Abwässern. Arch. Hydrobiol. 1936, **30**, 122.

² NEAVE u. BUSWELL: Some chemical characteristic of sewage sludgs. (Einige charakteristische chemische Eigenschaften des Abwasserschlamms.) Ind. engin. Chem. 1927, **233**. Ref.: Wasser und Abwasser 1927, **24**, 91.

³ FOLIN-CIOCALTEU: Journ. Biol. Chem. 1927, **73**, 227.

⁴ KUISEL: Neue Methoden in der Wasseranalyse. Helv. chim. Acta 1935, **18**, 192.

⁵ Durch einen D₂-Tiegel der Berliner Porzellanmanufaktur.

ein und nimmt mit etwas Wasser wieder auf. Dann gibt er in ein Reagensglas 10 ccm Sodalösung¹. In ein zweites Glas gibt er 1 ccm Aminosäurevergleichslösung (*R. Nr. 8*), 4 ccm doppelt destilliertes Wasser (*R. Nr. 28*) und 1 ccm Magnesiumcalciumchloridmischung² sowie ebenfalls 10 ccm Sodalösung. In beiden Gläsern tritt ein Niederschlag von Erdalkalicarbonat auf. Bevor sich der Niederschlag abzusetzen beginnt, gibt man 1 ccm FOLIN-CIOCALTEU-Reagens (*R. Nr. 38*) zu, schüttelt und stellt etwa 10 Minuten in das Temperierbad bei 37° C, kühlt ab, läßt den Niederschlag 20 Minuten absitzen, pipettiert von der überstehenden klaren Lösung in Colorimetergefäße und vergleicht die Färbungen. Der gefundene Wert multipliziert mit 4 = mg/Liter. Die Fehlergrenze der Methode ist etwa 5%.

Für Seewasser wurde von KUISEL³ ein Maximalwert von ungefähr 2,0 mg/Liter gefunden.

Für das Seewasser kommen nur einige reduzierende Stoffe in Frage: Tyrosin, Tryptophan, Cystin. Diese Aminosäuren sind entweder als solche schon im Wasser vorhanden, oder sie bilden sich unter dem Einfluß der Hydrolyse aus höheren filtrierbaren Eiweißstoffen während des Einengens.

20. Nitrit.

Ist Nitrit im Wasser enthalten, so müssen der Ursprung und die Verhältnisse, unter denen es entstanden ist, ermittelt werden.

Qualitativer Nachweis.

Zu etwa 10 ccm Wasser gibt man in einem Reagensglas 6—8 Tropfen 25%ige Phosphorsäure und 1 ccm Jodzinkstärkelösung (D. A. B. 6). Wenn keine anderen oxydierenden Stoffe, z. B. freies Chlor, Ozon, Wasserstoffsuperoxyd usw. enthalten sind, kann eine innerhalb von 10 Minuten auftretende Blaufärbung Nitrit anzeigen.

Zum Nachweis eignet sich gut eine Indollösung⁴ (0,2 g Indol löst man in 150 ccm 95%igem Alkohol). Zu etwa 10 ccm Wasser setzt man 1 Tropfen Schwefelsäure (1:3) und 6 Tropfen Indollösung. Bei Vorhandensein von 0,02 mg je Liter NO₂ tritt innerhalb von 10 Minuten eine blaßviolette, bei höherem Gehalt eine dunkelviolette und bei etwa 2 mg/Liter eine rötlich-violette Färbung auf.

CZENSNY⁵ stellt für den Farbvergleich Mischungen von Kobaltchlorür-, Kaliumchromalaun- und Cuprichloridlösung her (vgl. Tabelle 9, S. 187).

Zum Nachweis sind eine ganze Reihe von weiteren Reagenzien vorgeschlagen worden⁶, jedoch hat keines bisher allgemeine Anerkennung gefunden, da eine absolute Eindeutigkeit nicht erzielt werden konnte.

Quantitative Bestimmung.

a) Differenzbestimmung. Nach Austreibung des Ammoniakstickstoffes bestimmt man einerseits den Nitrit- plus Nitratstickstoff (vgl. S. 69) und anderer-

¹ 150,8 g bei 260° C frisch ausgeglühtes Natriumcarbonat werden in 1 Liter doppelt destilliertem Wasser gelöst.

² 32,7 g Calciumchlorid kryst. p. a. Merck werden in 50 ccm Wasser gelöst, 5,1 g Magnesiumchlorid p. a. Merck dazugegeben und auf 100 ccm aufgefüllt. 1 ccm = 60 mg Ca⁺⁺ + 6 mg Mg⁺⁺.

³ Siehe Fußnote 4, S. 64.

⁴ Vgl. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1932, 8, 37.

⁵ CZENSNY: Die zweckmäßige Ausgestaltung der qualitativen Wasseranalyse zur Beurteilung fischereilicher Belange. Zeitschr. Fischerei 1932, 30, 647.

⁶ Vgl. Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/2, S. 660—663. Berlin: Julius Springer 1935.

seits nach Zerstörung des Nitrites (vgl. S. 67) nur den Nitratstickstoff. Also: Nitritstickstoff = (Nitritstickstoff + Nitratstickstoff) — Nitratstickstoff.

Bei hohem Gehalt an organischen Stoffen versagt jedoch die direkte Bestimmung des Nitrit- und Nitratstickstoffes¹. In diesem Falle berechnet man aus der direkten Bestimmung des Gesamtstickstoffes und der direkten Bestimmung des Ammoniak- plus organischen Stickstoffes (vgl. S. 60) den Nitrit- plus Nitratstickstoff. Von dieser Summe zieht man nach Zerstörung des Nitritstickstoffes (vgl. S. 67) den colorimetrisch bestimmten Nitratstickstoff ab.

b) **Colorimetrische Bestimmung.** Vorbehandlung. Wie bei der Ammoniakbestimmung (s. S. 61) gibt man zur Entfernung der störenden Stoffe und der gefärbten organischen Substanzen zu 200 ccm Wasser 2 ccm Sodanatronlauge, läßt ausflocken und nimmt von der überstehenden klaren Flüssigkeit etwas zur Bestimmung ab. GAD² nimmt zur Klärung Aktivkohle. Das Verfahren ist das gleiche wie unter Nitrat auf S. 68 beschrieben.

α) Verfahren nach ZAMBELLI. BERGER³ gibt zu 100 ccm Wasser 1 ccm 5%ige Sulfanilsäurelösung in konzentrierter Schwefelsäure und nach 10 Minuten 1 ccm 1%ige α-Naphthollösung in 50% Essigsäure. Um das Ausfällen der Härtebildner zu verhüten, fügt er 5%ige Weinsäurelösung hinzu. Man macht dann mit 5 ccm konzentriertem Ammoniak alkalisch und vergleicht die entstehenden Rosa- und Rotfärbungen mit gleichbehandelten Vergleichslösungen bekannten Nitritgehaltes. Ferrosalze schwächen den Farbton nicht ab. Die Einheitsverfahren wenden die gleiche Methode an, nehmen jedoch 50 ccm der nötigenfalls vorbehandelten Probe, verdünnen mit destilliertem Wasser auf 90 ccm, geben 2 ccm Sulfanilsäurelösung und nach 10 Minuten langem Stehen 1,5 ccm Naphtholösung und 5 ccm Ammoniak hinzu und füllen auf 100 ccm auf. Auch hier vergleicht man mit gleichbehandelten Nitritlösungen (*R. Nr. 73*). Der Meßbereich beträgt bei Anwendung von 50 ccm Untersuchungswasser 0,02—20 mg/Liter NO₂. Bei Gehalten von mehr als 20 mg je Liter NO₂ ist der Versuch mit einer entsprechend geringeren Wassermenge zu wiederholen und diese bei der Angabe der Ergebnisse zu berücksichtigen.

β) Verfahren nach RIEGLER⁴. Zu 10 ccm des zu untersuchenden Wassers gibt man 0,5 ccm Naphtholreagens (*R. Nr. 65*) und 1 Tropfen konzentrierte Salzsäure und schüttelt um. Nach Zugabe von 0,5 ccm 10%iger Ammoniakflüssigkeit wird nochmals umgeschüttelt. Bei Gegenwart von Nitrit färbt sich die Probe rosa bis rotbraun. Will man die Menge des Nitrites schnell bestimmen, so bringt man die gefärbte Lösung in den Komparator von HELDIGE (Fa. Helliger, Freiburg i. Br.). Die Farbgläser geben die Werte von 0,1—0,9 mg je Liter N₂O₃ an, der Wert ist mit 1,21 zu multiplizieren, um Milligramm NO₂ zu erhalten. Bei größerem Gehalt an Nitrit muß vorher entsprechend verdünnt werden. Man eicht tunlichst die Farbgläser mit Lösungen von bekanntem Nitritgehalt (*R. Nr. 73*) nach. Größere Mengen Eisen und Mangan stören. In diesem Fall ist Vorbehandlung mit Sodanatronlauge notwendig.

Angabe der Ergebnisse. Es werden bei Gehalten bis zu 2 mg/Liter auf $\frac{1}{10}$ Milligramm abgerundete Zahlen angegeben. Über 2 mg/Liter werden nur noch ganze Milligramm angegeben, unter 0,02 mg/Liter werden als Spuren bezeichnet.

Beispiel: Nitrit (NO₂): 0,3 mg/Liter, Nitrit (NO₂): 8 mg/Liter.

¹ Vgl. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1932, 8, 45.

² GAD: Verwendung von A-Kohle bei der Bestimmung des Nitrat-, Nitrit- und Ammoniakgehaltes vom Wasser und Abwasser. Gas- u. Wasserfach 1936, 79, 166.

³ BERGER: Kritische Studien über den Nachweis der salpetrigen Säure im Trinkwasser. Z. 1920, 40, 225.

⁴ RIEGLER: Über eine sehr empfindliche Reaktion auf Nitrite, wie auch über die quantitative Bestimmung derselben auf colorimetrischem Wege. Zeitschr. analyt. Chem. 1897, 377.

Bei Millivalangabe entspricht 1 Millival NO_2 -Ion 46 mg.

Umrechnungszahlen. 1 mg/Liter NO_2 -Ion = 0,826 mg/Liter N_2O_3 = 0,304 mg/Liter N.

21. Nitrat.

Nitrat ist meist das Endprodukt der Oxydation stickstoffhaltiger organischer Stoffe ¹.

Qualitativer Nachweis.

Am meisten eingebürgert hat sich der Nachweis a) mit Brucin nach NOLL ² und b) mit Diphenylamin nach TILLMANS und SUTTHOF ³.

Die Brucinreaktion tritt nicht nur mit Nitrit und Nitrat, sondern auch durch freies Chlor, Hypochlorit, Chlorat, Persulfat, Chromat usw. ein.

a) 2 ccm Wasser versetzt man im Reagensglas mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure. Nach dem Abkühlen gibt man einige Milligramm (eine kleine Messerspitze) Brucin unter vorsichtigem Umschütteln hinzu; eine rosa bis kirschrote Färbung zeigt Nitrat an. Die Empfindlichkeitsgrenze ist etwa 1 mg/Liter.

Die Diphenylamin-Schwefelsäurereaktion tritt nicht nur durch Nitrit oder Nitrat, sondern auch durch freies Chlor, Chlorsäure, Persulfat usw. ein.

b) In ein Reagenrohr gibt man zu 4 ccm Reagens (*R. Nr. 31*) 1 ccm des zu untersuchenden Wassers und ein Körnchen salpeterfreies Natriumchlorid und kühlt nach dem Umschütteln sofort ab. Noch 0,1 mg/Liter NO_3 macht sich nach 1 Stunde durch eine schwache Blaufärbung bemerkbar. Bei größerem Gehalt tritt die Reaktion stärker und sofort ein. Soll die Nitratreaktion neben Nitrit ausgeführt werden, so läßt man 100 ccm Wasser vorher 14 Stunden mit 0,2 g Harnstoff und 5 Tropfen Schwefelsäure stehen, oder man entfernt das Nitrit als Stickstoff durch Eindampfen von 100 ccm Wasser mit 5 ccm 10%iger Ammoniumchloridlösung. Außerdem kann man das Nitrit mit Natriumacid zerstören (vgl. untenstehende quantitative colorimetrische Bestimmung).

Es sind noch eine ganze Reihe ⁴ Nitratnachweisverfahren ausgearbeitet worden, die aber diese beiden nicht haben verdrängen können.

Quantitative Bestimmung.

Vorbehandlung. Chromat, Cyan- und Rhodanverbindungen werden vor der Bestimmung mit Bleiacetat und Ammoniak gefällt. Persulfat, Chlorid, Hypochlorit, Chlorat usw. werden nach dem Ansäuern durch Kochen entfernt bzw. umgewandelt. Ist Chlorid mehr als 1000 mg/Liter im Wasser enthalten, so entfernt man es durch Silbersulfat unter Vermeidung eines Überschusses an Silber. Nitrit beseitigt man am besten durch Zugabe von 1 Tropfen 5%iger Natriumacidlösung zu 10 ccm Wasser und 2 Tropfen 30%iger Essigsäure. Man dampft dann nach GAD ⁵ in einem Schälchen auf dem Wasserbad völlig ein und nimmt den Trockenrückstand mit 10 ccm destilliertem Wasser auf. Man kann aber das Nitrat auch, wie beim qualitativen Nachweis angegeben, zerstören. Wie

¹ Siehe Abschnitt Beurteilung.

² NOLL: Bestimmung der Salpetersäure auf colorimetrischem Wege. Zeitschr. angew. Chem. 1901, 1317.

³ TILLMANS u. SUTTHOF: Ein einfaches Verfahren zum Nachweis von Salpetersäure und salpetriger Säure im Wasser. Zeitschr. analyt. Chem. 1911, 50, 473.

⁴ Vgl. Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/2, S. 651 u. 660. Berlin: Julius Springer 1935.

⁵ GAD: Die Bestimmung von Nitrat im Wasser bei Gegenwart von Nitrit. Gas- u. Wasserfach 1938, 81, 6.

bei Ammoniak (vgl. S. 61) und Nitrit (vgl. S. 66) gibt man zur Entfernung von störendem Eisen und organischen Substanzen zu 200 ccm Untersuchungswasser 2 ccm Sodanatronlauge, belüftet durch Umschwenken und nimmt von der überstehenden klaren Flüssigkeit etwas zur Bestimmung ab.

GAD¹ benutzt zur Klärung Aktivkohle. Die Aktivkohle muß vor Verwendung gereinigt werden (*R. Nr. 1*). Nach seinen Feststellungen adsorbiert die Kohle bis zum p_{H} -Wert 7,4 sehr stark Nitrat und Nitrit. Bei einem p_{H} -Wert von 8,5 ist die Adsorption jedoch gleich Null.

In einer Flasche versetzt man zur Klärung 2 ccm des, wenn nötig, filtrierten Wassers mit 3 Natriumhydroxydtabletten von je 0,2 g. Nachdem man einen sich bildenden Niederschlag abfiltriert hat, gibt man 2 g Kohle (*R. Nr. 1*) hinzu, schüttelt 5 Minuten lang und filtriert durch ein Faltenfilter. Die ersten 10—20 ccm des Filtrates werden verworfen und das übrige Filtrat zur Bestimmung verwendet.

a) **Colorimetrische Verfahren.** α) Verfahren mit Brucin nach NOLL². Man vermischt in einem ERLÉNMEYER-Kolben von etwa 50 ccm Inhalt 10 ccm des zu prüfenden Wassers (oder eine Mischung von 1 ccm des Untersuchungswassers mit 9 ccm destilliertem Wasser) mit 0,2 ccm Brucinlösung (*R. Nr. 22b*) und unter Umschütteln mit 20 ccm konzentrierter salpetersäurefreier Schwefelsäure. Man schüttelt das Gemisch, bis es gelb geworden ist und läßt abkühlen. Eine Probe beider Flüssigkeiten füllt man in die Cuvette des Komparators von HELIGE (Fa. Hellige, Freiburg i. Br.). Die Farbscheiben zeigen bei Anwendung von 10 ccm Wasser 4—20 mg/Liter N_2O_5 und bei 1 ccm Wasser 40 bis —200 mg/Liter N_2O_5 an. Die Werte sind auf NO_3 (siehe unten) umzurechnen. Die Farbgläser sind zweckmäßig mit Kaliumnitratlösungen von bekanntem Gehalt (*R. Nr. 71*) zu kontrollieren. Enthält das Wasser 20—60 mg/Liter N_2O_5 , so ist die Bestimmung zweckmäßig mit einer Mischung von 5 ccm Untersuchungswasser und 5 ccm destilliertem Wasser nochmals auszuführen.

Man kann aber auch zum Vergleich je nach dem Nitratgehalt 1 oder mehr ccm einer Standardlösung (*R. Nr. 71*) auf 10 ccm mit destilliertem Wasser auffüllen und wie oben beschrieben behandeln.

Nach dem Einheitsverfahren werden 10 ccm der nötigenfalls (insbesondere bei Abwasser) vorbereiteten Probe mit 0,3 ccm Reagens Nr. 22a und 20 ccm Schwefelsäure versetzt, vermischt und abgekühlt. Nach Auffüllen auf 100 ccm mit destilliertem (nitratfreiem) Wasser wird mit den Färbungen von in gleicher Weise hergestellten Vergleichslösungen verglichen. Die Anwendung von sog. HEHNER-Zylindern erleichtert den Vergleich und erspart das Ansetzen von zahlreichen Vergleichslösungen.

Der Meßbereich beträgt bei Anwendung von 10 ccm Untersuchungswasser 2—20 mg/Liter NO_3 . Bei Gehalten von mehr als 20 mg/Liter NO_3 ist der Versuch mit einer entsprechend geringeren Wassermenge zu wiederholen und diese bei der Angabe der Ergebnisse zu berücksichtigen.

β) Mit Diphenylamin nach TILLMANS-SUTTHOF³. Das Verfahren ist von TILLMANS und SUTTHOF ausgearbeitet und ausführlich beschrieben worden⁴. Es ist besonders zur Bestimmung sehr geringer Nitratmengen geeignet.

γ) Mit Phenolsulfosäure nach GRANDVAL und LAJOUX⁵. Nach dieser Methode wird der Trockenrückstand mit Phenolsulfosäure behandelt. Sie

¹ GAD: Verwendung von A-Kohle bei der Bestimmung des Nitrat-, Nitrit- und Ammoniakgehaltes vom Wasser und Abwasser. Gas- u. Wasserfach 1936, 79, 166.

² NOLL: Zeitschr. angew. Chem. 1901, 14, 1318.

³ TILLMANS: Untersuchung des Wassers und Abwassers. Halle: Wilh. Knapp 1932.

⁴ Vgl. Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/2, S. 659. Berlin: Julius Springer 1935.

⁵ Vgl. SKOPINTZEW: Über die Bestimmung von Nitraten nach der Methode GRANDVAL und LAJOUX. Zeitschr. analyt. Chem. 1931, 85, 244—252.

gründet sich auf der Bildung von gelbgefärbten Ammoniumnitroderivaten des Phenols. LÜHR¹ kommt bei seinen Nachprüfungen zu dem Schluß, daß die Methode unter Innehaltung von bestimmten Versuchsbedingungen brauchbare Werte liefert, daß sie aber wegen ihrer Empfindlichkeit hinter den Methoden von NOLL und TILLMANS-SUTTHOF zurücksteht.

b) Maßanalytische Verfahren. α) Mit Indigolösung. Die alte Methode von L. MAYERHOFER² (modifiziertes MARX-TROMMSDORFSches Verfahren) wurde von A. REUSS³ nachgeprüft. Sie beruht auf der oxydierenden Wirkung, welche die Salpetersäure auf Indigo ausübt (Oxydation des blauen Indigofarbstoffes zu gelbem Isatin). REUSS fand, daß durch Hinzufügen von Natriumchlorid bis zu einem Gesamtgehalt von 1 g/Liter NaCl die Unsicherheit der Ergebnisse aufgehoben wird. Den Einfluß der organischen Stoffe ließ er aber unberücksichtigt. MAYER⁴ oxydiert zunächst die im Wasser enthaltenen organischen Stoffe und wendet dann ein von ihm abgeändertes Verfahren an. Bereits LÜHRIG⁵ bestimmt Nitrit und Nitrat durch Oxydation des Nitrits in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat.

Nach MAYER verbindet man am besten das Verfahren mit der Bestimmung des Sauerstoffverbrauches (Kaliumpermanganatverbrauch).

5 ccm der bei der Kaliumpermanganatverbrauchsbestimmung austitrierten und auf 100 ccm aufgefüllten Flüssigkeit vermischt man in einem 50-ccm-ERLENMEYER-Kolben mit einem Tropfen Mercurichloridlösung (*R. Nr. 63*), unterschichtet mit 5 ccm Schwefelsäure, vermischt und läßt unter Umschwenken rasch und tropfenweise Indigolösung (*R. Nr. 41*) aus einer in 0,05 ccm eingeteilten Bürette bis zur Blau- oder Grünfärbung zufließen. Die Färbung soll während 5 Minuten bestehen bleiben. Beträgt die verbrauchte Menge Indigolösung mehr als 3 ccm, so ist die zu untersuchende Flüssigkeit auf das 2- oder 5- oder 10fache zu verdünnen.

Innerhalb der Grenzen von 10—60 mg/Liter N_2O_5 ist der Verbrauch an Indigo direkt proportional der Nitratmenge.

Ein Wasser mit mehr als 60 mg/Liter N_2O_5 wird erst nach der Verdünnung mit destilliertem Wasser titriert. Beträgt der Nitratgehalt unter 10 mg/Liter N_2O_5 , so kocht man 100—500 ccm Wasser im Becherglas weitgehend ein, säuert mit Essigsäure an, erwärmt mit einigen Tropfen $\frac{1}{100}$ N.-Kaliumpermanganatlösung und füllt auf 25 oder 50 ccm auf. Die Nitratmengen werden somit 4- bis 20fach bzw. 2- bis 10fach angereichert.

Es werden bei dem Verfahren Nitrat und Nitrit bestimmt. Die Methode eignet sich für die Bestimmung der Nitrats in natürlichen Wässern. Bei dem Verfahren werden aber nicht allein die organischen Stoffe, sondern auch Ammoniumverbindungen oxydiert. Von dem ermittelten Nitratgehalt muß daher der anderweitig ermittelte Ammonium- und Nitritgehalt nach Umrechnung in Nitrat abgezogen werden.

β) Nach ULSCH. Das Verfahren beruht darauf, daß das Nitrat und gegebenenfalls auch das Nitrit in schwefelsaurer Lösung durch naszierenden Wasserstoff zu Ammoniak reduziert wird, das dann durch Destillation bestimmt wird (vgl. S. 63). Dieses Verfahren ist sowohl in saurer als auch alkalischer Lösung hinsichtlich der Reduktions- und Destillationsmittel abgeändert worden⁶.

Von Wässern, in denen 35 mg/Liter oder mehr NO_3 enthalten sind, werden 500 ccm oder mehr mit 15%iger Natronlauge alkalisch gemacht, unter Vermeidung eines Absetzens am Rande der Schale auf 50 ccm eingedampft und in einen KJELDAHL-Kolben übergeführt. Dann gibt man 15 ccm Schwefelsäure (1 + 3) und etwa 5 g reduziertes Eisenpulver hinzu (KÜRSCHNER und SCHARRER⁷ empfehlen statt des Eisenpulvers 3 g zusammengerollten Blumen draht und 0,5 g Kupferoxyd). Unter Verschuß mit einer KJELDAHL-Birne erhitzt man bei sehr kleiner Flamme vorsichtig, bis die Gasentwicklung nach-

¹ LÜHR: Über die colorimetrischen Verfahren zur Nitratbestimmung im Wasser. **Z. 1933, 66, 544.**

² MAYERHOFER: Vgl. HILGER: Vereinbarungen betreffs Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- und Genußmitteln, S. 248. Berlin 1885.

³ REUSS: Über die Bestimmung der Salpetersäure im Trinkwasser nach der Methode von MAYERHOFER. **Z. 1922, 43, 174.**

⁴ O. MAYER: Bestimmung der Nitrats im Wasser. **Z. 1933, 66, 193.**

⁵ LÜHRIG: Die quantitative Bestimmung von Nitrat- und Nitritstickstoff im Wasser. **Wasser u. Gas 1925, 15, 338.**

⁶ Vgl. Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/2, S. 56. Berlin: Julius Springer 1935.

⁷ KÜRSCHNER u. SCHARRER: **Chem.-Ztg. 1925, 49, 1077.**

läßt, und läßt dann bei stärkerer Flamme 1—2 Minuten sieden. Hierauf verdünnt man mit 150 ccm Wasser, neutralisiert mit 33%iger Natronlauge, fügt Magnesiumoxyd hinzu, damit die Lösung alkalisch reagiert, und destilliert in eine vorgelegte Borsäurelösung. Man stellt den Ammoniakgehalt nach Zugabe von Methylorange durch Titration mit $\frac{1}{10}$ N.-Säure fest und rechnet auf Nitrat um (vgl. S. 66 oben).

c) Gasvolumetrische Bestimmung. Das Verfahren beruht auf der Reduktion des Nitrates (und des Nitrites) durch Ferrochlorid in Stickoxyd, dessen Menge gemessen wird. Die gasometrische Methode ist namentlich bei Nitrit- und Nitratstickstoffgehalten von mehr als 80 mg/Liter, wie sie in einigen gewerblichen Abwässern vorkommen können, zu empfehlen¹.

Das Verfahren ist bei Gegenwart von organischen Stickstoffverbindungen und Ammoniak anwendbar, nicht aber bei Gegenwart von Arsenit und Sulfid. Das Verfahren ist von SCHLÖSING² ausgearbeitet und verschiedentlich umgeändert worden, so z. B. von SCHULZE-THEMANN³, von STÜBER⁴, von STRECKER⁵ und von RISCHBIETH⁶.

Nach STÜBER dampft man je nach dem Nitratgehalt 250—1000 ccm (eventuell unter Zugabe von Calciumoxyd) auf 50 ccm ein. In einen Jenaer Glaskolben von 150 ccm gibt man 40 ccm gesättigte Ferrochloridlösung und 40 ccm 20%ige Salzsäure. Der Kolben ist mit einem Azotometer verbunden, der mit ausgekochter 20%iger Natronlauge gefüllt ist. Die Apparatur wird zunächst — nach vorübergehender Lösung der Verbindung zum Azotometer — durch Auskochen von Luft befreit. Dann bringt man die auf 50 ccm eingedampfte Wasserprobe nach und nach durch einen Tropftrichter in den Zersetzungskolben und spült die Eindampfschale und den Tropftrichter mit ausgekochter Salzsäure nach. Nach Aufhören der Stickoxydentwicklung nimmt man die Flamme kurze Zeit weg und kocht dann wieder auf. Nachdem die Stickoxydentwicklung beendet ist, läßt man das Azotometer 1—2 Stunden in einem Raum mit möglichst konstanter Temperatur stehen, stellt durch das seitliche Glasgefäß ein gleiches Niveau her und berechnet unter Berücksichtigung der Temperatur und des Barometerstandes nach den gebräuchlichen Tabellen⁷. Man kann aber auch durch die vergleichsweise, unter den gleichen Bedingungen ausgeführte Stickoxydbestimmung einer Salpetersäurelösung von bekanntem Gehalt die Umrechnung umgehen⁸.

Beispiel: Stickoxyd (abgelesenes Volumen) = 28,4 ccm 18,2°/766 mm
 „ (reduziertes Volumen). = 26,3 ccm 0°/760 mm
 „ (umgerechnet auf Gewicht) = 0,0352 g
 Stickstoff = 0,01644 g

Angabe der Ergebnisse bei Trinkwasser als NO₃; bei Abwasser als Nitrat-N. Es werden auf ganze Milligramm abgerundete Zahlen angegeben. Unter 2 mg/Liter werden als „Spuren“ bezeichnet.

Beispiel: Nitrat (NO₃): 8 mg/Liter; Nitrat-Stickstoff (N): 24 mg/Liter.

Bei Millivalangabe entspricht 1 Millival NO₃: 62 mg.

Umrechnungszahlen: 1 mg/Liter NO₃ = 0,871 mg/Liter N₂O₅ = 0,226 mg/Liter N; 1 mg/Liter N₂O₅ = 1,148 mg/Liter NO₃.

¹ Vgl. Gesundh.-Ing. 1932, 55, 577, 588.

² SCHLÖSING: Das Verfahren und die Apparatur sind im Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/2, S. 652, ausführlich beschrieben worden. Berlin: Julius Springer 1935.

³ SCHULZE-THEMANN: Z. 1905, 10, 330.

⁴ STÜBER: Z. 1912, 23, 49.

⁵ STRECKER: Ber. Deutsch. chem. Ges. 1918, 51, 997.

⁶ RISCHBIETH: Chem.-Ztg. 1928, 52, 691.

⁷ KÜSTER: Logarithmische Rechentafeln für Chemiker. Berlin: de Gruyter & Co.

⁸ Vgl. Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/2, S. 653. Berlin: Julius Springer 1935.

22. Sauerstoff.

Der Sauerstoff ist für das Leben der meisten in Gewässern vorkommenden tierischen und pflanzlichen Organismen notwendig.

Die Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes ist namentlich in einem Vorfluter wichtig, um festzustellen, ob ein natürlicher Abbau von Abwasser mit viel organischer Substanz gewährleistet ist. Die Bestimmung ist daher von ausschlaggebender Bedeutung bei der Selbstreinigung der Flüsse und bei biologischen Kläranlagen.

Je nach seinem Salzgehalt (Chlorid), der bei Meerwasser, Salzseen, Quellen, stark versalzten Flüssen u. a. sich bemerkbar macht, absorbiert Wasser bei verschiedenen Temperaturen und bei Atmosphärendruck unterschiedliche Sauerstoffmengen ¹.

Der Sauerstoff spielt ferner bei Korrosionsvorgängen eine große Rolle. Ohne Sauerstoff gibt es z. B. keine Rostungen. Die Sauerstoffbestimmung ist daher auch zur Klärung von Korrosionsvorgängen notwendig.

Über die sachgemäße Entnahme der Probe für die Sauerstoffbestimmung finden sich in dem Kapitel „Probeentnahme“ (S. 5, 6 und 11) nähere Angaben.

Qualitativer Nachweis.

Gelöster Sauerstoff reagiert mit Manganhydroxyd in alkalischer Lösung unter Bildung von Manganihydroxyd. Aus der Stärke der Braunfärbung des ursprünglich weißen Niederschlages sind gewisse Rückschlüsse auf die Menge des anwesenden Sauerstoffes möglich.

Zu dem Inhalt einer vollständig gefüllten Glasstopfenflasche gibt man 40%ige Manganochloridlösung und 33%ige Natronlauge, setzt unter Vermeidung von Luftblasen den Stopfen auf und schüttelt um. Der entstehende Niederschlag färbt sich je nach dem Sauerstoffgehalt gelblich bis braun.

Quantitative Bestimmung.

a) **Colorimetrische Verfahren.** α) Nach HOFER. Die Farbtonung des beim qualitativen Nachweis erhaltenen Niederschlages kann mit der Skala nach HOFER ² verglichen werden.

β) Verfahren mit Amidol ³. Man benutzt die leichte Oxydierbarkeit des Amidols (Diamidophenolchlorhydrat) in sauerstoffhaltigen Lösungen von ungefährem p_H -Wert 5,1. Um diese Stufe einzuhalten, gibt man Calciumcitrat hinzu.

Ein Glasstopfenzylinder (14 mm Durchmesser und 15 cm) wird mit Wasser gefüllt, mit 0,5 ccm Calciumcitratlösung (72 g in 100 ccm) und 1 ccm Amidolösung (1,3 g in 10 ccm Wasser) versetzt und mit dem Stopfen ohne Luftbläschenbildung verschlossen. Nach Vermischung durch Kippbewegungen läßt man $\frac{1}{2}$ Stunde stehen. F. W. GILREAS ⁴ vom staatlichen Gesundheitsamt New York vergleicht die eingetretenen Färbungen mit Mischungen einer Kobaltchloridlösung (238 g/Liter) und einer Kaliumbichromatlösung (14,7 g/Liter). Der Sauerstoff ist dann in der Tabelle 10, S. 187, abzulesen.

γ) Verfahren nach GAD ⁵. Die Methode beruht darauf, daß eine durch den im Wasser gelösten Sauerstoff gebildete äquivalente Menge an dreiwertigem Eisen colorimetrisch bestimmt wird.

¹ Vgl. STOFF: Über den Sauerstoffgehalt des Wassers. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1926, 2, 13.

² Zu beziehen durch die Fa. Bergmann & Altmann, Berlin NW 7.

³ A colorimetric method for the determination of dissolved oxygen. (Ein colorimetrisches Verfahren der Bestimmung von gelöstem Sauerstoff.) Sewage Works Journ. 1935, 7, 435 bis 443. Ref. Wasser u. Abwasser 1935, 33, 464.

⁴ GILREAS: Siehe Fußnote 3, Seite 71.

⁵ GAD: Eine einfache kolorimetrische Methode zur Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes. Gas- u. Wasserfach 1938, 81, 59.

Man erzeugt in einem mit dem Wasser randvoll gefüllten 50-ccm-Fläschchen mit Glasstopfen durch Zugabe von 0,05 g Ferroammonsulfat und 0,1 g Natriumhydroxyd und Umschütteln nach Aufsetzen des Glasstopfens einen Eisenhydroxydniederschlag. Nach dem Absitzenlassen öffnet man die Flasche, fügt mit einer Pipette, deren ausgezogene Spitze fast bis auf den Flaschenboden eingetaucht wird, 3 ccm konzentrierte Salzsäure hinzu, setzt den Stopfen auf und schüttelt um, wobei der Niederschlag sich auflöst. Jetzt nimmt man nach Abheben des Stopfens 2 ccm des Inhaltes heraus, gibt sie in ein Colorimeterrohr und bestimmt nach Zugabe von 3 ccm 25%iger Salzsäure, 90 ccm destilliertem Wasser und 5 ccm 10%iger Kaliumrhodanidlösung das gebildete dreiwertige Eisen in üblicher Form colorimetrisch (s. S. 136) ($1 \text{ mg Fe}_2\text{O}_3 = 0,1 \text{ mg O}_2$).

δ) Verfahren nach MC CRUMB und KENNY¹. Der Niederschlag von Manganhydroxyden, der sich nach dem Verfahren von WINKLER² bildet, wird in Salzsäure gelöst und auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt. Man bestimmt in einem aliquoten Teil mit o-Tolidin (vgl. Bestimmung des Chlors, S. 84) den Gehalt an Mn_2O_3 und berechnet hieraus den Sauerstoffgehalt.

b) Maßanalytische Verfahren. Vorbehandlung. Nach den Einheitsverfahren wirken zwei- und dreiwertige Eisenverbindungen, Nitrit, Sulfit und organische Stoffe störend. Zweiwertige Eisenverbindungen müssen zuvor bestimmt und bei der Berechnung berücksichtigt werden. Dreiwertige Eisenverbindungen sind nach der Fällung bei der nachfolgenden Bestimmung durch Zusatz von Phosphorsäure unwirksam zu machen. Nitrit ist nach der Fällung bei der nachfolgenden Bestimmung durch Zusatz von 1 ccm 5%iger Natriumacidlösung zu bestören. Sulfit ist in einer getrennten Probe zu bestimmen und bei der Berechnung zu berücksichtigen; oder man verfährt nach dem unter b δ) oder c) angegebenen Verfahren. Organische Stoffe in größerer Menge, die nachträglich bei der Bestimmung stören, können durch Umwandlung des Manganhydroxydniederschlags in Mangancarbonat und Waschen desselben entfernt werden.

α) Verfahren nach WINKLER-BRUHNS. Die Bestimmung des Sauerstoffes erfolgt meistens nach dem WINKLERSchen Verfahren in der Abänderung von BRUHNS³.

Nach den Einheitsverfahren ist von dem zu untersuchenden Wasser eine 250—300 ccm fassende⁴, mit Glasstopfen versehene, auf Inhalt genau geeichte Flasche bis zum Überlaufen zu füllen. Sofort nach der Entnahme sind 3 ccm 40%ige Manganochloridlösung und 3 ccm 33%ige Natronlauge⁵ zuzusetzen, mit dem Glasstopfen unter Vermeidung einer Luftblase zu verschließen und gut umzuschütteln. Nach kurzem, etwa 10 Minuten langem Stehenlassen setzt man etwa 5 g Kaliumbicarbonat hinzu, verschließt wieder und löst das Salz unter Umschütteln auf. Der entstehende sandige Niederschlag aus Mangano- bzw. Manganicarbonat ist gegen Sauerstoff unempfindlich und kann jetzt, wenn nötig, zur Entfernung der organischen Stoffe auf einem Papierfilter ausgewaschen werden.

Zur Bestimmung wird der Niederschlag in der Flasche, gegebenenfalls nebst Filter, mit 1 g Kaliumjodid, 0,5 ccm 5%ige Natriumacidlösung und 5 ccm 25%ige Salzsäure (bei Anwesenheit größerer Mengen von Ferri-Eisen gibt

¹ MC CRUMB u. KENNY: New method for determining small amounts of dissolved oxygen. Journ. Amer. Water Works Assoc. 1929, 21, 400. Ref. Wasser u. Abwasser 1929, 26, 203.

² BRUHNS: Zur Sauerstoffbestimmung nach WINKLER. Chem.-Ztg. 1915, 44, 845; 1916, 45, 71, 985 u. 1011.

³ Siehe Fußnote 2.

⁴ Für viele Untersuchungen, namentlich bei entlegenen Probeentnahmen, empfiehlt es sich statt 300-ccm-Flaschen Flaschen mit etwas über 100 ccm Fassungsvermögen zu nehmen. Die Zusatzmenge ist dann entsprechend geringer.

⁵ An Stelle von Natronlauge können auch Natriumhydroxydtabletten (z. B. Fa. E. Merck, Darmstadt), genommen werden.

man statt Salzsäure 5 ccm 85%ige Phosphorsäure hinzu) versetzt und bei verschlossener Flasche 10 Minuten lang stehen gelassen.

Das in Freiheit gesetzte Jod wird mit $\frac{1}{100}$ N.-Natriumthiosulfatlösung unter Anwendung von 1 ccm 1%ige Stärkelösung als Indicator titriert.

Diese Methode soll nach OHLE¹ bei den mit organischen Stoffen beladenen Wässern Anwendung finden.

Für die Sauerstoffbestimmung stark verunreinigter Wässer empfiehlt OHLE¹ ein Chlorkalkverfahren mit Rhodanid und Differenzbestimmung zur allgemeinen Anwendung. Die reduzierenden Stoffe werden durch Zusatz von Chlorkalk und Schwefelsäure und die unterchlorige Säure durch Zusatz von Kaliumrhodanid unschädlich gemacht.

Bei der Berechnung ist der Inhalt der benutzten Flasche und die Menge der zugesetzten Reagenzien zu berücksichtigen.

$$\frac{x \text{ ccm verbrauchtes } \frac{1}{100} \text{ N.-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 0,08 \cdot 1000}{\text{Inhalt der Flasche} - 6 \text{ ccm}} = \text{mg/Liter O}_2.$$

β) Nach WINKLER-SANDER. SANDER² verwendet Manganochlorid- und Kaliumhydroxydtabletten (der Fa. Merck, Darmstadt) für das WINKLERSche Verfahren und gibt Tabellen für eine vereinfachte Berechnung an.

γ) Abgekürztes Verfahren für die Praxis. In eine sachgemäß gefüllte ungeeichte Flasche mit Glasstopfen von etwa 125 ccm Inhalt gibt man am Ort der Entnahme ein Natriumhydroxydplättchen von Merck (0,2 g) und mit einer Pipette 0,5 ccm 40%ige Manganochloridlösung hinzu. Nach dem vollkommenen Absetzen gibt man im Laboratorium bei Anwesenheit von Nitrit 0,5 ccm 5%ige Natriumacidlösung und mit einer Pipette vorsichtig auf den Boden der Flasche 3 ccm 25%ige Salzsäure und etwas Kaliumjodid hinzu, setzt den Stopfen auf und schwenkt zur Lösung um. Nach 10 Minuten werden mit einer Pipette in einen ERLÉNMEYER-Kolben 100 ccm Flüssigkeit übergeführt und wie unter α) angeführt titriert. Für die meisten Fälle der Praxis sind die in geringen Mengen zugeführten Reagenzien belanglos. Man rechnet dann einfach:

$$\begin{aligned} \text{Sauerstoff mg/Liter} &= \frac{\text{verbrauchte ccm } \frac{1}{100} \text{ N.-Thiosulfatlösung} \cdot 0,08 \cdot 1000}{100} \\ &= \text{verbrauchte ccm } \frac{1}{100} \text{ N.-Thiosulfatlösung} \cdot 0,8. \end{aligned}$$

Nach BANDT³ ist ein gewisser Säuregehalt für die Zerstörung des Nitrites durch Acid notwendig. Er setzt daher 5 ccm Salzsäure zu. Bei der Entnahme gibt er aber bereits Natriumhydroxydplättchen hinzu und im Laboratorium nochmals Jodkalilauge.

δ) Verfahren nach MILLER⁴. Dies Verfahren empfiehlt sich besonders für sulfithaltige (Ab-)Wässer nach Zusatz von 10 ccm/Liter Alkohol. Man pipettiert 50 ccm des durch Absetzenlassen geklärten Wassers in einen Glaszylinder von 15 cm Höhe und 3,5 cm Durchmesser, fügt 5 ccm Alkalitartratlösung (*R. Nr. 3*) und 2—3 Tropfen 0,05%ige Phenosafraninlösung hinzu. Mit einem passend geformten Glasrührer (Fa. Feddeler, Essen) mischt man durch Auf- und Abbewegen (ohne Luft einzuschlagen). Hierzu setzt man $\frac{1}{2}$ -kubikzentimeterweise aus einer Bürette Ferroammoniumsulfatlösung (*R. Nr. 36*) unter Bewegung des Rührers zu, indem man die Auslaufspitze in das Wasser eintauchen läßt. Der Zusatz erfolgt, bis das Wasser plötzlich entfärbt ist. Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Ferroammoniumsulfat multipliziert mit dem Titer gibt bei Anwendung von 50 ccm Wasser den Sauerstoffgehalt in mg/Liter an.

c) Elektrometrisches Verfahren. TÖDT⁵ fand, daß, wenn zwei verschiedene edle Metalle außerhalb des Elektrolyten leitend verbunden in eine wäßrige

¹ OHLE: Zur Vervollkommnung der hydrochemischen Analyse. Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes. Zeitschr. angew. Chem. 1936, 43, 778.

² SANDER: Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1935, 11, 189.

³ BANDT: Über die Sauerstoffbestimmung im Wasser bei Gegenwart von Nitrit. Gesundh.-Ing. 1937, 60, 557.

⁴ MILLER: Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes. Gesundh.-Ing. 1929, 52, 36.

⁵ HAASE: Über eine elektrochemische Sauerstoffbestimmung. Gesundh.-Ing. 1930, 53, 289.

Lösung tauchen, in Gebieten, in denen keine Wasserstoffentwicklung eintritt, die Stromstärke vorzugsweise von der Menge des zur Kathode diffundierenden Sauerstoffes abhängig ist¹. HAASE² hat dieses Verfahren zur Sauerstoffbestimmung in sulfithaltigen Wässern ausgearbeitet.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, durch Apparaturen den Sauerstoff selbsttätig zu messen und zu registrieren. Entweder treibt man bei diesen Apparaten den Sauerstoff durch Erwärmen oder Ausspülen mit Hilfe eines Wasserstoffstromes aus³ oder man wendet das Prinzip von TÖDT und HAASE an. Über beide Apparaturen macht SPLITZGERBER⁴ nähere Angaben. Über die Prüfung einer Anlage der zweiten Art der Apparatur berichtet ebenfalls SPLITZGERBER⁵. Nach PETERSEN⁶ und KROKE⁷ ist die Anlage von der Durchflußmenge und der Temperatur abhängig. Sie ist daher für eine genaue Durchflußmenge und das Einhalten einer genauen Temperatur eingerichtet. Besonders ist bei der Sauerstoffregistrierung das Kupfer als Kontaktgift anzusehen. Auch beim Durchlaufen von sehr kalkhaltigen Wässern ermüden die Elektroden. Ob sich derartige Apparate auch für die Prüfung von Belebtschlammanlagen und für die biologische Flußkontrolle eignen, bedarf noch weiterer Erfahrungen⁸.

Angabe der Ergebnisse. Es werden auf $\frac{1}{10}$ mg/Liter abgerundete Zahlen angegeben.

Beispiel: Sauerstoff (O₂): 7,8 mg/Liter.

Bei Millimolangabe entspricht 1 Millimol Sauerstoff 16 mg.

23. Sauerstoffdefizit, Sauerstoffzehrung, biochemischer Sauerstoffbedarf.

a) Sauerstoffdefizit.

Unter Sauerstoffdefizit versteht man die Menge an Sauerstoff, ausgedrückt in Milligramm oder Kubikzentimeter (bei 0° und 760 mm Druck) für 1 Liter Wasser, welche demselben für die jeweils vorhandene Wassertemperatur bis zur Sättigung mit dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft fehlt. Siehe auch S. 71.

Wasser, vor allen Dingen stagnierende Wässer, in welchen sich lebhaftere Zersetzungsvorgänge (Oxydationen) abspielen, zeigen oft nur einen Bruchteil des Sauerstoffgehaltes, den sie in Berührung mit atmosphärischer Luft enthalten könnten. Die Sättigungsmenge ist verschieden, je nach der Wassertemperatur und dem Barometerstand. Die genaue Ermittlung dieser beiden Faktoren ist deshalb für exakte Untersuchungen des Wassers auf sein Sauerstoffdefizit unerlässlich, für die Bestimmung der Sauerstoffzehrung dagegen belanglos.

Die Tabelle nach WINKLER⁹ gibt die wichtigsten Zahlen. Die angegebenen Kubikzentimeter Sauerstoff sind außerdem noch in Milligramm umgerechnet. Das Volumgewicht eines Liters Sauerstoff bei 0° und 760 mm Druck ist dabei zu 1,4292 g angenommen worden (vgl. Tabelle 13, S. 188).

Ist s der Sättigungswert für die gegebene Temperatur und a der gefundene Sauerstoffgehalt, so ist s minus a das berechnete Sauerstoffdefizit.

Beträgt der zur Zeit der Probeentnahme herrschende Barometerstand nicht 760 mm, so muß zur Berechnung des Sättigungswertes für die gegebene

¹ Apparate nach TÖDT: Fa. Ströhlein & Co., Düsseldorf.

² Siehe Fußnote 5, S. 73.

³ Apparate der Gesellschaft für Meßtechnik, Bochum, und der Fa. A. Wösthoff, Bochum.

⁴ SPLITZGERBER: Selbstschreibende Apparate zur Kesselwasserüberwachung. Vom Wasser 1934, 8, II 182.

⁵ SPLITZGERBER: Prüfung einer selbstschreibenden Sauerstoffanlage. Vom Wasser 1937, 12, 173.

⁶ PETERSEN: Schreibender elektrometrischer Sauerstoffmesser. Arch. Wärmewirtsch. 1937, 6, 165.

⁷ KROKE: Selbstschreibende und -regelnde Geräte bei der Wasserbehandlung. Vom Wasser 1937, 12, 159.

⁸ Vgl. HAASE: Vom Wasser 1937, 12, 172.

⁹ WINKLER: Trink- und Brauchwasser. In LUNGE-BERL, 1921 S. 573.

Temperatur, die aus der Tabelle entnommene Zahl umgerechnet werden, wenigstens für exakte Bestimmungen, da mit steigendem Luftdruck die Löslichkeit des Gases im Wasser zunimmt und umgekehrt. Als vereinfachte Formel kann man dafür benutzen:

$$x = n \cdot \frac{B}{760},$$

worin n den Sättigungswert bei der betreffenden Temperatur und 760 mm Luftdruck, B den beobachteten, auf 0° reduzierten Barometerstand¹ bedeutet.

Unter Umständen findet man in Oberflächenwässern einen Sauerstoffgehalt, der den Sättigungswert für die gegebene Temperatur übersteigt². Es ist dies auf die Lebenstätigkeit assimilierender Lebewesen zurückzuführen.

b) Die Sauerstoffzehrung.

An dem Gehalt eines Abwassers an gelöstem Sauerstoff stellt man fest, ob es frisch, schal oder angefault ist. Die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes im Abwasser birgt viele Fehlermöglichkeiten, doch wird sie bei der Untersuchung biologischer Kläranlagen und bei Vorfluteruntersuchungen ausgeführt.

Für die Beurteilung des Grades der Verunreinigung eines Wassers wichtiger als die Feststellung des Sauerstoffdefizits ist gewöhnlich die Feststellung der sog. Sauerstoffzehrung und des biochemischen Sauerstoffbedarfes (s. unter c).

Der Begriff und die Bestimmung der Sauerstoffzehrung ist von SPITTA³ in die Wasseruntersuchungstechnik eingeführt worden.

Es sind von dem nämlichen Wasser gleichzeitig zwei Proben zu entnehmen. Die eine Probe wird sofort verarbeitet und ergibt das etwa vorhandene Sauerstoffdefizit. Die andere Probe läßt man sorgfältig verschlossen ohne Zusatz eines Reagenzes 48 Stunden (bei sehr reinen Wässern 72, bei Abwässern 24, 12 oder 6 Stunden) vor Licht geschützt stehen und bestimmt in ihr dann den Sauerstoffgehalt. Siehe ferner S. 199.

Sind im ursprünglichen Wasser Ferrosalze oder Sulfid gelöst, so tritt Sauerstoffzehrung auch durch chemische anorganische Oxydation ein⁴.

Ist a der Sauerstoffgehalt der ursprünglichen Probe und b der Sauerstoffgehalt der nach 48 Stunden untersuchten Probe, so ist a minus b = Sauerstoffzehrung nach 48 Stunden.

c) Der biochemische Sauerstoffbedarf.

Der biochemische Sauerstoffbedarf⁵ (BSB. oder englisch B.O.D. = biochemical oxygen demand) umfaßt die Sauerstoffmenge (g/cbm), die durch verschmutzte Abwässer bei der biologischen Selbstreinigung in einer bestimmten normierten Zeit (2, 5 und 20 Tage) und bei einer bestimmten Temperatur (20°) im Dunkeln aufgezehrt wird.

¹ DOST: Die Löslichkeit des Sauerstoffes in Wasser. Mitt. Prüfungsanst. Wasservers. u. Abwasserbes. 1906, 7, 168.

² GROSSE-BOHLE: a) Untersuchungen über den Sauerstoffgehalt des Rheinwassers. Mitt. Prüfungsanst. Wasservers. u. Abwasserbes. 1906, 7, 174. b) LUNDBERG-FOLKE: Über die Sauerstoffsichtung der Seen im Sommer. Sonderabdruck: Botanica Notiser 1929, 377. c) KEIM: Über Algen in Filteranlagen und ihren Einfluß auf die Sauerstoffbilanz. Techn. Gemeindebl. 1928, 30, 333.

³ SPITTA: Untersuchungen über die Verunreinigung und Selbstreinigung der Flüsse. Arch. Hygiene 1900, 38, 233.

⁴ BUSWELL: Bestimmung von gelöstem Sauerstoff in Gegenwart von Eisensalzen. Ind. engin. Chem. 1923, 15, 1186. C. 1924, 1, 942.

⁵ Vgl. STERP: Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. VIII/1, S. 243. Berlin: Julius Springer 1939.

Das Verfahren beruht somit im Grunde auf der Bestimmung der SPITTSaschen Zehrungsprobe.

Nach MOHLMANN, EDWARDS und SWOPE¹ werden in den ersten 10 Tagen die kohlenstoffhaltigen Verbindungen abgebaut. In der zweiten Stufe geht dann die Nitrifizierung vor sich. Die prozentuelle Abnahme des Sauerstoffbedarfes zwischen 5 und 10 Tagen ist größer als die zwischen 5 und 20 Tagen. Bei Kanalwässern sind nach 5 Tagen 68%, bei Gerbereiabwässern 65% und bei Stärkefabrikabwässern 75% des Gesamtbedarfes befriedigt. Meist wird daher nur der 5tägige² Sauerstoffbedarf festgestellt.

Bei desinfizierten Abwässern sollte der Sauerstoffbedarf nur innerhalb von 20 Tagen bei 20° bestimmt werden.

Da die biologische Sauerstoffzehrung ins Stocken kommt, wenn der Restsauerstoffgehalt unter 2 mg/Liter sinkt, sind zur Bestimmung 3 Verfahren ausgearbeitet worden:

- α) Die Verdünnungsmethode³.
- β) Die Nitratmethode nach LEDERER⁴.
- γ) Die direkte Methode nach SIERP⁵.

MATSUBARA⁶ führte Vergleichsuntersuchungen aus, nach denen die Verdünnungsmethode nicht nur umständlich, sondern auch abhängig von der Beschaffenheit des Verdünnungswassers, besonders von dem Sauerstoffgehalt und dem Verdünnungsgrad ist. Auch die Nitratmethode muß sehr sorgfältig ausgeführt werden, trotzdem gibt sie verhältnismäßig kleinere Werte. Oft gehen die Werte bei Doppelbestimmungen auch auseinander. Das direkte Verfahren eignet sich nach MATSUBARA⁶ zur Bestimmung des BSB im Flußwasser hinsichtlich der Genauigkeit und Einfachheit am besten, da die Verdünnungsfehler hierbei wegfallen.

α) **Die Verdünnungsmethode.** Die richtige Verdünnung des zu untersuchenden Wassers ist unbedingt erforderlich.

Bei rohen und mechanisch geklärten Abwässern wird der BSB im allgemeinen das 5fache, bei biologisch gereinigten Abwässern, Flußwässern u. dgl. das 3fache des durch die Oxydierbarkeit zeitigen Sauerstoffverbrauches betragen. Er hängt aber sehr von den verschiedenen organischen Substanzen ab. SCHULZE-FORSTER und GAD² berichten über den BSB. verschiedener organischer Substanzen. Das Verhältnis der Oxydierbarkeit zum 20tägigen biochemischen Sauerstoffbedarf ist bei einigen organischen Säuren ungefähr 1:1000 bis 1:2000. Bei den einfachen Alkoholen ist das Verhältnis etwa 1:100.

SCHULZE-FORSTER⁷ füllt zur Bereitung des Verdünnungswassers Leitungswasser in 50-Liter-Korbflaschen und belüftet 8 Stunden lang. Am 18. Tage belüftet er nochmals und am 20. Tage ist das Wasser praktisch zehrungsfrei. Man nimmt auch häufig gut ausgezehrtes Flußwasser, und zwar möglichst aus dem zu untersuchenden Vorfluter.

Um die durch die verschiedenen zusammengesetzten Verdünnungswässer auftretenden Fehler auszuschneiden, nimmt man nach MOHLMANN, EDWARDS und

¹ MOHLMANN, EDWARDS u. SWOPE: Technic and significance of the biochemical oxygen demand determination. Ind. engin. Chem. 1928, 20, 242. Ref. Wasser u. Abwasser 1927, 24, 273; 1928/29, 25, 50.

² Vgl. MEINCK: Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1932, 8, 55.

³ a) Der biochemische Sauerstoffbedarf von Wasser und Abwasser und seine Bestimmung. Gesundh.-Ing. 1924, 47, 393. b) H. J. MEYER: Die Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfes mittels der Verdünnungsmethode in vereinfachter Form. Gesundh.-Ing. 1930, 53, 392.

⁴ LEDERER: The biochemical oxygen demand of Sewages. Ind. engin. Chem. 1914, 6, 888.

⁵ SIERP: Eine neue Methode zur Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfes. Techn. Gemeindebl. 1927, 30, 179.

⁶ MATSUBARA: Hygienische Studien über die Selbstreinigung des Flußwassers. I. Mitt. Experimentelle Kritik des vergleichenden Studiums der Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfes des Flußwassers. Mitt. med. Akad. Kioto 1938, 23, 193—210. Ref. Wasser u. Abwasser 1939, 37, 159.

⁷ SCHULZE-FORSTER u. GAD: Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1938, 14, 214.

SWOPE¹ sauerstoffgesättigtes destilliertes Wasser mit einem Zusatz von 5 mg/Liter Natriumbicarbonat. HATFIELD und MARKERT² nehmen ein künstlich zusammengestelltes Wasser mit der Konzentration: Calciumbicarbonat 0,002 N., Magnesiumsulfat 0,001 N. und Natriumchlorid 0,0005 N.

Meist werden bei Abwässern 40, 20, 10 oder auch 5 ccm auf 1 Liter verdünnt. Bei Zuckereiabwässern nimmt H. J. MEYER³ 1 ccm auf 200 ccm. Die Mischung muß so erfolgen, daß nach Ablauf der Untersuchungszeit noch ungefähr 5 mg/Liter Sauerstoff vorhanden sind.

Wenn der BSB. in 2, 5 und 20 Tagen bestimmt werden soll, sind zusammen mit der Probe, in der der Sauerstoff direkt bestimmt werden soll, 4 Sauerstoffflaschen erforderlich. Die Berechnung des biochemischen Sauerstoffbedarfes erfolgt nach folgender Formel (siehe auch S. 199):

$$Bs_5 = \left\{ b - \left[c + \frac{M \cdot (Sv - d)}{1000} \right] \right\} \cdot \frac{1000}{m}.$$

Bs_5 = Biochemischer Sauerstoffbedarf in 5 Tagen.

b = Sauerstoffgehalt der Mischung nach 1 Stunde.

c = Sauerstoffgehalt der Mischung nach 5 Tagen.

M = Kubikzentimeter des Verdünnungswassers in 1 Liter Mischung.

Sv = Sauerstoffgehalt des Verdünnungswassers sofort.

d = Sauerstoffgehalt des Verdünnungswassers in 5 Tagen.

m = Kubikzentimeter des Abwassers in 1 Liter Mischung.

Bei einer Verdünnung von 1:200 ist der Sauerstoffgehalt praktisch derselbe wie der des Verdünnungswassers. H. J. MEYER⁴ kommt daher bei einer Verdünnung von 1:200 und mehr zu folgender einfacher Berechnung (vgl. S. 199):

$$\frac{M}{1000} = \frac{995}{1000} = 0,995 = 1$$

a = Sauerstoffgehalt einer Mischung sofort.

$b = a.$

$Sv = a.$

Werden diese Werte eingesetzt, so lautet die Formel:

$$Bs_5 = \left\{ a - [c + (a - d)] \right\} \cdot \frac{1000}{m}$$

oder aufgelöst

$$\frac{d - c}{m} \cdot 1000.$$

H. J. MEYER⁵ hat eine vereinfachte Verdünnungsmethode für die Flußwasserkontrolle vorgeschlagen. Er benötigt Sauerstoffflaschen von 120—130 ccm Inhalt, Einwurftröhrchen von etwa 5—6 ccm Inhalt und einen transportablen Kasten für 10 Flaschen und Röhrchen (Fa. Ströhlein & Co., Braunschweig).

β) Die Nitratmethode. Dem unverdünnten zu untersuchenden Wasser wird Sauerstoff in Form von Nitrat zugeführt. Ursprünglicher Nitratgehalt abzüglich Nitratgehalt nach Bebrütung ergibt nach Umrechnung den BSB.

γ) Die direkte Methode. In einen 500 ccm fassenden, mit Bichromat-Schwefelsäure sorgfältig gereinigten Rundkolben gibt man das unverdünnte zu untersuchende Wasser. Auf den Kolben setzt man gasdicht die Gasbürette. Der Rest des überschüssigen Wassers wird abgelassen. Durch Heben der Niveauflasche, die durch Gummischlauch⁶ mit der Gasbürette verbunden ist, wird das Sperr-

¹ Siehe Fußnote 1, S. 76.

² HATFIELD u. MARKERT: Sewage Works Journ. 1930, 2, 521—528.

³ Siehe Fußnote 4, S. 77.

⁴ H. J. MEYER: Die Bestimmung des BSB als Maßstab für den Reinheitsgrad von Zuckerfabrikabwässern. Vom Wasser 1929, 3, 239.

⁵ Siehe Fußnote 3b, S. 76.

⁶ Die gesamte Apparatur ist zweckmäßig, mit Ausnahme dieser Verbindung, aus Glas herzustellen. Sie wird von der Fa. Feddeler, Essen, geliefert.

wasser einer alkalischen Kochsalzlösung bis an die Spitze des Steigrohres gedrückt, so daß nur ein kleiner, den Bruchteil eines Kubikzentimeters fassenden Raumes mit Luft gefüllt ist. Dieser Luftraum wird mit einer Sauerstoffbombe verbunden und kurze Zeit Sauerstoff hindurchgeleitet. Wenn die Luft verdrängt ist, schließt man die Öffnungen und drückt durch das Verbindungsrohr einen Teil des Abwassers in ein Meßgefäß, so daß etwa 300—400 ccm Abwasser in dem Kolben verbleiben. Durch Senken der Niveauflasche wird auch der Bürettenraum mit Sauerstoff gefüllt. Zum Schluß wird durch Wägung die Gesamtmenge des im Apparat vorhandenen Abwassers bestimmt. Man bewahrt bei 20° im Dunkeln auf, schüttelt zunächst öfter, dann täglich einmal um, damit der Sauerstoff in innige Berührung mit dem Abwasser kommt. Auch vor jeder Ablesung wird gut umgeschüttelt. Wenn man häufiger abliest, erhält man eine den Verlauf des biochemischen Sauerstoffbedarfes charakterisierende Kurve.

24. Sauerstoffverbrauch (Kaliumpermanganatverbrauch).

Die Bestimmung des Kaliumpermanganatverbrauches soll ein Gradmesser für den Gehalt an organischen Stoffen sein (vgl. Abschnitt Beurteilung). Die Bestimmung gibt aber nur an, wieviel Sauerstoff bzw. wieviel Kaliumpermanganat als sauerstoffgebendes Mittel zur Oxydation benötigt wird.

Diese Oxydation ist jedoch nach SCHMIDT¹ praktisch niemals vollständig, sondern geht nach der Art und dem chemischen Aufbau der organischen Stoffe mehr oder weniger weit. Der analytische Wert der Kaliumpermanganatbestimmung wird dadurch stark beeinträchtigt, und die Analysenwerte sind daher als mg/Liter Kaliumpermanganatverbrauch und nicht als mg/Liter Oxydierbarkeit anzugeben. Da auch anorganische Stoffe, wie Nitrit, Ferroverbindungen usw., einen Sauerstoffverbrauch verursachen, kann die Bestimmung nur annähernde Resultate geben. Auch bei der Prüfung von Kläranlagen geben die absoluten Werte, da sowohl fäulnisfähige als auch fäulnisunfähige Stoffe erfaßt werden, keinen Aufschluß, wohl aber die Vergleichswerte. Immerhin kann aber die Kaliumpermanganatbestimmung einen ungefähren Aufschluß über die Konzentration der Abwässer geben.

Die Bestimmung der oxydablen Substanz für Kaliumpermanganatverbrauch liefert je nach der Art der Bestimmung sehr abweichende Werte. In England wird der 3-Minutes-test und der 4-Stunden-Test ausgeführt. In beiden Fällen gibt man zu 70 ccm der Probe (auch mehr oder weniger, je nach dem Gehalt an organischen Stoffen) 10 ccm Schwefelsäure (1 + 3) und 50 ccm Kaliumpermanganatlösung (10 ccm = 1 mg O₂). Nach Ablauf von 3 Minuten oder 4 Stunden setzt man etwas Kaliumjodidlösung hinzu und titriert mit Natriumthiosulfatlösung (1 ccm = 2 ccm Kaliumpermanganatlösung) zurück. Hieraus berechnet sich dann die verbrauchte Sauerstoffmenge. Der „Incubator-test“ ist eine Differenzmethode. Man bestimmt mittels des „3-Minutes-test“ den Sauerstoffverbrauch im frischen Abwasser, läßt das Abwasser dann in einer völlig gefüllten Glasstöpselflasche 5 Tage bei 26,7° stehen und macht mit dem Inhalt der Flasche dann wieder die „3-Minuten-Probe.“ Waren viel leicht zersetzliche organische Stoffe im Wasser vorhanden, so fällt die Differenz zwischen den Ergebnissen beider Bestimmungen groß aus, im anderen Fall nur unbedeutend. Das Prinzip ähnelt dem der Methode der „Sauerstoffzehrung“.

Das amerikanische Verfahren² stellt den Kaliumpermanganatverbrauch nach 30 Minuten langem Digerieren im Wasserbad fest. Da die aus dem Erhitzen des Reaktionsgemisches im siedenden Wasserbad gewonnenen Permanganatwerte weniger Streuung unterworfen sind als bei der direkten Erhitzung, schlägt KAESS³ auch für Deutschland unter Benutzung der Methode von KUBEL-TIEMANN eine Erhitzungsdauer des Reaktionsgemisches von 30 Minuten im siedenden Wasserbad vor.

Bei der Bestimmung des Kaliumpermanganatverbrauches ist der richtige Zusatz ein unbedingtes Erfordernis. Auch nach 10 Minuten langem Kochen

¹ R. SCHMIDT: Beitrag zur Oxydierbarkeitsbestimmung von Abwasser. Kleine Mitt. Ver. Wasser- u. Boden- u. Lufthygiene 1928, 4, 146.

² Standard Methods for the Examination of Water and Sewage. (Einheitsverfahren für die Untersuchung von Wasser und Abwasser.) Amer. Publ. Health Assoc., New York 1933, 180.

³ KAESS: Die Bestimmung der oxydablen Substanz im Wasser, Methodik und Bearbeitung. Arch. Hygiene 1931, 107, 42.

muß die Flüssigkeit noch einen deutlichen roten Farbton besitzen. Wenn dies nicht der Fall ist, muß die Bestimmung unter Verwendung einer geringeren Menge der zu untersuchenden Probe oder nach Zusatz von mehr Kaliumpermanganatlösung wiederholt werden. Nach EGGER¹ fallen die Ergebnisse höher aus, wenn mehr Kaliumpermanganatlösung verwendet wird, sie sind jedoch in geringem Maße vom Überschuß abhängig. Im allgemeinen genügt (namentlich bei Verwendung von $\frac{1}{100}$ N.-Kaliumpermanganatlösung) ein Zusatz von Permanganat, der um 50% über den tatsächlichen Verbrauch hinausgeht.

Vorprüfung.

Durch eine mehr qualitative Vorprüfung kann man ungefähr ermitteln, wie hoch der Zusatz von Kaliumpermanganatlösung sein muß. Da die Oxydierbarkeit der verschiedenen Stoffe beim Kochen sehr verschieden ist, gibt die Vorprüfung nur annähernde Hinweise.

Zu 5 in Reagensgläser gefüllte Proben von je 10 ccm des kalten (Ab-)Wassers setzt man 0,1, — 0,2, — 0,5, — 0,7, und 1 ccm $\frac{1}{100}$ N.-Kaliumpermanganatlösung. Tritt innerhalb von 5 Minuten im Röhrchen 1 keine Entfärbung ein, so sind zur Bestimmung 100 ccm Untersuchungswasser und $\frac{1}{100}$ N.-Kaliumpermanganatlösung zu nehmen. Tritt im Röhrchen 1 Entfärbung ein, nicht aber im Röhrchen 2, so nimmt man 75 ccm Untersuchungswasser und 25 ccm destilliertes Wasser. Tritt im Röhrchen 2, nicht aber im Röhrchen 3 Entfärbung ein, so nimmt man 50 ccm Untersuchungswasser und 50 ccm destilliertes Wasser. Bei Entfärbung im Röhrchen 3, nicht aber im Röhrchen 4 nimmt man 25 ccm Untersuchungswasser und 75 ccm destilliertes Wasser. Tritt im Röhrchen 4, nicht aber im Röhrchen 5 Entfärbung ein, so nimmt man 10 ccm Untersuchungswasser und 90 ccm destilliertes Wasser. Ist schließlich auch Röhrchen 5 entfärbt, so nimmt man weniger als 10 ccm Untersuchungswasser und verdünnt auf 100 ccm.

Quantitative Bestimmung.

Vorbehandlung. Störend wirken Chlorid, Schwefelwasserstoff, Sulfid, Nitrit, Ferro-Eisen, Chromat und andere oxydierende Substanzen.

Chlorid in Mengen von mehr als 300 mg/Liter Cl stört bei Vornahme der Bestimmung unter a) in saurer Lösung. Man verfährt daher wie unter b) angegeben.

BENSON und HICKS² geben ein abgeändertes Verfahren für die Bestimmung des Kaliumpermanganatverbrauches von Meerwasser an.

Schwefelwasserstoff und Sulfid sowie Nitrit werden durch längeres Kochen der mit verdünnter Schwefelsäure versetzten Flüssigkeit entfernt.

Nach JOUNG und OTTO³ ist zur Zerstörung einer Nitritmenge von 100 mg/Liter bei Anwendung von 100 ccm Wasser ein Harnstoffzusatz von 50 mg notwendig. Sie empfehlen bei der Bestimmung des Kaliumpermanganatverbrauches nitrithaltiger Wasser 5 ccm einer 10%igen Harnstofflösung zuzugeben und weiter in der üblichen Weise zu verfahren.

Ferro-Eisen muß in seiner Menge zuvor bestimmt und bei der Berechnung des Ergebnisses berücksichtigt werden. Die Bestimmung in Abwässern erfolgt entweder in der ursprünglichen Probe oder in der mit Schwefelsäure konservierten Probe.

¹ EGGER: Permanganatverbrauch, Chlorzahl und Chloraminzahl in der Wasser- und Abwasseranalyse. Vom Wasser 1928, 2, 56.

² BENSON u. HICKS: Modification of oxygen consumed method for determination of sea-water pollution. (Modifiziertes Verfahren zur Bestimmung der Oxydierbarkeit bei der Feststellung der Verunreinigung von Meerwasser.) Ind. engin. Chem. 1931, 3, 30.

³ JUNG u. OTTO: Der steigende Einfluß von Nitritverbindungen auf den Kaliumpermanganatverbrauch von Wasser und Abwasser und seine Beseitigung. Gas- und Wasserfach 1934, 77, 56.

Die für die Bestimmung benötigten ERLÉNMEYER-Kolben sind mit 1%iger Kaliumpermanganatlösung längere Zeit auszukochen und nur für die Bestimmung des Kaliumpermanganatverbrauches zu benutzen. Man bewahrt sie nach gründlichem Ausspülen mit destilliertem Wasser jeweils unter Bedecken der Halsöffnung bis zur nächsten Bestimmung auf.

a) **Bestimmung nach KUBEL-TIEMANN.** 100 ccm der nach der Vorprüfung eventuell mit destilliertem Wasser (*R. Nr. 28*) verdünnten¹, filtrierten (Abwässer) oder unfiltrierten Probe in einem 300 ccm fassenden, ausgekochten ERLÉNMEYER-Kolben werden mit 5 ccm Schwefelsäure (1 + 3) und einer kleinen Messerspitze voll Bimsstein versetzt und auf dem Asbestdrahtnetz zum Sieden erhitzt. In die siedende Flüssigkeit werden rasch 15 ccm $\frac{1}{100}$ N.-Kaliumpermanganatlösung gegeben. (Sehr zweckmäßig ist die Verwendung einer mit Wasser gefüllten Kühlbirne, die man auf den Kolben setzt.) Vom neu beginnenden Sieden ab kocht² man genau 10 Minuten lang.

VON LUCK³ benutzt mit Vorteil für das 10 Minuten lang dauernde Kochen eine gasbeheizte Aluminiumplatte. Man kann aber auch eine elektrisch beheizte Platte nehmen.

Jetzt werden sofort der siedenden Flüssigkeit 15 ccm $\frac{1}{100}$ N.-Oxalsäure zugesetzt und bis zur Entfärbung der Flüssigkeit weitergekocht. Die farblose Flüssigkeit wird mit $\frac{1}{100}$ N.-Kaliumpermanganatlösung bis zum Auftreten einer sichtbaren, bleibenden Rosafärbung titriert. Zugegebene und bei der Titration verbrauchte Kubikzentimeter = *G*.

Werden weniger als 3 ccm verbraucht oder ergibt sich, daß die Flüssigkeit sich bereits während des Siedens ganz oder teilweise entfärbt, so ist der Versuch mit einer größeren bzw. geringeren Menge der Probe zu wiederholen. Diese ist aber jedesmal zuvor mit ausgekochtem destilliertem Wasser (*R. Nr. 28*) auf 100 ccm aufzufüllen. Die angewendete Wassermenge und der Kaliumpermanganatverbrauch des Verdünnungswassers ist bei der Berechnung zu berücksichtigen, ebenso wie Abweichungen der Kaliumpermanganatlösung von der Normalität, die am besten in einer austitrierten Probe durch Zusatz von 15 ccm einer mit etwas verdünnter Schwefelsäure haltbar gemachten $\frac{1}{100}$ N.-Oxalsäurelösung bestimmt wird. Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter ist der Titer (*T*) der Kaliumpermanganatlösung, dessen Faktor (*F*) in der von HORN⁴ berechneten Tabelle abzulesen ist (vgl. Tabelle 14, S. 189).

Beispiel für die Berechnung:

Angewendete Menge der Wasserprobe	50,0 ccm
(<i>G</i>) zugegebene und bei der Titration verbrauchte Kubikzentimeter Kaliumpermanganatlösung	18,3 ccm
(<i>T</i>) Titer der Kaliumpermanganatlösung	15,1 ccm
(<i>W</i>) wirklicher Verbrauch an Kaliumpermanganatlösung, daher	3,2 ccm
Der entsprechende Faktor (<i>F</i>) nach Tabelle 14	0,3140
Also für 50 ccm der Wasserprobe $0,3140 \cdot 3,2 =$	1,0048 mg
„ „ 1 Liter „ „ $1,0048 \cdot 20 =$	20,096 mg
	= 20 mg.

Es ist nach Möglichkeit anzugeben, wie lange nach der Entnahme die Untersuchung begonnen wurde. Bei nicht ganz klaren Wässern empfiehlt es sich ferner anzugeben, ob die Bestimmung des Kaliumpermanganatverbrauches im filtrierten Wasser, nach dem Absetzenlassen oder nach dem Aufschütteln vorgenommen wurde.

¹ Das Reduktionsvermögen des destillierten Wassers ist besonders festzustellen und in Abzug zu bringen.

² Man stellt den Brenner so ein, daß ein gelindes Sieden erfolgt.

³ VON LUCK: Beiträge zur Untersuchung von Zuckereibwässern. Vom Wasser 1929, 3, 234.

⁴ HORN: Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1932, 8, 29.

GROSSE-BOHLE¹ fand z. B. bei Untersuchungen des Rheinwassers, daß 1 mg suspendierte organische Substanz ungefähr 1 mg Sauerstoff verbrauchte.

Angabe der Ergebnisse. Es werden auf ganze Milligramm abgerundete Zahlen angegeben. Von dem Ergebnis sind für je 1 mg Ferro-Eisen 0,44 mg KMnO_4 in Abzug zu bringen.

Beispiel: Kaliumpermanganatverbrauch (KUBEL) 14 mg/Liter. Kaliumpermanganatverbrauch $\times 0,253 =$ Sauerstoffverbrauch.

b) Bestimmung nach SCHULZE-TROMMSDORFF. Nach GRÜNHUT² verdient diese Methode allgemein den Vorzug, da sie auch bei Wässern, die reich an Chlorid sind, richtige Ergebnisse liefert. Die Einheitsverfahren lassen die Bestimmung bei einem Chloridgehalt von über 300 mg/Liter anwenden.

Auf einem Asbestdrahtnetz werden in einem 300 ccm fassenden, vorher ausgekochten (siehe Vorbehandlung) ERLÉNMEYER-Kolben 100 ccm der filtrierten und unfiltrierten Probe nach Zusatz von 0,5 ccm 33%iger Natronlauge sowie von etwas geglühtem Bimsteinpulver zum Sieden erhitzt. Bei Beginn des Siedens werden 15 ccm $\frac{1}{100}$ N.-Kaliumpermanganatlösung zugegeben. Von dem neubeginnenden Sieden ab wird genau 10 Minuten lang gekocht. Nach Abkühlung auf 50—60° werden 5 ccm Schwefelsäure (1 + 3) und dann 15 ccm $\frac{1}{100}$ N.-Oxalsäure zugesetzt. Sobald die Flüssigkeit vollkommen farblos geworden ist, wird mit $\frac{1}{100}$ N.-Permanganatlösung bis zum Auftreten einer eben sichtbaren bleibenden Rosafärbung titriert.

Sollte vor dem Ansäuern bereits eine Entfärbung eingetreten sein, so ist die Bestimmung mit einer geringeren Wassermenge, die mit destilliertem Wasser (*R. Nr. 23*) auf 100 ccm verdünnt wird, nochmals auszuführen und das Ergebnis entsprechend zu berechnen.

Die Berechnung erfolgt wie unter a angegeben.

Angabe der Ergebnisse. Es werden auf ganze Milligramm abgerundete Zahlen angegeben. Von dem Ergebnis sind abzuziehen:

für 1 mg Ferro-Ion (FeO)	0,44 mg KMnO_4
„ 1 mg Nitrit-Ion (N_2O_3)	1,66 mg KMnO_4
„ 1 mg Schwefelwasserstoff (H_2S)	1,86 mg KMnO_4

Beispiel: „Kaliumpermanganatverbrauch (KMnO_4): 28 mg/Liter“.

25. Ozon.

Ozon wird zur Wasserentkeimung und Geruchsbeseitigung in der Wasserreinigungstechnik gebraucht.

Qualitativer Nachweis.

Bei einem größeren Gehalt an Ozon ist bereits der Geruch charakteristisch. Gibt man zu der Wasserprobe Kaliumjodidstärkelösung, so tritt sofort Blaufärbung ein. In ähnlicher Weise reagieren aber auch Chlor, Wasserstoff-superoxyd und andere.

ARNOLD und MENTZEL³ empfehlen folgende Reaktion (die TILLMANS und MILDNER⁴ in umgekehrter Anordnung zum Nachweis von Mangan vorgeschlagen haben):

Zu 1—2 ccm einer 10%igen Manganosulfatlösung setzt man 1—2 Tropfen einer gesättigten Lösung von Tetramethyldiaminodiphenylmethan in Methyl-

¹ GROSSE-BOHLE: Prüfung und Beurteilung des Reinheitszustandes der Gewässer. *Z.* 1906, 12, 53.

² GRÜNHUT: Trink- und Tafelwasser, S. 513. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1920.

³ ARNOLD u. MENTZEL: Ber. deutsch. chem. Ges. 1902, 35, 2902.

⁴ TILLMANS u. MILDNER: Mangan im Wasser, sein Nachweis und seine Bestimmung. *Journ. Gasbeleuchtung u. Wasserversorgung* 1914, 57, 496.

alkohol und 25—35 ccm der zu untersuchenden Wasserprobe zu. Bei Gegenwart von Ozon tritt Blaufärbung (die weder durch Wasserstoffsperoxyd noch durch Nitrit, Chlor oder Brom hervorgerufen wird) auf, die nach einiger Zeit verblaßt.

Quantitative Bestimmung.

Die Einheitsverfahren geben zu 200 ccm Wasser (oder bei geringerem Ozongehalt zu einer entsprechend größeren Menge) 5 ccm 10%ige Kaliumjodidlösung und 1 ccm 1%ige Stärkelösung. Ohne anzusäuern ist sofort mit $\frac{1}{100}$ N.-Natriumthiosulfatlösung bis zur Entfärbung zu titrieren. 1 ccm verbrauchte Natriumthiosulfatlösung entspricht 0,24 mg O_3 .

Angabe der Ergebnisse. Es werden auf $\frac{1}{10}$ Milligramm abgerundete Zahlen angegeben.

Beispiel: Ozon (O_3): 2,1 mg/Liter.

26. Wasserstoffsperoxyd.

Wasserstoffsperoxyd wird in der Wasserreinigungstechnik zur Abbindung des überschüssigen Chlores (Entchlorung) eines mit Chlor behandelten Trink- oder Abwassers gebraucht. Außerdem wird es zur Entkeimung und zur Beseitigung des schlechten Geruches und Geschmackes eines Wassers benutzt.

Qualitativer Nachweis.

α) Wasserstoffsperoxyd ruft in einer neutralen Kaliumjodidstärkelösung im Gegensatz zu Ozon erst nach Zusatz von Ferrosulfat eine sofortige Blaufärbung hervor. Versetzt man daher das zu untersuchende Wasser mit Kaliumjodidstärkelösung (*R. Nr. 45*) und tritt keine Reaktion ein, so gibt man ein wenig Ferrosulfat zu. Sofortige Blaufärbung zeigt Wasserstoffsperoxyd an.

β) Das zu prüfende Wasser versetzt man mit etwas Citronensäure und nach dem Umschütteln wie bei der Phosphorsäurebestimmung mit 10%iger Ammoniummolybdatlösung. Die Gegenwart von Wasserstoffsperoxyd wird durch Gelbfärbung angezeigt.

Weitere Nachweise geben BÖMER und WINDHAUSEN¹ an.

Quantitative Bestimmung.

a) **Colorimetrisches Verfahren.** α) Mit Titanlösung. Nach den Einheitsverfahren versetzt man in einem Colorimeterrohr 100 ccm Untersuchungswasser mit 1 ccm Titanlösung (*R. Nr. 89*) und colorimetriert nach der entstandenen Gelbfärbung mit einer zweckentsprechend verdünnten Wasserstoffsperoxydstandardlösung (*R. Nr. 92*).

β) Mit Ammoniummolybdatlösung. 50 ccm Wasser versetzt man mit 10 ccm 5%iger Citronensäurelösung und nach dem Umschütteln mit 1 ccm einer 10%igen Ammoniummolybdatlösung und colorimetriert mit geeigneten Lösungen von Kaliumchromat, die die gleiche Gelbfärbung aufweisen.

b) **Maßanalytisches Verfahren.** Die maßanalytische Bestimmung des Wasserstoffsperoxydes wird gewöhnlich mit $\frac{1}{10}$ N.-Kaliumpermanganatlösung in schwefelsaurer Lösung vorgenommen. Der Endpunkt der Reaktion ist eben überschritten, wenn sich die Mischung durch den ersten überschüssigen Tropfen Kaliumpermanganatlösung bleibend rosa färbt. Gewöhnlich verläuft die Umsetzung anfangs sehr langsam² und erst allmählich glatt. Es ist stets darauf zu

¹ BÖMER u. WINDHAUSEN: Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/2, S. 1268. Berlin: Julius Springer 1935.

² Eventuell zur Beschleunigung Zugabe einiger Krystalle Manganosulfat.

achten, daß genügend Schwefelsäure vorhanden ist. 1 ccm einer $\frac{1}{10}$ N.-Kaliumpermanganatlösung entspricht 1,7 mg H_2O_2 .

Angabe der Ergebnisse. Es werden auf $\frac{1}{10}$ Milligramm abgerundete Zahlen angegeben.

Beispiel: Wasserstoffsperoxyd (H_2O_2): 2,1 mg/Liter.

27. Freies Chlor, Hypochlorit, Chloramine.

Das gebräuchlichste Entkeimungsmittel ist das Chlor¹. Chlor wird aber durch manche organische und anorganische Stoffe gebunden. Die Geschwindigkeit der Chlorbindung der verschiedenen Stoffe ist verschieden². Jedes Wasser hat somit seinen Chlorbedarf (vgl. S. 85). FROBOESE³ bezeichnet als „freies Chlor“ nur das, das im Wasser gelöst vorhanden ist, als „abspaltbares Chlor“ nur das mehr oder weniger festgebundene und erst bei Ansäuerung frei werdende und schließlich als „Chloridchlor“ das Chlor im Ionenzustand.

NORCOM⁴ stellt fest, daß viele im Wasser enthaltenen stickstoffhaltigen organischen Stoffe komplexe Chlorverbindungen geben, die nur noch eine sehr schwache, wenn überhaupt noch sterilisierende Wirkung besitzen, trotzdem bei der Chlorprüfung durch das Ansäuern (o-Tolidinprobe) sehr deutlich freies überschüssiges Chlor nachgewiesen wird.

Qualitativer Nachweis.

Ein spezifisches Reagens für Chlor gibt es zur Zeit nicht. Die gebräuchlichsten Reaktionen sind der Nachweis mit: Kaliumjodidstärkelösung in neutraler oder angesäuerter Lösung (vgl. das oben Gesagte), o-Tolidin, Benzidin⁵ und Dimethylparaphenyldiamin.

Nähere Angaben sind unter Quantitative Bestimmung zu ersehen.

Quantitative Bestimmung.

a) **Maßanalytisch.** Ein hoher, 500 oder 1000 ccm fassender weithalsiger Glaszylinder mit Glasstopfen wird mit 5 oder 10 ccm Kaliumjodidstärkelösung (*R. Nr. 45*) beschickt. Sodann gibt man vorsichtig vom Rande aus das zu untersuchende Wasser hinzu. Man titriert mit $\frac{1}{100}$ N.-Natriumthiosulfatlösung (1 ccm = 0,355 mg Cl). Der Chlorgehalt wird auf 1 Liter Wasser umgerechnet. Die Empfindlichkeitsgrenze der Reaktion liegt bei 0,1 mg/Liter.

TÄNZLER⁶ gibt als Empfindlichkeitsgrenze für die Jodkaliumstärkereaktion 0,15 mg/Liter Chlor an. Er empfiehlt eine schwache Ansäuerung mit Phosphorsäure, um halbgebundenes Chlor, z. B. in Chloraminen, mitzubestimmen. Nach SKOPINTZEW und WARFOLOMEJEWA⁷

¹ Über die Chlorung des Trink- und Brauchwassers vgl. SIERP: Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. VIII/1, S. 190. Berlin: Julius Springer 1938.

² NACHTIGALL u. ALI: Chlorine fixing velocity and bactericidal chlorine quantity. (Geschwindigkeit der Chlorbindung und keimtötende Chlormenge.) Journ. Amer. Water Works Assoc. 1934, 430. Ref. Wasser u. Abwasser 1934, 32, 254.

³ FROBOESE: Chlorbedarf und bakterizide Wirkung des Chlors bei Trinkwassersterilisation. Gesundh.-Ing. 1929, 52, 791.

⁴ NORCOM: Control of odors marks progress in sterilisation. (Geruchseseitigung, ein Kennzeichen des Fortschrittes der Entkeimung.) Engin. News Rec. 1933, 745—747. Ref.: Wasser u. Abwasser 1933, 31, 236.

⁵ OLSZEWSKI: Chemische Technologie des Wassers. Sammlung Göschen Nr. 909. Berlin 1925.

⁶ TÄNZLER: Über die Bestimmung von freiem Chlor im Trinkwasser. Gas- u. Wasserfach 1938, 81, 2.

⁷ SKOPINTZEW u. WARFOLOMEJEWA: Über die jodometrische Bestimmung von aktivem Chlor in Nitrite und Eisenoxydsalze enthaltendem Wasser. Zeitschr. analyt. Chem. 1932, 88, 97.

sollen Nitrit und Eisenoxydsalze nicht stören, wenn der p_H -Wert nicht unter 5—5,5 liegt. Sie geben daher eine essigsäure Acetatpufferlösung zu.

Es empfiehlt sich, beide Arbeiten zu kombinieren und bei der Reaktion so viel Phosphorsäure zuzusetzen, daß der p_H -Wert zwischen 5 und 5,5 liegt. Zu diesem Zwecke titriert man eine Probe von 100 ccm Wasser nach Zugabe von Methylrotlösung (D.A.B. 6) mit einer im Verhältnis 1:100 verdünnten Phosphorsäurelösung, bis Farbumschlag erfolgt, und gibt die so ermittelte entsprechende Menge Phosphorsäure bei der jodometrischen Chlorbestimmung hinzu.

b) Colorimetrisch. α) 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 Wasserstoffsperoxyd, Nitrit, Mangan- und Ferriverbindungen. Auch Ligninverbindungen sollen die gleiche Reaktion hervorrufen. Eisen- und manganhaltige Wässer sind nach WINKLER durch Watte zu seihen. Man legt in einen 100 ccm fassenden Glasrichter einen etwa 0,5 g schweren Wattebausch, den man mit 100 ccm warmer verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser auswäscht. Es wird dann 1 Liter des zu untersuchenden Wassers durchgeseiht und dann erst direkt von der Schöpfstelle Wasser in das mit o-Tolidinlösung beschickte Colorimeterrohr durch den Wattebausch gefüllt.

Es ist vorgeschlagen worden, den Einfluß von Nitrit durch eine dreifach höhere Konzentration des Salzsäuregehaltes des Reagenzes zu vermindern. Dies ist jedoch nicht in allen Fällen empfehlenswert.

Ausführung. 50 oder 100 ccm des zu prüfenden Wassers versetzt man mit 0,5 bzw. 1 ccm o-Tolidinlösung (*R. Nr. 90*). Man läßt einige Zeit (möglichst im Dunkeln 5 Minuten¹) stehen und vergleicht die eingetretene Färbung mit Vergleichslösungen aus Kaliumdichromat und Kupfersulfat (s. Tabelle 11, S. 188).

Zum Vergleich können auch Dauerstandardlösungen², Colorimeter nach MEINKE-HORN³ oder Komparatoren mit gefärbten Gläsern⁴ bei oft vorkommenden Bestimmungen benutzt werden.

Die Empfindlichkeitsgrenze von o-Tolidin ist 0,02 mg/Liter freies Chlor.

β) Im colorimetrischen Verfahren von HAASE und GAD⁵ ist die Zusammensetzung des KOLTHOFFSchen Reagenzes (Dimethylparaphenyldiaminlösung) verändert. 100 ccm des zu untersuchenden Wassers werden mit 0,4 ccm phosphorsaurem Reagens (*R. Nr. 30*) versetzt. Man vergleicht sofort die entstandene rosarote Färbung mit dem durch Salzsäure schwach angesäuerten ungechlorten Wasser der gleichen Herkunft (wenn dies nicht angängig, mit destilliertem Wasser) dem so viel Methylrotlösung (*R. Nr. 64a*), von der 1 ccm = 0,01 mg Chlor entspricht, bis zur Farbgleichung zugesetzt wird.

HAASE will hiermit halbgebundenes Chlor, insbesondere von Chloraminen, bestimmen, ohne durch die Anwesenheit von Eisen, Nitrit usw. gestört zu werden. Nach TÄNZLER⁶ ist dieses Ziel nicht erreicht worden.

γ) Nach LEROUX⁷ löst man in 50 ccm des zu untersuchenden Wassers einen Krystall Kaliumbromid. Nach Zugabe von 1 ccm Fuchsinchwefelsäure (10 ccm wäßrige Fuchsinlösung 1:100 und 100 ccm Schwefelsäure 1:20) und 1 ccm Essigsäure tritt bei Gegenwart von Chlor eine rosa-violette Färbung ein, die nach $\frac{1}{4}$ Stunde stabil wird. (Der gebildete Farbstoff läßt sich auch mit 3 ccm Chloroform ausschütteln.) Man colorimetriert mit einer $\frac{2}{1000}$ -N.-Kaliumpermanganatlösung.

¹ HULBERT: Chlorine and the ortho-tolidine test in the presence of nitrite. (Freies Chlor und die Orthotolidinprobe bei Gegenwart von Nitrit.) Journ. Amer. Water Works Assoc. 1934, 26, 1638. Ref. Wasser u. Abwasser 1935, 33, 138, hält 15 Minuten für zweckmäßig.

² Fa. Chlorator G. m. b. H., Berlin S 48.

³ Fa. Bergmann & Altmann, Berlin NW 7, Luisenstraße.

⁴ Fa. Hellige, Freiburg i. Br.

⁵ HAASE u. GAD: Über die Bestimmung von freiem Chlor im Wasser mit Hilfe von Dimethylparaphenyldiamin. Zeitschr. analyt. Chem. 1936, 107, 1. — Vom Wasser 1936, 11, 119. ⁶ Siehe Fußnote 6, S. 83.

⁷ LEROUX: Zum Nachweis und zur schnellen Bestimmung von sehr kleinen Mengen Chlor im Wasser. Zeitschr. analyt. Chem. 1935, 103, 139.

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

Beispiel: Chlor: 0,2 mg/Liter.

28. Chlorbedarf.

a) Begriffsbestimmungen.

Nach OLSZEWSKI¹ hat der Ausdruck „Chlorbindungsvermögen“ oft² verwirrend gewirkt. Unter Chlorbindungsvermögen wird z. B. verstanden:

1. Die Bestimmung des freien Chlors bei steigendem Chlorzusatz nach 5 oder 10 Minuten.
2. Die Zugabe von Chlor im Überschuß und die Bestimmung des Restchlors nach 10 oder 30 Minuten und
3. das Kochen mit Chlorlauge oder anderen Chlorpräparaten.

Natürgemäß geben sämtliche drei Verfahren ganz verschiedene Werte und die Beurteilung ist eine andere. Bereits BESEMANN³ macht darauf aufmerksam, daß die Chlorzahl, die durch Einwirkung von Chlor in der Hitze bestimmt wird, nicht vergleichbar ist mit den Bestimmungen, bei denen Chlor in der Kälte einwirkt, und daß man ferner zu sehr abweichenden Befunden gelangt, wenn man entsprechend den Verfahren 2 oder 1 Chlor im Überschuß zusetzt oder nicht.

Der Ausdruck Chlorbindungsvermögen ist somit ein umfassender, da er für sämtliche Bestimmungsverfahren gebraucht wird. OLSZEWSKI und SPITTA⁴ nennen Chlorbedarf die Menge Chlor, die bei der Temperatur des betreffenden Wassers direkt gebunden wird. Wenn dagegen dem Wasser bei der Eigentemperatur Chlor im Überschuß zugesetzt wird und dann der Restgehalt an freiem Chlor nach einer gewissen Zeit bestimmt wird, so wird das durch das Wasser gebundene Chlor die Chlorzehrung genannt (s. S. 86). Diese beiden Bestimmungen haben mehr einen praktischen Wert und unterrichten über die Menge, die einem zu chlorenden Wasser im Normalverfahren oder beim Chlorüberschußverfahren (Hochchlorung) zugesetzt werden muß.

Beim Kochen mit Chlorlauge werden die organischen Stoffe durch Chlor stärker angegriffen als in der Kälte. Das hierbei verbrauchte Chlor, die Chlorzahl, dient, ähnlich wie der Sauerstoffverbrauch (Kaliumpermanganatverbrauch) zur analytischen Bewertung des Wassers (s. S. 87).

Der Chlorbedarf ist nicht nur abhängig von der Einwirkungsdauer, sondern auch von der Temperatur, dem p_H -Wert, der Anfangskonzentration usw.⁵

b) Ausführung.

Um festzustellen, wieviel Chlor ein zu chlarendes Wasser voraussichtlich verbraucht (Chlorbedarf), werden einige rein weiße Standzylinder von 500 ccm Inhalt mit dem zu untersuchenden Wasser (bei gefärbten oder verunreinigten Wässern kann man auch 200 ccm nehmen) gefüllt und von einer genau titrierten Chlorwasserlösung, (*R. Nr. 26 a*) von der jeder Tropfen etwa 0,01 mg Chlor enthält, zu den einzelnen Zylindern eine steigende Tropfenzahl zugefügt. Nach einiger Zeit, z. B. nach 5 oder besser noch nach 10 Minuten langem Stehen im Dunkeln⁶, gibt man zu jedem Zylinder der so gewonnenen Skala 5 (2) ccm o-Tolidinlösung (*R. Nr. 90*). In einigen Zylindern wird keine Färbung, in anderen eine Färbung entstehen. Man prüft, in welchem Glase die erste schwache,

¹ OLSZEWSKI: Vom Wasser 1931, 5, 81.

² SCHMIDT u. MÜHLENBACH: Beitrag zur Frage des Chlorbindungsvermögens. *Gesundh.-Ing.* 1931, 54, 7.

³ BESEMANN: Das Chlorbindungsvermögen des Wassers. *Vom Wasser* 1928, 2, 64.

⁴ Vgl. OHELMÜLLER u. SPITTA: Untersuchung und Beurteilung des Wassers u. Abwassers. S. 98. Berlin: Julius Springer 1931.

⁵ FOLPMERS: Neue Erfahrungen bei der Entkeimung von Wasser durch Chlor und Chlorverbindungen. *Vom Wasser* 1931, 5, 62.

⁶ Eventuell ist über die Standzylinder eine schwarze (Papp-) Hülse zu stülpen.

aber noch sichtbare Färbung eingetreten ist. Aus der diesem Zylinder zugegebenen Anzahl Tropfen Chlorklösung, vermindert um einen Tropfen, ergibt sich aus dem Chlorgehalt der Lösung durch Umrechnung der Chlorbedarf des Wassers in mg/Liter.

Bei Anwesenheit von Nitrit oder Ferrisalzen, die eine Chlorreaktion vortäuschen können (vgl. S. 84), nimmt man statt o-Tolidinlösung Kaliumjodidlösung und ermittelt die eingetretene Blaufärbung.

FOLPMERS¹ sowie PLÜCKER und GAUTSCH² empfehlen, um bei der Wasserchlorung in der Praxis richtig arbeiten zu können, obige Bestimmung des Chlorbedarfes.

Nach KROSCHKIN und SPEKTOR³ haben Stoffe pflanzlichen Ursprunges ein bedeutendes Chlorbindungsvermögen (und somit einen hohen Chlorbedarf). Ammoniak und Ammoniumverbindungen bewirken eine beträchtliche Herabsetzung des Chlorbindungsvermögens.

Nach SYMONS⁴ ist bei Kläranlagen häufig eine Bestimmung des Chlorbedarfes erforderlich. In normalen Abwässern mit einem Chlorbedarf von 5—40 mg/Liter ist eine Kontaktzeit von 15 Minuten bis zur vollständigen Erfassung des Bedarfes notwendig. Bei einem Chlorbedarf von 3—5 mg/Liter genügen 10 Minuten Kontaktzeit.

Angabe der Ergebnisse. Es werden auf $\frac{1}{10}$ mg abgerundete Zahlen sowie Temperatur und Einwirkungszeit angegeben.

29. Chlorzehrung.

Die Beziehungen zwischen Chlorzehrung und bakteriologisch sicher wirkender Chlorzugabe sind verwickelter, als man zunächst annahm⁵.

Physikalische Faktoren, wie Licht, Wärme, Reaktionszeit, aber auch Trübungen, sind von Einfluß auf die Chlorzehrung. Die Zusammensetzung der organischen und auch der anorganischen Körper spielen eine große Rolle im Hinblick auf die Größe und Schnelligkeit der Chlorzehrung.

Verfahren nach BRUNS⁶. 1 Liter Wasser wird mit so viel einer genau titrierten Chlorklösung zusammengebracht, daß 1—2 mg wirksames Chlor als Überschuß vorhanden sind. Nach etwa 10 Minuten langem Stehen wird mit $\frac{1}{10}$ bzw. $\frac{1}{100}$ N.-Natriumthiosulfatlösung die nicht absorbierte Chlormenge zurücktitriert. Die Differenz zwischen der zugesetzten und der zurücktitrierten Chlormenge ist die Chlorzehrung des Wassers.

NIKOLAI⁷ läßt das Chlor bei 18° einwirken und titriert nach 4 Stunden zurück.

Das Ergebnis hängt neben der Temperatur und den Lichtverhältnissen von der Dauer der Einwirkung des gewählten Chlorüberschusses ab.

Die Methode ist überall da anzuwenden, wo der Einfluß von Chlorüberschüssen auf Wasser praktisch festzustellen ist. Um über die Natur des Wassers durch die Chlorzehrung einen Anhalt zu bekommen, empfehlen OLSZEWSKI und SPITTA⁸ folgendes Verfahren:

¹ Siehe Fußnote 5, S. 85.

² PLÜCKER u. GAUTSCH: Chloren und Entchloren von Trinkwasser. Z. 1933, 66, 62.

³ KROSCHKIN u. SPEKTOR: Die Bedeutung des Ammoniaks für das Chlorbindungsvermögen des Wassers. Zeitschr. Hygiene 1932, 144, 413; 1933, 115, 99; 1934, 116, 86; 1935, 116, 688; 1936, 117, 742.

⁴ SYMONS: A modification of the chlorine demand test and the ortho-tolidine test for residual Chlorine in sewage. (Eine Abänderung der Untersuchung des Chlorbedarfes und der Ortho-Tolidinprobe für freies Überschußchlor im Abwasser.) Sewage Works Journ. 1937, 9, 569—578. Ref. Wasser u. Abwasser 1937, 35, 371.

⁵ Zur Frage der Überchlorung und Entchlorung von Trinkwasser. Gas- u. Wasserfach 1936, 79, 365 u. 425.

⁶ BRUNS: Die Desinfektion des Trinkwassers in Wasserleitungen mit Chlor. Gas- u. Wasserfach 1922, 65, 740.

⁷ NIKOLAI: Zur Bestimmung der organischen Substanz im Meerwasser. Arch. Hygiene 1917, 86, 338.

⁸ OHLMÜLLER u. SPITTA: Untersuchung und Beurteilung des Wassers und des Abwassers. Berlin: Julius Springer 1931.

200 ccm Wasser füllt man in eine 250-ccm-Glasstopfenflasche, fügt die Chlormenge, die dem Chlorbedarf (vl. S. 85) entspricht, und außerdem 2,5 ccm einer Chlorwasserlösung (*R. Nr. 26 a*) hinzu, die in 1 ccm etwa 0,2 mg Chlor enthält, und stellt die Flasche 30 Minuten (oder eventuell 1 Stunde) lang in einen Brutschrank von 20° C. Das gleiche führt man mit destilliertem Wasser aus. Dann fügt man 2 ccm Kaliumjodidstärkelösung (*R. Nr. 45*) hinzu und titriert das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{100}$ N.-Thiosulfatlösung. Aus der Differenz ergibt sich die Chlorzehrung.

Chlordiagramm-Methoden ¹. a) Prozentuale Chlorzehrung. Zu 1-Liter-Proben des zu untersuchenden Wassers werden gestaffelte Mengen Chlor von 0,2—20 mg/Liter zugesetzt. Nach 30 Minuten bei konstanter Temperatur wird zurücktitriert.

Ist der gefundene Chlorrest = b und die ursprünglich zugesetzte Chlormenge = a , so ist a minus b die Chlorzehrung. Hieraus läßt sich der prozentuale Chlorgehalt wie folgt errechnen:

$$p = \frac{100 \cdot (a - b)}{a}.$$

Man trägt auf der Abszisse eines Koordinatensystems die Werte für a und auf der Ordinate die Werte für p bei verschiedenen Temperaturen ab und erhält so das Bild der prozentualen Chlorzehrung.

Der Wechsel der Temperatur verschiebt die Lage der Kurve, ändert jedoch im allgemeinen ihren Charakter nicht. Man unterscheidet entweder Kurvenknicke (kritische Chlorkonzentration = besonders kräftige Oxydationsreaktion) oder steil abfallende Kurven (größeres Konzentrationsgebiet für starke Oxydationswirkung). Das Diagramm gibt einen Hinweis dafür, ob von einer gewissen Erhöhung des Chlorzusatzes an mit einem verstärkten Abbau von oxydierbaren Verunreinigungen des Wassers zu rechnen ist.

b) Geschwindigkeit der Chlorzehrung. NACHTIGALL und ALI ² untersuchen die Geschwindigkeit der Chlorzehrung und bringen Zeit-Konzentrationsdiagramme für verschiedene Verunreinigungen des Wassers.

Bestimmt man alle 15 Sekunden nach dem Chlorzusatz die Restchlormenge und trägt diese in Beziehung mit der Zehrungszeit auf, so erhält man durch Verbindung der Punkte eine Kurve der chlorbindernden Geschwindigkeit.

Es werden nach dem Diagramm 4 Gruppen unterschieden:

1. sofort starke Zehrung, dann ziemlich horizontaler Verlauf, keine wesentliche Erhöhung des horizontalen Teiles durch vermehrte Chlorzugabe;
2. zunächst ziemlich starke Zehrung, dann ruhiger Ablauf. Steigerung der Chlorzugabe erhöht den Restchlorgehalt;
3. zunächst geringe Zehrung, dann ruhig weiter fortschreitend;
4. keine Zehrung.

30. Chlorzahl.

Eine sinngemäße Auswertung der Ergebnisse ist nur dann möglich, wenn die Ausführung der Bestimmung nach streng festgesetzten Bedingungen erfolgt.

Nach EGGER ³ nimmt man 100 ccm (unverdünnt) bei einer Chlorzahl bis 100 mg/Liter, 20 ccm verdünnt mit 80 ccm destilliertem Wasser bei einer Chlorzahl bis 500 mg/Liter und 10 ccm verdünnt mit 90 ccm destilliertem Wasser bei einer noch höheren Chlorzahl.

Man gibt 100 ccm Wasser in einen 300 ccm fassenden ERLLENMEYER-Kolben und setzt 20 ccm Chlorlauge (*R. Nr. 25*) hinzu. Der Kolben wird dann auf einer

¹ Chlordiagramm-Methode. Gas- u. Wasserfach 1929, 72, 675.

² NACHTIGALL u. ALI: Chlorine fixing velocity and bactericidal chlorine quantity. (Geschwindigkeit der Chlorbindung und keimtötende Chlormenge.) Journ. Amer. Water Works Assoc. 1934, 4, 430—444.

³ EGGER: Permanganatverbrauch, Chlorzahl und Chloraminzahl in der Wasser- und Abwasseranalyse. Vom Wasser 1928, 2, 56.

elektrischen Kochplatte oder auf einem Drahtnetz mit Asbesteinlage erhitzt, wobei die Flüssigkeit nach 5—5½ Minuten zu sieden beginnen muß. Genau 15 Minuten nach Beginn des Erwärmsens wird der Kolben von der Platte oder dem Netz genommen, sofort 2 ccm 10%ige Kaliumjodidlösung zugefügt und der Kolben in schräger Stellung in kaltes Wasser gebracht.

Enthält das Wasser viel Eisen oder Mangan, so wird die erkaltete Lösung nach AUSTEN¹ in einem mit Kaliumpermanganat ausgekochten Standzylinder von 100 ccm Inhalt zum Absetzenlassen der ausgeschiedenen Hydroxyde übergeführt und die Flüssigkeitsmenge gemessen. In einem aliquoten Teil der überstehenden klaren Flüssigkeit wird nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure der Verbrauch an Hypochlorit durch Titration bestimmt und auf die Gesamtmenge bezogen.

Nach völligem Abkühlen werden 10 ccm verdünnter Salzsäure (1 Vol. HCl vom Spez. Gewicht 1,124 + 2 Vol. H₂O) zugefügt, und es wird mit 1/100 N.-Natriumthiosulfatlösung und Stärke wie üblich titriert. Das Ergebnis wird auf 1 Liter Wasser umgerechnet. Zur Titerstellung der Chlorlauge wird die gleiche Bestimmung mit 100 ccm destilliertem Wasser ausgeführt.

Es ist hier nicht möglich, den Chlorverbrauch des Verdünnungswassers in Rechnung zu stellen, er muß als Null angenommen werden. Man nimmt am besten doppelt destilliertes Wasser (*R. Nr. 28*).

Berechnung. Ist *a* die Anzahl Kubikzentimeter 1/100 N.-Thiosulfatlösung, die 20 ccm Chlorlauge (*R. Nr. 25*) entsprechen, und *b* die Anzahl Kubikzentimeter 1/100 N.-Thiosulfatlösung, die zur Titration der gekochten Wasserprobe verbraucht worden sind, so berechnet sich die Chlorzahl bei Verwendung von 100 ccm Wasser zu

$$(a - b) \cdot 0,355 \cdot 10 \text{ mg Cl pro Liter.}$$

Bei Verwendung von 20 ccm (Ab) Wasser muß der Wert mit 5, bei 10 ccm mit 10 multipliziert werden.

KAESS² hat die besten und beständigsten Ergebnisse durch Kochen im Wasserbad erzielt. Jedoch sind hierbei die Erhitzungsverhältnisse ganz andere.

IWEKOWIC³ empfiehlt eine neue Methode zur Bestimmung der Chlorzahl in Trink- und Abwässern mit Hypochloritlösung und einer Arsenitlösung. Er benutzt zum Zurücktitrieren eine Arsenitlösung, da infolge Oxydation der stickstoffhaltigen organischen und anorganischen Verbindungen Nitrit gebildet wird und Chlor vortäuschen kann.

Die vorgeschlagene Verwendung von Chloramin⁴ führt zu anderen Werten, als sie beim Kochen mit Chlorlauge gewonnen werden.

Nach HAAS⁵ empfiehlt es sich, die Chlorlauge vor Lichteinwirkungen zu schützen und stets vor einer Bestimmung den Titer festzustellen.

Die Chlorzahl wird nach MÜHLENBACH⁶ von Magnesium-, Ferro-, Ammonium- und Sulfidion erhöht, von Nitrition vermindert. In Gegenwart von Manganonion wird sie in natürlichen Wässern von kleinen Mengen erhöht, von größeren vermindert. Vergleichbare Ergebnisse erhält man bei der Bestimmung der Chlorzahl nur, wenn die Zahl 100 nicht überschritten wird, da über 100 eine Parallelität zwischen ihr und dem Gehalt an Stoffen, die sie veranlaßt haben, nicht mehr besteht.

¹ AUSTEN: Die Bestimmung von Permanganatverbrauch und Chlorzahl in stark eisenhaltigem Wasser. Vom Wasser 1929, **3**, 137.

² KAESS: Die Bestimmung der oxydablen Substanz im Wasser. Arch. Hygiene 1931, **107**, 42.

³ IWEKOWIC: Eine neue Methode zur Bestimmung der Chlorzahl im Trink- und Abwasser. Zeitschr. analyt. Chem. 1936, **106**, 176.

⁴ Über die Bestimmung der Chlorzahl in Abwässern. Zeitschr. angew. Chem. 1927, **40**, 1115.

⁵ HAAS: Über die Methodik der Bestimmung der Chlorzahl in Abwässern. Chem.-Ztg. 1932, **56**, 670.

⁶ MÜHLENBACH: Über den Einfluß der anorganischen Ionen des Wassers auf die FROBOESESche Chlorzahl. Arch. Hygiene 1938, **119**, 199.

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

Beispiel: Chlorzahl (FROBOESE): 12 mg/Liter.

31. Chlorid.

Die Bestimmung des Chlors in Ionenform (Chlorid) sollte bei keiner Untersuchung fehlen.

Der Chloridgehalt wird im Sandboden kaum und in einer biologischen Kläranlage fast gar nicht verändert. Außerdem kann man durch den Chloridgehalt feststellen, ob bei der Abwasseruntersuchung korrespondierende Proben vorliegen.

Qualitativer Nachweis.

Freie Salzsäure und lösliches Chlorid geben mit Silbernitrat einen Niederschlag — bei geringen Mengen eine Opalescenz oder Trübung — von Silberchlorid, der in Ammoniak löslich ist.

Zum Nachweis des Chlorids säuert man das Wasser im Reagensglas mit chlorfreier verdünnter Salpetersäure an und fügt einige Tropfen 5%iger Silbernitratlösung hinzu.

Kohlensäure Salze und phosphorsaure Salze geben mit Silbernitratlösung ebenfalls weiße Niederschläge. Dieselben lösen sich jedoch in Salpetersäure.

Das besonders in vielen Mineralwässern vorkommende Jodid und Bromid gibt mit Silbernitrat einen hellgelben bzw. gelblich-weißen Niederschlag von Silberjodid bzw. -bromid. Silberjodid ist unlöslich in Ammoniak, Silberbromid ist in Ammoniak schwer löslich.

Quantitative Bestimmung.

a) **Optische Verfahren.** Die durch Silbernitrat in einer Chloridlösung hervorgerufene Trübung kann mittels ebenso behandelter Vergleichslösungen von bekanntem Chloridgehalt im Colorimeter, im Nephelometer oder in einem anderen Trübungsmesser bestimmt werden.

URBACH¹ hat ein Verfahren zur Bestimmung von Chlorid für den Trübungsmesser von Zeiss (Carl Zeiss, Jena) ausgearbeitet.

b) **Maßanalytisches Verfahren.** Vorbehandlung. Ohne Einfluß auf die Bestimmung ist die Anwesenheit von Bicarbonat, freier Kohlensäure, Sulfat Phosphat (unter 2 g/Liter $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$), Borax, Mangan und organischen Substanzen (unter 100 mg/Liter) sowie kleine Mengen von Ammoniak.

Nach den Einheitsverfahren wirken Säuren, Alkalien, Eisensalze, Sulfit, Sulfid, freier Schwefelwasserstoff sowie größere Mengen von organischen Substanzen störend.

Sauer reagierende Wässer müssen mit verdünnter Sodalösung gegen Lackmuspapier neutralisiert werden. Bei mehr als 0,25 mg/Liter Mn schüttelt man 100 ccm Wasser mit 0,5 g Magnesiumoxyd² und benutzt das Filtrat. Alkalisch reagierende Wässer müssen mit verdünnter Säure (nicht Salzsäure) gegen Lackmuspapier neutralisiert werden.

Stark eisenhaltige Wässer, die Eisenhydroxyd bereits ausgeschieden haben oder solches nach der Neutralisation ausscheiden, versetzt man zur Entfernung des Eisens mit etwa 1 g chloridfreiem Zinkoxyd, schüttelt durch und filtriert. Das Filtrat ist sofort für die Bestimmung der Chlorionen verwendbar. Das

¹ URBACH: Stufenphotometrische Trinkwasseranalyse. Wien: Emil Haim & Co. 1937.

² Vgl. RITSEMA: Pharmaz. Weekbl. 1938, 75, 1017. Ref. Pharmaz. Zentralhalle 1939, 80, 370.

Zinkoxyd wird auf Chloridfreiheit vorher nach Ausschütteln mit destilliertem Wasser untersucht.

Sulfit und Sulfid zerstört man in der Kälte durch tropfenweises Zufügen von $\frac{1}{100}$ N.-Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden Rotfärbung, die durch Zusatz eines Tropfens verdünnter Wasserstoffsuperoxydlösung wieder beseitigt wird. Freier Schwefelwasserstoff wird durch Kochen verjagt.

Organische Substanzen (über 100 mg/Liter) beseitigt man durch Schütteln mit frisch gefälltem, chloridfrei gewaschenem Aluminiumhydroxyd. Zur Bestimmung verwendet man einen Teil der geklärten, nötigenfalls filtrierten Probe. Falls Aluminiumhydroxyd zur Beseitigung der organischen Stoffe nicht ausreicht, kocht man mit Kaliumpermanganat. Das überschüssige Kaliumpermanganat wird durch Zugeben von etwas Alkohol entfärbt. Die ausgeschiedenen Manganverbindungen werden abfiltriert und ausgewaschen. Im Filtrat wird dann Chlorid bestimmt.

Ausführung. 50 ccm, bei Feinbestimmung 100 ccm, der nötigenfalls vorbereiteten Probe werden nach den Einheitsverfahren in einem auf weißer Unterlage stehenden ERLÉNMEYER-Kolben von etwa 200 ccm Inhalt oder in einer weiß glasierten Porzellanschale mit mindestens 1 ccm 10%iger Kaliumchromatlösung versetzt und mit $\frac{1}{50}$ N.-Silbernitratlösung unter Umschwenken bzw. Umrühren titriert, bis ein eben erkennbarer Farbumschlag von gelb nach gelb-braun eingetreten ist.

Zur besseren Erkennung des Farbumschlages versetzt man die austitrierte Probe mit etwas festem Kochsalz, so daß die ursprüngliche rein gelbe Farbe der Flüssigkeit wieder erscheint. Darauf wird die Titration mit einer gleichgroßen Wassermenge wiederholt unter ständigem Vergleich des Farbtons beider Flüssigkeiten, bis eine eben erkennbare Abweichung des Farbtons bestehen bleibt.

Hierbei entspricht beim einfachen Verfahren 1 ccm $\frac{1}{50}$ N.-Silbernitratlösung 14,184 mg/Liter Cl, bei der Feinbestimmung 7,092 mg/Liter Cl.

Ergibt sich beim einfachen Verfahren ein Verbrauch von mehr als 30 ccm $\frac{1}{50}$ N.-Silbernitratlösung und bei der Feinbestimmung von mehr als 50 ccm $\frac{1}{50}$ N.-Silbernitratlösung, entsprechend mehr als 420 mg/Liter Cl bzw. mehr als 350 mg/Liter Cl, so ist die Titration mit einer geringeren Wassermenge und entsprechender Verdünnung zu wiederholen.

Für Meerwassertitration bedient man sich nach HAASE¹ zum Einstellen der Silbernitratlösung eines Normalwassers, das einen genau festgelegten Cl-Wert besitzt (der sich um 19380 $\frac{0}{100}$ bewegt). Den Salzgehalt (S) erhält man durch Multiplikation des Cl-Wertes und Hinzufügen einer Konstanten nach folgender Formel:

$$S = 0,030 + 1,8050 \text{ Cl.}$$

Nach TILLMANS² dürfte sich in der Abwasseranalyse die komplizierte Bestimmung des Chlorids nach VOLHARD³ erübrigen. Auch saure Abwässer sind einfacher zu neutralisieren und nach MOHR zu titrieren. Hierfür gibt JORDAN⁴ folgende Vorschrift:

100 ccm des filtrierten Abwassers gibt man in einen 200-ccm-Meßkolben und erhält dieses, nach Zugabe von einigen Körnchen krystallisiertem Kaliumpermanganat, auf dem Drahtnetz bei kleiner Flamme 10—15 Minuten in gelindem Sieden. Die Lösung muß violett bleiben, sonst ist noch etwas Kaliumpermanganat hinzuzufügen. Vorsichtig gibt man etwas absoluten Alkohol hinzu

¹ HAASE: Über die Titration des Chlors in stark salzhaltigen Wässern. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1927, 3, 12.

² TILLMANS: Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser, S. 185. Halle a. S.: Wilhelm Knapp 1932.

³ ROTHMUND u. BURGSTALLER: Über die Genauigkeit der Chlorbestimmung nach VOLHARD. Zeitschr. anorg. Chem. 1909, 63, 330.

⁴ JORDAN: Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1932, 8, 24.

und siedet so lange, bis der birnenähnliche Geruch des Aldehydes verschwindet. Nach Abkühlung füllt man mit destilliertem Wasser auf 200 ccm auf, filtriert durch ein Faltenfilter nach Verwerfung der ersten 20 ccm in einen Meßzylinder von 100 ccm ab (= 50 ccm ursprüngliches Abwasser). Man neutralisiert gegen Lackmuspapier mit Natronlauge oder Salpetersäure.

c) Gewichtsanalytisches Verfahren. Bei größeren Chloridmengen, z. B. in Solquellen, Abwässern von Salinen, Kalifabriken, gewerblichen Abwässern usw., kommt die gewichtsanalytische Bestimmung in Betracht. Enthält das (Ab-) Wasser viel organische Stoffe, so dampft man es nach Ansäuern mit Salpetersäure zur Trockne ein. Um Verluste an Chlorid zu vermeiden, hat das Eindampfen unter Zusatz von so viel reinem Natriumcarbonat zu erfolgen, daß das Wasser deutlich alkalisch reagiert. Darauf wird verascht und in dem wäßrigen Auszug das Chlorion bestimmt. In einigen Fällen macht sich die Trennung von Chlorid und Cyanid notwendig, z. B. in Abflüssen von Gewinnungsanlagen für Kokereinebenprodukte, von Gaswerken usw.

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

Beispiel: Chlorid (Cl): 47 mg/Liter. Bei Millivalangabe entspricht 1 Millival Cl-Ion 35,46 mg.

32. Jodid.

Zu der Untersuchung der Lebensmittel und der Mineralwässer¹ auf Jod ist die Bestimmung des Jodgehaltes der Luft und des Wassers hinzugekommen.

Untersuchungen des Trinkwassers haben unter anderem in der Schweiz von FELLEBERG², in Südbayern BLEYER³, in Sachsen HAUPT und STEFFENS⁴, in Hamburg SCHRÖDER⁵ und in Ostpreußen MATTHES und WALLRABE⁶ ausgeführt. In diesen Arbeiten ist der Jodgehalt nach dem von FELLEBERG'schen Verfahren bestimmt worden. Es gibt neben diesem noch weitere Verfahren zur Bestimmung des Jodgehaltes. (Siehe S. 92 und 119.)

Quantitative Bestimmung nach von FELLEBERG. Nach URBACH⁷ dampft man in einem Jenaer Glaskolben 2—5 Liter Wasser (je nach dem Jodgehalt mehr oder weniger) unter Zusatz von Phenolphthalein und gesättigter Kaliumcarbonatlösung (*R. Nr. 43*) bis zur schwachen alkalischen Reaktion auf ein kleines Volumen ein, filtriert und dampft unter Zugabe von einigen Tropfen Kaliumcarbonatlösung (auf 3—5 Liter 6—7 Tropfen) bis zur Trockne ein. Dann erhitzt man vorsichtig unter Vermeidung von Rotglut.

Der Rückstand wird mit einigen Kubikzentimeter 80—90%igem Alkohol unter Verreibung behandelt und die Lösung in eine Platinschale übergeführt. Wenn genügend Kaliumcarbonat zugesetzt wurde, ist der Rückstand etwas schmierig. Er wird noch einige Male mit 94—95%igem Alkohol extrahiert. Der Auszug wird mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt, unter Zusatz von 2—3 Tropfen Kaliumcarbonatlösung eingedampft und unter Zusatz von Alkali geglüht.

¹ GRÜNHUT: Untersuchung von Mineralwasser. In KÖNIG: Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel, Bd. 3, III. Berlin: Julius Springer 1918.

² VON FELLEBERG: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchungen und Hygiene. Biochem. Zeitschr. 1923, 139, 391; 1924, 152, 116.

³ BLEYER: Biochem. Zeitschr. 1926, 170, 265.

⁴ STEFFENS: Zur Methodik der Jodbestimmung im Trinkwasser. Vom Wasser 1927, 1, 38.

⁵ SCHRÖDER: Untersuchungen über den Jodgehalt in Trinkwässern des Hamburger Staatsgebietes. Arch. Hygiene 1928, 100, 48.

⁶ MATTHES u. WALLRABE: Die Zusammensetzung ostpreußischer Wässer, mit besonderer Berücksichtigung des Jod- und Alkaligehaltes. Schr. physik.-ökonom. Ges. Königsberg 1927, 66, Heft 2.

⁷ URBACH: Stufenphotometrische Trinkwasseranalyse. Wien: Haim 1937.

Der zweite Glührückstand wird genau wie der erste extrahiert und ohne Alkali-zusatz eingedampft. Der so erhaltene kleine Rückstand wird nochmals ausgeglüht, mit 0,3 ccm Wasser versetzt und in ein Jodausschüttelungsröhrchen von 80 mm Höhe und 5 mm Durchmesser gegeben ¹.

SCHRÖDER ² verwendet ähnliche Glasröhrchen, auf denen eine Glaskugel von 5 ccm Inhalt mit eingeschliffenem Glasstopfen angebracht ist (kleiner Scheidetrichter).

Zu der wäßrigen Lösung gibt man 0,01 ccm Chloroform, bei größeren Mengen Jod bis zu 0,06 ccm, und einen Tropfen Nitritschwefelsäure (*R. Nr. 72*). Man schüttelt oftmals um, zentrifugiert und colorimetriert. Mit Hilfe von Mikropipetten werden die Jodstandardlösungen (*R. Nr. 42a*) auf das gleiche Volumen gebracht und mit gleichen Mengen Chloroform und Nitritschwefelsäure (*R. Nr. 72*) versetzt. Den Farbvergleich führt man mit einer Lupe aus.

STRAUB ³ stellt fest, daß bei dem Verfahren nach VON FELLEBERG kein unlösliches Calciumjodid entsteht. Nach WINKLER ⁴ kann man das Jod nach Überführung in Jodat titrimetrisch bestimmen (am besten unter Verwendung des ersten Alkoholauszuges S. 91).

SKOPINZEW und MICHAŁOWSKAJA ⁵ sowie ANDREW ⁶ haben besondere Methoden zur Bestimmung des Jodes in Wässern ausgearbeitet.

33. Fluorid.

Dem Vorkommen von Fluor wird jetzt eine besondere Beachtung gewidmet.

Namentlich in den Vereinigten Staaten von Amerika hat die Fluorfrage und die dadurch hervorgerufene Fluorose (s. S. 308) Bedeutung erlangt. Der Fluorgehalt ist dort auf das häufige Vorkommen von fluorhaltigen Mineralien zurückzuführen. Doch auch in anderen Ländern beginnt man die Wässer planmäßig auf den Gehalt an Fluorid zu untersuchen.

Qualitativer Nachweis.

Fast alle Verfahren beruhen darauf, daß das Fluor dazu neigt, mit verschiedenen Metallen, z. B. Eisen, Aluminium, Titan, Zirkon, komplexe Salze zu bilden. Es vermag Lösungen gefärbter Verbindungen dieser Metalle ganz oder teilweise zu entfärben.

Quantitative Bestimmung.

GAD und NAUMANN ⁷ haben die wichtigsten colorimetrischen Fluorbestimmungen nach der amerikanischen Literatur angegeben. Am zweckmäßigsten erscheint das unten angegebene Verfahren, über das GAD an anderer Stelle ⁸ ein Eigenreferat gibt. Der Zirkon-Alizarinfarbblock wird nach dieser neuen Vorschrift erst in dem zu prüfenden Wasser entwickelt. (Siehe auch S. 199.)

Unter jedesmaligem Umschwenken gibt man zu 100 ccm des zu untersuchenden Wassers 12 ccm einer sauren Zirkonnitratlösung (1,7 ccm 0,87%ige Zirkonnitratlösung werden mit 50 ccm N.-Schwefelsäure und 50 ccm N.-Salzsäure gemischt). Hierauf gibt man 1 ccm einer 0,033%igen Lösung von alizarinsulfosaurem Natrium hinzu.

¹ Durch Wägen stellt man fest, wieviel in der Schale verblieben ist.

² Siehe Fußnote 5, S. 91.

³ STRAUB: Über die Bestimmung des Jodions in hartem Trinkwasser. *Zeitschr. analyt. Chem.* 1934, **97**, 259.

⁴ Siehe Fußnote 2, S. 116.

⁵ SKOPINZEW u. MICHAŁOWSKAJA: Das Jod im Wasser des weißen Meeres. *Int. Rev. Hydrobiol. u. Hydrographie* 1937, **34**, 488—498. *Ref. Wasser u. Abwasser* 1937, **35**, 362.

⁶ ANDREW: Die Bestimmung von kleinen Mengen Jod im Boden und Wasser. *Analyst* 1930, **55**, 269—275. — *C.* 1930, **101**, II, 121. *Ref. Wasser u. Abwasser* 1930, **28**, 10.

⁷ GAD u. NAUMANN: Die colorimetrische Bestimmung des Fluors im Wasser. *Gas- u. Wasserfach* 1938, **81**, 183.

⁸ GAD: *Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene* 1938, **14**, 130.

Ebenso behandelt man Vergleichslösungen, die man sich durch Verdünnung einer Standardlösung (*R. Nr. 37*) herstellt. Nach 4stündigem Stehen oder nach dem Stehen über Nacht bei Zimmertemperatur kann man dann colorimetrieren.

Da bei kleinen Fluormengen schon Mengen von 0,5 mg/Liter Aluminium stören, kann man durch Wasserdampfdestillation nach der Umwandlung des Fluors in Kieselfluorwasserstoffsäure bei 137—140° C alle Störungen ausschalten.

In einen 250 ccm fassenden Destillationskolben wird zu 150 ccm des zu untersuchenden Wassers tropfenweise so viel 10%ige Sodalösung zugesetzt, bis rotes Lackmuspapier durch einen herausgenommenen Tropfen gebläut wird. Nach Zugabe von einigen Glasperlen wird abdestilliert, bis 50 ccm im Kolben verbleiben. Das Destillat wird verworfen. Sobald der Kolben abgekühlt ist, gibt man 0,2 g Kieselsäurepulver (chemisch rein) hinzu und läßt unter Umschütteln und Kühlen mit fließendem Wasser 12 ccm konzentrierte Schwefelsäure zutropfen. Man destilliert vorsichtig so viel ab, bis die Temperatur auf 135° C steigt. Unter Verkleinerung der Flamme unter dem Destillationskolben wird ein kräftiger Dampfstrom durchgeleitet. Die Temperatur des Kolbeninhaltes soll auf 137—140° C gehalten werden. Sind 150 ccm überdestilliert, so ist die Destillation beendet. Mit 100 ccm wird dann die colorimetrische Fluorbestimmung ausgeführt.

34. Gesamtschwefel.

Gleich nach der Entnahme werden zu 250 ccm Wasser oder Abwasser 3 ccm 10%ige Natronlauge gegeben. Von dem sich bildenden Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat zusammen mit dem Waschwasser zu 500 ccm aufgefüllt = Lösung Y, in ihr wird der Gesamtschwefel und der Sulfatschwefel bestimmt (vgl. S. 101). Im Filtrerrückstand wird bei Abwässern der Schwefel nach besonderer, für Schlamm ausgearbeiteter Methode (vgl. S. 178) ermittelt.

200 ccm Lösung Y (= 100 ccm Abwasser) werden in einer Glasstopfenflasche mit 70 ccm gesättigtem Bromwasser und 30 ccm 10%iger Natronlauge unter öfterem Umschütteln 1—2 Tage stehen gelassen. Das Brom oxydiert das etwa anwesende gelöste Sulfid sowie Sulfit, Thiosulfat, Sulfoeyanat, Mercaptan und den Schwefel aus tierischem und pflanzlichem gelösten Eiweiß sowie seine Abbauprodukte in alkalischer Lösung schon in der Kälte zu Alkalisulfaten. Nach 2 Tagen wird der Bromüberschuß durch Einträufeln einer Lösung von Natriumnitrit entfernt, mit Salzsäure angesäuert, eventuell filtriert und durch Fällung mit Bariumchlorid in der Hitze der gesamte, nun in Sulfatform vorhandene Schwefel als Bariumsulfat (vgl. S. 102) bestimmt. Aus dem Bariumsulfat wird der Gesamtschwefel errechnet.

35. Organisch gebundener Schwefel.

a) **Analytische Bestimmung.** Nach KORN und KAMMANN¹ muß zunächst der anorganische Schwefel entfernt werden. Zu diesem Zweck werden 100 ccm des zu untersuchenden Wassers mit etwa 30 ccm 1,5%igem Barytwasser und 5 ccm Bariumchloridlösung (1:9) versetzt und das Gemisch so lange auf etwa 50° C erwärmt, bis sich ein flockiger Niederschlag bildet, über dem eine klare, wasserhelle Flüssigkeit steht. Man prüft nun durch Zusatz eines neuen Tropfens, ob in der klaren Flüssigkeit noch eine weitere Fällung entsteht. Ist dies nicht der Fall, so wird von dem Bariumniederschlag abfiltriert und das klare, von Sulfat befreite Wasser zunächst auf freier Flamme bis auf 10 ccm, dann auf dem Wasserbade ganz zur Trockne eingedampft. Den Abdampf-

¹ KORN u. KAMMANN: Der Hamburger Test auf Fäulnisfähigkeit. *Gesundh.-Ing.* 1907, **30**, 165.

rückstand löst man in wenig warmem destilliertem Wasser, filtriert die Lösung durch ein kleines Filter in ein Reagensglas und prüft das Filtrat wie oben nochmals auf Sulfat. Ist es sulfatfrei, so wird es in einem Porzellanschälchen auf dem Wasserbade und im Trockenschrank bis zur völligen Trockenheit verdunstet. Der Trockenrückstand wird quantitativ in ein Reagensgläschen hinübergebracht und hierin mit einem erbsengroßen Stückchen in Äther gewaschenen Kaliummetalls erhitzt. Die Reaktion tritt unter lebhaftem Glühen ein. Man erhitzt nun kurze Zeit stärker bis zur Rotglut des Gläschens und taucht es noch heiß in ein Porzellanschälchen, welches etwa 20 ccm destilliertes Wasser enthält. Das Gläschen zerspringt und teilt seinen Inhalt quantitativ dem Wasser mit. Bei Anwesenheit von organischem Schwefel hat sich Kaliumsulfid gebildet. Man filtriert von der Kohle und den Glassplittern ab und prüft auf Schwefelwasserstoff mittels CAROSCHEN Reagenzes (*R. Nr. 24*).

Tritt Blaufärbung ein, so war organischer Schwefel vorhanden, und das Wasser ist fäulnisfähig. Dies gilt für biologisch gereinigte, normal zusammengesetzte städtische Abwässer.

Diese Methode hat sich wegen ihrer zu großen Schärfe nicht allgemein eingebürgert. Es kann unter Umständen organischer Schwefel nachgewiesen werden, wo in der Praxis Fäulnisfähigkeit nicht mehr besteht.

Statt den Trockenrückstand mit Kalium in einem Reagensglas zu erhitzen, kann man auch nach STELISCH und SANDKA¹ den Trockenrückstand in einem weiten, schwer schmelzbaren, mit zweifacher Luftzufuhr versehenen Glasrohr in einem Verbrennungsofen bei Rotglut im Luftstrom verbrennen. Die schwefeligsäurehaltigen Gase werden durch eine Wasserstoffsperoxydlösung geleitet und die gebildete Schwefelsäure titrimetrisch oder gewichtsanalytisch bestimmt.

b) Bestimmung durch Berechnung. Sind die drei Bestimmungen sulfidischer Schwefel (maßanalytisch, vgl. S. 96), Gesamtschwefel (vgl. S. 93) und Sulfatschwefel (gewichtsanalytisch, vgl. S. 101) ausgeführt, so ergibt sich aus der Differenz Gesamtschwefel und der Summe des sulfidischen Schwefels und der Sulfatschwefels der organisch gebundene Schwefel.

Biologisch gut gereinigtes Abwasser darf Schwefel nur in der Form gelösten Sulfates enthalten.

36. Schwefelwasserstoff und Sulfid.

In manchen reinen, meist eisen- oder manganhaltigen Grundwässern ist der Schwefelwasserstoff auf natürliche Ursachen, auf die Zersetzung von Sulfiden zurückzuführen. (Über die Bestimmung von Sulfid siehe S. 96 β und 199.)

Schwefelwasserstoff kann auch durch Reduktion von Sulfat gebildet werden. Meist ist der Schwefelwasserstoff aber auf Fäulnis von schwefelhaltigen organischen Stoffen zurückzuführen. Im engen Zusammenhang mit der Prüfung auf Schwefelwasserstoff steht die Ermittlung der Fäulnisfähigkeit (vgl. S. 97), wie sie bei der Untersuchung von Abwasserkläranlagen im besonderen der biologischen Reinigungsanlagen erforderlich ist.

Qualitativer Nachweis.

Ein sofortiger Geruch zeigt freien Schwefelwasserstoff an. Wird der Geruch erst nach dem Ansäuern bemerkbar, so ist der Schwefelwasserstoff gebunden. Nach Zusatz von Cadmiumcarbonat verschwindet der Geruch.

Mit Bleipapier oder Bleiacetatlösung tritt bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff eine Braunfärbung auf. Mit p-Aminodimethylanilin und Eisen-

¹ STELISCH u. SANDKA: Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen durch Verbrennung im Luftstrom. *Zeitschr. angew. Chem.* 1932, 45, 130—132.

chloridlösung tritt je nach dem Gehalt eine Grün- bis Blaufärbung auf (CAROScher Nachweis). Die Reaktion versagt bei Anwesenheit größerer Mengen von Nitrit.

Quantitative Bestimmung.

a) Colorimetrische Verfahren.

a) Mit Bleiacetat. Nach den Einheitsverfahren füllt man eine Glasstöpselflasche mit genau bekanntem Inhalt (200—300 ccm) nach längerem Durchleiten mit dem Untersuchungswasser vollständig. Siehe S. 5, 6 und 11.

Sind mehr als 1 mg/Liter Eisen vorhanden, so sind mit Hilfe einer Pipette mit langem Auslaufrohr auf den Boden der Flasche 5 ccm Seignettesalzlösung (*R. Nr. 84*) zu bringen.

In gleicher Weise setzt man 5 ccm der alkalischen Bleilösung (*R. Nr. 19*) zu, verschließt, schüttelt um und füllt in ein Becherglas um. In ein zweites Becherglas bringt man so viel destilliertes Wasser, wie Untersuchungswasser angewandt wurde, versetzt mit 5 ccm alkalischer Bleilösung und fügt aus einer Bürette Schwefelwasserstoff-Standardlösung (*R. Nr. 81*) bis zur Farbgleichheit hinzu. Bei längerem Stehen verblaßt die Farbe.

Bei gefärbten Wässern benutzt man als Vergleichslösung statt des destillierten Wassers eine entsprechende Menge des Untersuchungswassers, nach vorheriger Entfernung des Schwefelwasserstoffs durch Luftdurchblasen oder Schütteln.

Bei der Berechnung des Ergebnisses auf 1 Liter ist der Reagenzienzusatz zu berücksichtigen.

1 ccm verbrauchter Schwefelwasserstofflösung entspricht 0,1419 mg H_2S .

VIEHL¹ gibt für Abwasser, Flußwasser und belebten Schlamm folgendes Verfahren an.

100 ccm Wasser säuert man in einem 200 ccm fassenden ERLÉNMEYER-Kolben mit 5 ccm 2 N.-Schwefelsäure an. Den Kolben bedeckt man mit einer Verschlusskappe². In die Kappe legt man vorher ein Filter mit Gewebeeinlage (Fa. Schleicher & Schüll, Nr. 286), das mit Bleiacetat getränkt ist und zum Abdichten einen Gummiring (der Gummi darf für sich keinen Schwefelwasserstoff abgeben). Die schwefelsaure Lösung wird 10 Minuten lang in schwachem Sieden gehalten, dann vergleicht man die Braunfärbung des getrockneten Filters mit Farbtönen, die in gleicher Weise mit Wässern von bekanntem H_2S -Gehalt erzielt wurden.

β) Mit Phosphorwolframsäure (*R. Nr. 78*) nach LAPIN und HEIN³. Dieses Verfahren ist für Abwässer nicht anwendbar, weil Harnsäure, Alloxan, Tyrosin u. a. ebenfalls mit dem Reagens Blaufärbung geben. Zu 100 ccm Wasser werden 5 ccm Phosphorwolframreagens (*R. Nr. 78*) und nach dem Umschütteln sofort 3,5 ccm 4 N.-Natriumhydroxydlösung zugesetzt. (Oft erscheint nach Zugabe der Natriumhydroxydlösung eine vorübergehende Trübung. Verschwindet diese Trübung nicht, so gibt man noch 1—2 ccm Phosphorwolframreagens hinzu.) Nach 3 Minuten vergleicht man die Blaufärbung mit den gleichzeitig hergestellten Vergleichslösungen. Der Vergleich kann auch mit einer auf Papier angefertigten Farbtafel bei der Probeentnahme ausgeführt werden.

γ) Mit CAROSchem Reagens nach vorheriger Destillation. Man kann bei Abwässern eine colorimetrische Bestimmung, ähnlich wie von JORDAN⁴ angegeben, (vgl. unter b β) ausführen. Man destilliert in 100 ccm 0,6%iger Zinkacetatlösung und füllt auf 1 Liter auf und colorimetriert mit Vergleichslösungen, die 0,1—0,35 mg H_2S in 100 ccm ausgekochtem destilliertem Wasser enthalten, unter Zugabe von 10 ccm p-Aminodimethylanilin (*R. Nr. 6*) und 2 ccm 0,3%iger

¹ VIEHL: Ein Verfahren zur Bestimmung von Sulfidschwefel, vor allem im Abwasser. Chem.-Ztg. 1934, 58, 1041.

² Fa. Hugershoff, Leipzig C 1.

³ LAPIN u. HEIN: Eine colorimetrische Bestimmung des Schwefelwasserstoffs im Wasser mittels Phosphorwolframsäure. Zeitschr. Hygiene 1933, 114, 605.

⁴ JORDAN: Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1932, 8, 61.

Eisenchloridlösung. Wässer mit einem Gehalt von über 3,5 mg/Liter H_2S sind entsprechend mit ausgekochtem destilliertem Wasser zu verdünnen.

d) **Mit Antimontartrat.** Man setzt dem Abwasser Antimon-Kaliumtartrat zu und vergleicht die entsprechende Gelbfärbung mit Standardlösungen, die Kaliumdichromat in steigenden Mengen enthalten. Nach JOHNSON setzt man noch Gelatine als Schutzkolloid zu, um die Bildung eines Niederschlages zu verhindern.

b) Maßanalytische Verfahren.

α) **Ohne vorherige Destillation.** Nach den Einheitsverfahren ist eine Glasstöpselflasche genau bekannten Inhaltes (200—300 ccm) bei wenig verunreinigtem Wasser nach längerem Durchleiten und bei Abwasser mit dem durch Absetzenlassen geklärten oder durch einen Wattebausch schnell filtrierten Abwasser vollständig zu füllen und mit 10 ccm Cadmiumacetatlösung (*R. Nr. 23*) zu versetzen. Nach mindestens 12stündigem Stehen ist der Niederschlag durch Asbest-GOOCH-Tiegel zu filtrieren.

Der Asbest wird mit dem gelben Niederschlag von Cadmiumsulfid einschließlich des Tiegels in einem Becherglas mit 50 ccm $\frac{1}{100}$ N.-Jodlösung und 10 ccm 25%ige Salzsäure übergossen. Nach 15—20 Minuten langem Stehen wird unter Zusatz von 1 ccm 1%iger Stärkelösung mit $\frac{1}{100}$ N.-Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert. Ergibt sich hierbei ein Verbrauch an Jodlösung von weniger als 3 ccm, so ist die Bestimmung des Schwefelwasserstoffes nach der Bleiacetatmethode [wie unter a) angegeben] vorzunehmen. Bei sehr hohem Schwefelwasserstoffgehalt nimmt man $\frac{1}{10}$ N.-Thiosulfatlösung.

Bei Berechnung des Ergebnisses auf 1 Liter ist die angewandte Wassermenge abzüglich der 10 ccm Cadmiumacetatlösung zu berücksichtigen.

β) **Nach vorheriger Destillation.** JORDAN² gibt bei der Untersuchung von Abwasserproben bei der Entnahme einige Natriumhydroxydtabletten hinzu und bestimmt (wie untenstehend) den Gesamtschwefelwasserstoffgehalt. Aus einer zweiten Probe ohne Zusatz von Natriumhydroxyd treibt er durch halbstündiges Einblasen von Luft den freien Schwefelwasserstoff aus und bestimmt den gebundenen Schwefelwasserstoff. Die Differenz aus der 1. und 2. Bestimmung gibt den vorhandenen freien Schwefelwasserstoff an. 100 ccm oder mehr Abwasser werden in einen Destillationskolben gegeben, der mit einem Kühler verbunden ist. Als Vorlage dient eine Lösung von 15 ccm Eisessig und 20 ccm Cadmiumacetatlösung (*R. Nr. 23*).

Zunächst wird 10 Minuten lang Kohlensäure aus einem KIPPSchen Apparat langsam durchgeleitet, dann gibt man vorsichtig 50 ccm 25%ige Salzsäure in den Kolben und erhitzt mit kleiner Flamme bis zum gelinden Sieden. Erst dann hört man mit dem Erhitzen auf und leitet nochmals 10 Minuten lang Kohlensäure durch das Gerät. Je nach der Menge des Cadmiumsulfidniederschlages in der Vorlage gibt man 20 oder mehr ccm $\frac{1}{100}$ N.-Jodlösung, fügt 10—20 ccm verdünnte Salzsäure hinzu und titriert nach 20 Minuten das überschüssige Jod zurück. Siehe ferner S. 199.

Angabe der Ergebnisse. 1 ccm verbrauchte Jodlösung entspricht 0,16 mg Schwefel oder 0,17 mg Schwefelwasserstoff. Es werden auf Zehntel Milligramm abgerundete Zahlen angegeben.

Beispiele. Freier Schwefelwasserstoff (H_2S): 0,6 mg/Liter. Sulfidischer Schwefel (S): 1,3 mg/Liter.

Bei Millimolangabe entspricht 1 Millimol Schwefelwasserstoff 34,09 mg.

¹ JOHNSON: A comparison of two methods for determination of hydrogen sulphide in sewage. (Vergleichende Untersuchungen über zwei Verfahren der Bestimmungen von Schwefelwasserstoff in Abwasser.) Sewage Works Journ. 1931, 3, 205—209.

² Siehe Fußnote 4, S. 95.

37. Fäulnisfähigkeit und relative Haltbarkeit.

a) Fäulnisfähigkeit.

Wie bereits auf S. 94 ausgeführt, gibt die Prüfung auf Fäulnisfähigkeit Aufschluß über den Reinheitsgrad eines geklärten Abwassers und über die Schädlichkeit einer Abwassereinleitung in einen Vorfluter¹. Die Fäulnisfähigkeit des Abwassers beruht auf seinem Gehalt an schwefelhaltigen organischen Verbindungen (siehe Bestimmung des Gesamtschwefels und des organischen Schwefels). Die Bestimmung der Fäulnisfähigkeit erfolgt in zwei Richtungen. Die erste führt den Nachweis auf fäulnisfähige Eiweißstoffe und deren Spaltungsprodukte, indem sie den organisch gebundenen Schwefel feststellt (s. S. 93). Die zweite Richtung verwendet als Beweis für auftretende Fäulnis die Bildung von Schwefelwasserstoff, der durch Geruch und verschiedene Reaktionen festzustellen ist. (Bestimmung der Zersetzlichkeit vgl. S. 200.)

Nach MEINCK² bleibt die Schwefelwasserstoffentwicklung aus: 1. bei stark saurer (p_H -Wert unter 6) oder stark alkalischer (p_H -Wert über 8,5) Reaktion, und 2. wenn Stoffe enthalten sind, die eine Schwefelwasserstoffentwicklung zurückhalten, z. B. ein reichlicher Gehalt an Nitrat. Zucker- und Stärkefabrikabwässer bilden Milchsäure, die den Faulvorgang ausschließen. Diesen Wässern gibt man zweckmäßig etwas Natriumcarbonat oder -bicarbonat zu. Bei Spinnstoffabriken können auch nichtfäulnisfähige Abwässer Schwefelwasserstoff enthalten. Abwässer mit sehr vielen ungelösten Bestandteilen müssen im unfiltrierten und filtrierten oder abgesetzten Zustand auf ihre Fäulnisfähigkeit geprüft werden. Konzentrierte Abwässer werden vorher verdünnt und bei starker Verdünnung ist mit etwas faulem Abwasser anzupfropfen. Bei gechlorten Abwässern ist freies Chlor durch Thiosulfat abzubinden. Sie sind, ebenso wie auch durch Erhitzen desinfizierte Wässer, zu impfen. Alle Abwässer sind vorher zu neutralisieren. Eine Impfung muß außerdem bei sauren und alkalischen Abwässern nach vorhergegangener Neutralisation erfolgen.

α) Nachweis durch Geruch und Bleiacetat. Die zu untersuchende (Ab-) Wasserprobe wird in eine Flasche von etwa 100—200 ccm Inhalt gefüllt, so daß nur der Hals und der oberste Teil der Wölbung der Flasche vom Wasser frei bleibt. Ein Streifen Bleipapier wird zwischen Kork und Flaschenhals geklemmt und die verschlossene Flasche an einem warmen Orte (am besten im Brutschrank bei 20—22°) aufbewahrt. Man überzeugt sich von Zeit zu Zeit durch Besichtigung des Papiers und durch die Geruchsprobe, ob Fäulnis (H_2S -Bildung) aufgetreten ist. Man kann die Probe auch in der Weise ausführen, daß man mit einer Pipette 10—20 ccm herausnimmt, diese erwärmt und mit alkalischer Bleilösung (*R. Nr. 19*) oder CAROSCHEM Reagens (*R. Nr. 24*) prüft. Man pflegt die Proben 6 bis 10 Tage lang zu beobachten. Das Auftreten von Schwefelwasserstoff sowie Schwefeleisen ist zur Zeit die sicherste Prüfung auf Fäulnisfähigkeit.

Nach MEINCK³ wird eine mit Untersuchungswasser gefüllte Literflasche mit einem durchbohrten Korkstopfen verschlossen, in dem ein Glasröhrchen bis dicht unter das untere Ende des Stopfens eingeführt ist. In das Glasröhrchen wird ein 3,5 mm breiter Streifen Bleiacetatpapier eingehängt. Es wird ein größerer oder kleinerer Teil des Streifens geschwärzt, je nach der Stärke der durch die Fäulnis bedingten Schwefelwasserstoffentwicklung. Der Streifen

¹ Vgl. SIERP: Häusliche und städtische Abwässer. Handbuch der Lebensmittelchemie. Bd. VIII/1, S. 261. Berlin: Julius Springer 1939.

² MEINCK: Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1932, 8, 33. Vgl. auch SIERP wie vor.

³ MEINCK: Bildliche Wiedergabe des Fäulnisvorganges bei zersetzungs-fähigen Abwässern. Gesundh.-Ing. 1936, 59, 400.

wird täglich erneuert, um das Fortschreiten der Fäulnis verfolgen zu können. Nach ungefähr 10 Tagen legt man die Streifen nebeneinander und erkennt in der unterschiedlichen Länge der Schwärzung den Fäulnisverlauf, der durch eine Schaulinie in einem Koordinatensystem deutlich aufgezeichnet werden kann.

β) Methylenblauprobe. Nach SPITTA und WELDERT¹ gibt man in eine 50-ccm-Glasstopfenflasche 0,3 ccm einer 0,05%igen Methylenblaulösung füllt mit dem filtrierten oder unfiltrierten Untersuchungswasser so auf, daß beim Umschütteln keine Gasblase entsteht. Tritt innerhalb weniger Stunden unter Lichtabschluß bei 37° C im Brutschrank Entfärbung ein, so ist das Abwasser fäulnisfähig. Man beobachtet meist nach 1 und nach 6 Stunden.

Man kann die Prüfung auch so ausführen, daß man fallende Mengen des zu untersuchenden Abwassers (10, 8, 5, 4, 3, 2, 1, 0,5 ccm) in sterile Reagensröhrchen füllt. Bei Mengen unter 10 ccm füllt man mit sterilisiertem Leitungswasser auf 10 ccm auf, fügt 3 Tropfen einer Methylenblaulösung (Methylenblau medicinale 1,0, Alkohol abs. 20, Aqu. dest. 29) mit sterilem Wasser auf das 120fache verdünnt hinzu und überschichtet mit flüssigem Paraffin. Die Röhrchen kommen dann auf 24 Stunden in den Brutschrank bei 37°. Als Maß des Reduktionsvermögens gilt die geringste Menge Abwasser, die nach 24 Stunden das Methylenblau noch entfärbt hat.

Bei trüben Wässern kann leicht eine Adsorption des Farbstoffes, z. B. durch suspendierten Ton, eintreten. In den Wässern müssen noch biologische Vorgänge stattfinden. Die Prüfung ist erst nach Neutralisation anzustellen² (vgl. S. 97). Sie wird auch Bestimmung der Haltbarkeit (vgl. S. 200) genannt.

Nach REMY³ wird Dichlorphenolindolphenol bei gleicher Konzentration der Farblösung leichter durch schwefelhaltige Verbindungen reduziert als Methylenblau. REMY empfiehlt es daher für Wasserproben, besonders für Abwasserproben, da es mit größerer Sicherheit auf fäulnisfähige schwefelhaltige Verbindungen, die Schwefelwasserstoff zu bilden vermögen, reagiert als Methylenblau.

Für die Untersuchungen von Oberflächenwässern kann die Probe mit Vorteil benutzt werden, besonders in abgesetztem oder filtriertem Wasser, da sie Rückschlüsse auf die Menge der zersetzlichen Stoffe liefert, wenn die Beobachtungszeit eine längere ist.

γ) Indirekte Methode nach DUNBAR und THUMM⁴. Nach DUNBAR und THUMM faulen erfahrungsgemäß Wasser nicht mehr nach, wenn ihre Oxydierbarkeit mittels Kaliumpermanganat (vgl. Methoden auf S. 80 u. S. 81), verglichen mit der des Rohwassers, um 60—65% oder mehr herabgesetzt worden ist.

b) Relative Haltbarkeit.

Die amerikanische Standardmethode⁵ benutzt die Methylenblauprobe zur Bestimmung der relativen Haltbarkeit. Sie dient nach NOLTE⁶ nicht zur Ermittlung des Reinheitsgrades unbehandelter Abwässer, sondern ist beschränkt auf sauerstoffhaltige Abflüsse biologischer Reinigungsanlagen (Tropfkörper und Belebtschlammanlagen). Es wird die Zeitdauer bis zur Entfärbung gemessen, die bedingt ist durch den Gehalt an gelöstem Sauerstoff, Nitrit und Nitrat. Zu dem Inhalt einer kleinen Sauerstoffflasche von etwa 150 ccm gibt man 0,4 ccm

¹ OHLMÜLLER u. SPITTA: Untersuchung und Beurteilung des Wassers und Abwassers, S. 56. Berlin: Julius Springer 1931. ² Wie Fußnote 6, jedoch dort S. 451.

³ REMY: Über die Verwendung des Dichlorphenolindolphenols als besonders feinen Indicator zum Nachweis der Fäulnisfähigkeit von Abwässern. Arch. Hygiene 1937, 119, 141—144.

⁴ DUNBAR u. THUMM: Beitrag zum derzeitigen Stande der Abwasserreinigungsfrage, S. 18. München 1902.

⁵ Standard Methods of water analysis. Amer. Journ. publ. Health Assoc. New York 1925.

⁶ SPLITTGERBER u. NOLTE: Untersuchung des Wassers. In ABDERHALDEN: Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, S. 522. Berlin: Urban & Schwarzenberg 1931.

einer 0,05%igen Methylenblaulösung mit einer Pipette auf den Boden der Flasche. Die Flasche wird bei genau 20° aufbewahrt und zweimal täglich auf Entfärbung beobachtet.

Die relative Haltbarkeit in Prozenten wird aus folgender Gleichung berechnet:

$$S = 100 \cdot (1 - 0,794) \cdot t.$$

S = relative Haltbarkeit in Prozenten.

t = die bei 20° C ermittelte Zeitdauer bis zur Entfärbung in Tagen.

38. Bestimmung des Sulfates.

Das Vorkommen von Sulfat in Trink- und Brauchwässern ist auf die geologische Beschaffenheit des durchflossenen Erdbodens zurückzuführen. Im Wasser ist Sulfat fast immer in Form von Calciumsulfat (Gips) vorhanden. Die Bestimmung des Sulfates ist nicht allein bei Trink- und Brauchwässern erforderlich, sondern auch bei einer Reihe von gewerblichen Abwässern, z. B. bei Grubenwässern, Beizereiabwässern, Kaliabwässern sowie bei Vorflutern, in die diese Abwässer eingeleitet werden, besonders da sich in diesen durch Reduktionsvorgänge Schwefelwasserstoff bilden kann. Die Bestimmung des Sulfatschwefels bei fäulnisfähigen Abwässern ist notwendig zur Errechnung des organischen Schwefels (vgl. S. 93).

Qualitativer Nachweis.

Man säuert etwas Wasser im Reagensglas oder in einem Colorimeterrohr mit Salzsäure an und fügt 10%ige Bariumchloridlösung hinzu. Ist Sulfat vorhanden, so scheidet sich gelöstes Bariumsulfat aus, welches je nach seiner Menge in Form einer weißen Trübung oder eines Niederschlages erscheint.

Der Zusatz von Salzsäure verhindert die Bildung von Bariumcarbonat, das schwer löslich ist. Bei geringeren Mengen entsteht erst nach längerem Stehen oder bei Erwärmen eine weißliche Trübung.

Quantitative Bestimmung.

Vorprüfung und Vorbereitung der Probe. Störend wirken Eisen-salze und organische Stoffe, beide in größeren Mengen.

Eisen in Mengen von mehr als 1 mg/Liter Fe ist durch Ausfällen mit Ammoniak und Filtrieren zu entfernen.

Organische Stoffe (über 30 mg/Liter) beseitigt man durch Schütteln mit frisch gefälltem Aluminiumhydroxyd (*R. Nr. 4*). Zur Bestimmung verwendet man einen Teil der geklärten, nötigenfalls filtrierten Probe. Falls Aluminiumhydroxyd zur Beseitigung der organischen Stoffe nicht ausreicht, werden sie durch 10 Minuten langes Kochen einer bestimmten Wassermenge mit überschüssigem Kaliumpermanganat zerstört. Das überschüssige Kaliumpermanganat wird durch Zugabe von etwas Alkohol entfärbt. Die ausgeschiedenen Manganverbindungen werden abfiltriert und ausgewaschen. Im Filtrat wird Sulfat bestimmt.

a) **Optische Verfahren.** MOHLER¹ hat für Trinkwasser eine Methode angegeben, die sich für Sulfatbestimmungen bei einer Konzentration von nicht über 30 mg je Liter eignet.

Zu 20 ccm Wasser gibt man 0,5 ccm 10%ige Salzsäure, 5 ccm 10%ige Bariumchloridlösung und 1 ccm 1%ige Gummi-arabicum-Lösung. Durch die Gummilösung soll das Absetzen eines Niederschlages verhindert werden. Die Bestimmung erfolgt mit Hilfe von ebenso behandelten Vergleichslösungen in

¹ MOHLER: Zeitschr. analyt. Chem. 1933, 92, 15.

einem Trübungsmesser (MOHLER verwendet ein DUBOSCQ-HELLIGE-Colorimeter mit Nephelometeransatz¹).

HOFFER² beschreibt einen Sulfat-Schnellbestimmer für Sulfatkonzentrationen von 50—60 mg/Liter SO_4 nach dem Verfahren der Trübungsmessung. URBACH³ gibt eine stufenphotometrische Methode zur Bestimmung des Sulfates an, indem er mit Bariumchromat fällt und das überschüssige Chromat durch die violette Farbreaktion mit Diphenylcarbacid quantitativ bestimmt (vgl. S. 144).

b) Maßanalytische Verfahren. α) Palmitatmethode. Eisensalze und organische Stoffe stören nicht. BLACHER⁴ verbindet die Sulfatbestimmung mit der Feststellung der Gesamthärte mit Kaliumpalmitat. Nach ZINK und HOLLAND⁵ sowie KANHÄUSER⁶ liefert die Methode zuverlässige Ergebnisse.

BAHRDT⁷ sowie KEHREN und STOMMEL⁸ gießen das zu untersuchende Wasser durch eine Permutitschicht, fällen das Sulfat mit Barium aus und titrieren den Überschuß an Bariumchlorid mit $\frac{1}{10}$ N.-Kaliumpalmitatlösung zurück.

Nach den Einheitsverfahren werden 100 ccm Wasser mit $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure unter Anwendung von 0,1 ccm 0,1%iger Methylorangelösung bis zur sauren Reaktion titriert und je nach der etwa zu erwartenden Menge an Sulfationen mit 5—10 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Bariumnitratlösung versetzt (5 ccm Bariumnitratlösung entsprechen 240 mg/Liter SO_4), dann auf 50 ccm eingedampft. Nach dem Abkühlen ist mit $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge unter Anwendung von 1 ccm Phenolphthaleinlösung (*R. Nr. 74*) zu neutralisieren und bis zur bleibenden Rotfärbung mit $\frac{1}{10}$ N.-Kaliumpalmitatlösung (*R. Nr. 47*) zu titrieren.

Bei der Berechnung ist die Gesamthärte und die Menge der zugesetzten Bariumnitratlösung zu berücksichtigen.

Für 100 ccm des Untersuchungswassers wurden verbraucht:

1. bei der Bestimmung der Gesamthärte (vgl. S. 129) *a* ccm
(der Zugabe von *n* ccm Bariumnitratlösung entsprechen *n* ccm)
2. bei Durchführung der vorstehenden Untersuchung an $\frac{1}{10}$ N.-Kaliumpalmitatlösung *s* ccm

Für die Bindung des Sulfations ergibt sich daher ein Verbrauch von $(a + n - s)$ ccm. Bei Anwendung von 100 ccm Wasser entspricht 1 ccm verbrauchter $\frac{1}{10}$ N.-Kaliumpalmitatlösung 48 mg/Liter SO_4 .

β) Bariumchromatmethode. Die WILDENSTEINSche Chromatmethode, die bereits von KOMAROWSKI und BRUHNS⁹ empfohlen und modifiziert worden ist, ist von NACHTIGALL und RAEDER¹⁰ so abgeändert worden, daß sie außer für reines Trinkwasser auch für huminhaltiges Wasser und nicht zu sehr verunreinigtes Flußwasser zu gebrauchen ist.

Nach den Einheitsverfahren werden 100 ccm der nötigenfalls vorbehandelten Probe (Vorbereitung der Probe siehe S. 99) in einem Meßkolben

¹ Fa. F. Hellige u. Co., Freiburg i. Br.

² HOFFER: Über einen neuartigen Sulfatschnellbestimmer nach dem Verfahren der Trübungsmessung. *Wärme* 1931, 54, 803.

³ URBACH: Stufenphotometrische Trinkwasseranalyse. Wien: Emil Haim & Co. 1937.

⁴ BLACHER: Das Wasser in der Dampf- und Wärmetechnik. Leipzig: Otto Spamer 1925.

⁵ ZINK u. HOLLAND: Sulfatbestimmung mit Kaliumpalmitat. *Z. analyt. Chem.* 1927, 71, 386.

⁶ KANHÄUSER: Die Härtebestimmung in technischen Wässern. *Chem.-Ztg.* 1923, 47, 57.

⁷ BAHRDT: Volumetrische Bestimmung von Sulfaten. *Z. analyt. Chem.* 1927, 71, 109.

⁸ KEHREN u. STOMMEL: Über die volumetrische Bestimmung von Sulfaten im Wasser nach BAHRDT. *Chem.-Ztg.* 1927, 51, 913 u. 934; 1928, 52, 163.

⁹ WINKLER: Trink- und Brauchwasser. In LUNGE-BERL: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. Berlin: Julius Springer 1921. — KOMAROWSKI: *Chem.-Ztg.* 1907, 31, 498. — BRUHNS: *Zeitschr. analyt. Chem.* 1906, 45, 573.

¹⁰ NACHTIGALL u. RAEDER: Beitrag zur Frage der volumetrischen Sulfatbestimmung im Wasser nach der Bariumchromatmethode. *Arch. Hyg.* 1928, 100, 31.

von 200 ccm Inhalt mit 20 ccm Bariumchromatlösung (*R. Nr. 17*) und bei Anwesenheit von Nitrit mit 0,5 ccm 5%iger Natriumacidlösung versetzt. Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Stehenlassen, währenddessen man die Probe mehrfach umschwenkt, versetzt man mit 25%igem Ammoniak tropfenweise so lange, bis die gelblich-rote Farbe in grünlich-gelb umschlägt. Nach dem Auffüllen auf 200 ccm, Umschütteln und 5 Minuten langem Stehenlassen filtriert man durch ein feinporiges Papierfilter. Die ersten 20—30 ccm des Filtrates sind zu verwerfen und dann 100 ccm der absolut klaren Flüssigkeit aufzufangen.

Diese 100 ccm sind in einem ERLLENMEYER-Kolben mit 0,5 g Kaliumjodid und 10 ccm 25%iger Salzsäure zu versetzen. Nach 10 Minuten langem Stehen wird mit $\frac{1}{100}$ N.-Natriumthiosulfatlösung unter Anwendung von 1 ccm 1%iger Stärkelösung als Indicator bis zur Entfärbung titriert.

Die bei größeren Sulfatgehalten verbleibende helle grünliche Färbung der Flüssigkeit rührt von den entstandenen dreiwertigen Chromverbindungen her. Sie ist zu vernachlässigen.

Bei einem Verbrauch an Thiosulfatlösung von mehr als 40 ccm für 100 ccm des Filtrats, d. h. 50 ccm der ursprünglichen Lösung, ist eine neue Probe mit einer geringeren Wassermenge anzusetzen.

Bei Anwendung von 100 ccm Filtrat (= 50 ccm des Untersuchungswassers) entspricht 1 ccm $\frac{1}{100}$ N.-Natriumthiosulfatlösung 6,4 mg/Liter SO_4 .

Von dem Ergebnis sind 5,1 mg/Liter SO_4 abzuziehen.

γ) Benzidinmethode. HAASE¹ hat das RASCHIGSche Verfahren zur Bestimmung der Schwefelsäure mit Benzidin eingehend nachgeprüft. Nach ihm ist die Bestimmung unterhalb von 30 mg/Liter SO_3 nicht mehr ausführbar. RASCHIG² gibt dagegen eine Arbeitsweise zur Bestimmung in schwefelsäurearmen Wässern an, nach der noch bis 3 mg/Liter SO_3 bestimmt werden können.

Auch NYDEGGER³ gibt weitere Einzelheiten für diese Methode an.

KUISEL⁴ läßt Sulfationen als Benzidinsulfat fallen und titriert den auf einem Glasfiltertiegel gesammelten Niederschlag mit Kalilauge (Züricher Seewasser 10—17 mg/Liter SO_4).

δ) Elektrometrisches Verfahren. KOLTHOFF⁵ sowie JANDER und PFUND⁶ empfehlen für die Sulfatbestimmung eine konduktometrische Titration.

e) Gewichtsanalytisches Verfahren. 150—500 ccm der nötigenfalls vorbereiteten Probe (z. B. Lösung Y vgl. S. 93) werden mit 1 ccm 10%iger Salzsäure angesäuert und auf etwa 100 ccm eingedampft. Zur siedenden Flüssigkeit läßt man nach den Einheitsverfahren gleichfalls heiße 10%ige Bariumchloridlösung zutropfen, bis bei weiterem Zutropfen keine neue Fällung sichtbar wird. Nach Zugabe eines kleinen Überschusses läßt man $\frac{1}{2}$ Stunde bei kleiner Flamme weiter sieden und dann erst langsam erkalten. Den entstandenen Niederschlag filtriert man durch ein den Niederschlag quantitativ zurückhaltendes, aschefreies Papierfilter, wäscht mit heißem Wasser aus,

¹ HAASE: Über die Verwendbarkeit der Bestimmung der Schwefelsäure mit Hilfe von Benzidin in der Wasseranalyse. Chem.-Ztg. 1927, 51, 637. Untersuchungen über die Methode der Schwefelsäurebestimmung mit Hilfe von Benzidin. Zeitschr. angew. Chem. 1927, 40, 595. — Die Bestimmung der Schwefelsäure in natürlichen Wässern mit Hilfe der Benzidinbestimmung. Kleine Mitt. Landesanst. Wasser-, Boden- u. Luftthygiene 1928, 4, 134.

² RASCHIG: Über die Schwefelsäurebestimmung im Trinkwasser mittels Benzidin. Zeitschr. angew. Chem. 1927, 40, 864.

³ NYDEGGER: Schwefelsäurebestimmung mittels Benzidin. Chem.-Ztg. 1928, 52, 318.

⁴ KUISEL: Neue Methoden in der Wasseranalyse. Helvet. chim. Acta 1935, 18, Nr. 1, 178—200, Nr. 2, 332—343, Nr. 4, 896—907.

⁵ KOLTHOFF: Chem.-Ztg. 1924, 48, 171.

⁶ JANDER u. PFUND: Über eine elektrochemische Sulfatbestimmung. Gesundh.-Ing. 1930, 53, 289.

trocknet, verascht und wägt ihn. Durch Multiplikation des Gewichtes des Niederschlages mit 0,411 erhält man die in ihm enthaltene Menge an SO_4 , mit 0,343 an SO_3 und mit 0,127 an Sulfatschwefel (S).

Bei der Berechnung auf 1 Liter ist die angewendete Wassermenge zu berücksichtigen.

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

Beispiel: Sulfat (SO_4): 89 mg/Liter.

Umrechnungszahlen:

mg/Liter SO_4''	(Sulfation)	= mg/Liter $\text{SO}_3 \cdot 1,200$
mg/Liter SO_3	(Schwefelsäureanhydrid)	= mg/Liter $\text{SO}_4'' \cdot 0,834$
mg/Liter S	(Sulfatschwefel)	= mg/Liter $\text{SO}_4'' \cdot 0,334$
mg/Liter H_2S	(Schwefelwasserstoff)	= mg/Liter $\text{SO}_4'' \cdot 0,354$
mg/Liter H_2SO_4	(Schwefelsäure)	= mg/Liter $\text{SO}_4'' \cdot 1,021$
mg/Liter SO_2	(Schwefligsäureanhydrid)	= mg/Liter $\text{SO}_4'' \cdot 0,667$

Bei Millivalangabe entspricht 1 Millival SO_4 48 mg.

39. Sulfit.

Schweflige Säure kommt in freiem und gebundenem Zustand in einigen Abwässern, z. B. den von Sulfitzellstoffabriken¹ vor. Die Sulfitablauge enthält Schweflige Säure hauptsächlich in halbgebundener Form als Calciumbisulfit, dann in gebundener Form (Sulfit) oder in Verbindung mit organischen Stoffen. Ein kleinerer Teil (etwa 0,2—0,7%) liegt in freier Form vor. Weiter kommt Schweflige Säure in den Abgängen von Leuchtgasfabriken und ähnlichen Betrieben vor. Sie wird ferner bei der Wasserbehandlung gebraucht, um im Überschuß zugegebenes Chlor zu binden. Auch in der Kesselspeisewasseraufbereitung wird Schweflige Säure oder Sulfit benutzt, um den im Wasser befindlichen Sauerstoff abzubinden.

Der Nachweis und die Untersuchung von Sulfit und Schwefliger Säure ist bei der Lebensmittelkontrolle üblich².

Qualitativer Nachweis.

a) Mit Kaliumjodatstärkepapier³. Am unteren Ende eines Korkstopfens wird ein Spalt eingeschnitten und darin ein Streifen Kaliumjodatpapier befestigt. Man säuert das zu untersuchende Wasser in einem ERLÉNMEYER-Kölbchen mit verdünnter Phosphorsäure an und verschließt sofort mit dem präparierten Stopfen so, daß sich der unten mit destilliertem Wasser befeuchtete Streifen ungefähr 2 cm über der Flüssigkeit befindet. Zeigt sich innerhalb von 10 Minuten keine, wenn auch vorübergehende Bläuung des Streifens an der Grenze des feuchten Teiles, so setzt man das Kölbchen bei gelockertem Verschuß noch 10 Minuten auf das Wasserbad und beobachtet hier weiter. Blaufärbung zeigt Schweflige Säure an. Bei Gegenwart von viel Schwefliger Säure oder viel Sulfit verschwindet die Bläuung unter weiterer Reduktion des ausgeschiedenen Jod zu Jodwasserstoff.

b) Farbreaktion nach EEGRIWE⁴. Zu 50 ccm des zu untersuchenden Wassers gibt man 2—3 Tropfen einer 0,05%igen Lösung von Baumwollblau-R extra der

¹ KERP u. WÖHLER: Zur Kenntnis der gebundenen schwefligen Säuren. V. Abhandlung: Über Sulfitzellulose-Ablauge und furfurolschweflige Säure. Arb. kaiserl. Gesundh.-Amt 1909, 32, 120.

² Nachweis und Bestimmung siehe Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/2, S. 1253. Berlin: Julius Springer 1935.

³ Filterpapier wird mit einer Lösung von 0,1 g Kaliumjodat und 1 g löslicher Stärke in 100 ccm Wasser getränkt und dann getrocknet.

⁴ EEGRIWE: Reaktionen zum Nachweis des Nitrit-, Nitrat- und Sulfit-Ions. Zeitschr. analyt. Chem. 1926, 69, 382. — Chemisch-technische Übersicht der Chem.-Ztg. 1927, 51, 29.

I.G.-Farbenindustrie. Bei einem Gehalt von 3 mg/Liter SO_2 tritt nach meinen Versuchen eine Verfärbung des violetten Farbstoffes in Grau ein, bei 4 mg/Liter tritt eine Gelbfärbung auf, die bei größerem Gehalt intensiver wird.

Die Reaktion tritt nicht auf bei Thiosulfat und Thionat. Da Sulfid und Polysulfid ebenfalls Gelbfärbung hervorrufen, so entfernt man diese durch Fällung mit im Wasser aufgeschlemmtem Cadmiumcarbonat. Hydroxylionen, die ebenfalls entfärben, führt man durch Einleiten von Kohlensäure bis zur Entfärbung der mit einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzten rotgefärbten Lösung in Hydrocarbonat über.

c) **Farbreaktion nach BÖDEKE.** Gibt man zu einer neutralen Sulfitlösung verdünnte Natriumnitroprussidlösung, so erhält man eine schwache Rosafärbung, die bei Zusatz von reichlich Zinksulfat sehr deutlich rot wird. Sulfid und Polysulfid geben eine violette, Thiosulfat keine Färbung.

Quantitative Bestimmung.

a) **Direktes Verfahren.** Das direkte Verfahren ist nur anwendbar, wenn das Wasser keine oxydierbaren oder Halogene bindende Stoffe enthält, z. B. Nitrit, Sulfid, Ferroionen und größere Mengen organischer Stoffe (über 60 mg/Liter Kaliumpermanganatverbrauch).

Nach den Einheitsverfahren füllt man eine Glasstöpselflasche bekannten Inhaltes (etwa 250 bis 300 ccm) bis zum Überlaufen mit dem zu untersuchenden Wasser und setzt mit einer Pipette je nach dem zu erwartenden Sulfitgehalt 3—10 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung und 3 ccm 25%ige Phosphorsäure hinzu, verschließt die Flasche unter Vermeidung einer Luftblase und schüttelt um. Die unverbrauchte Jodlösung ist nach Umgießen in ein geeignetes Gefäß unter Zusatz von 1%iger Stärkelösung mit $\frac{1}{10}$ N.-Natriumthiosulfatlösung zu bestimmen.

Bei der Berechnung auf 1 Liter ist der Flascheninhalt abzüglich der zugesetzten Menge Jodlösung und Phosphorsäure zu berücksichtigen.

b ccm verbrauchte $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung $\cdot 3,2 \cdot 1000$
 Inhalt der Flasche — (a ccm Jodlösung + 3 ccm Phosphorsäure)
 = mg/Liter SO_2 .

b ccm verbrauchte $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung ergeben sich aus der Anzahl der ursprünglich zugesetzten Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung abzüglich der für die Rücktitration benötigten Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ N.-Thiosulfatlösung.

b) **Bestimmung durch Destillation.** α) Durch Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd. Durch die Destillation im Kohlensäurestrom ist eine Trennung von störenden organischen Stoffen zu erzielen. Die überdestillierte Schweflige Säure wird zu Schwefelsäure oxydiert. FROBOESE¹ fängt das Destillat unter Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd auf. Hierauf kann die gebildete Schwefelsäure als Bariumsulfat gewichtsanalytisch bestimmt werden. Zur Bestimmung der etwa vorhandenen freien und der durch Kochen abzuspaltenden

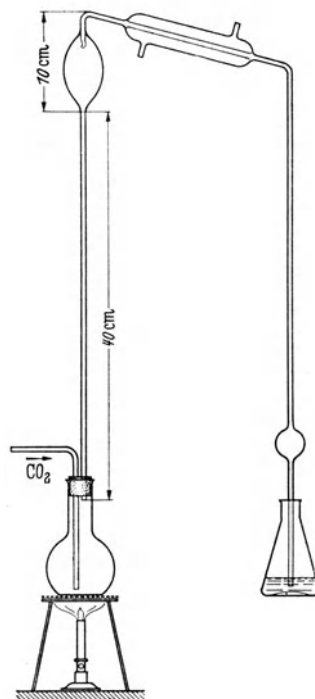


Abb. 5. Bestimmung des Sulfit durch Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd nach FROBOESE.

¹ FROBOESE: Über eine titrimetrische Methode zur Bestimmung der gesamten schwefligen Säure in organischen Substanzen nach dem Destillationsverfahren. Arbb. Reichsgesundh.-Amt 1921, 52, H. 4.

Schwefligen Säure destilliert man zunächst ohne Phosphorsäurezusatz. Nachdem die Phosphorsäure zugegeben und neue Bicarbonatlösung vorgelegt worden ist, destilliert man zur Bestimmung der fest gebundenen Schwefligen Säure weiter. FROBOESE¹ wendet die in Abb. 5 angegebene Apparatur an. Durch das lange Rohr zum KJELDAHL-Aufsatz und das lange Rohr zur Vorlage sollen die schwerer flüchtigen organischen Stoffe möglichst nicht in das Destillat gelangen.

Der 750 ccm fassende Destillationskolben wird mit 400—500 ccm Abwasser gefüllt und unter Durchleiten von Kohlensäure. Nach Zugabe von 50 ccm 25%iger Phosphorsäure werden in $\frac{1}{2}$ Stunde ungefähr 200 ccm überdestilliert. Die Vorlage wird mit 40—50 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Natriumbicarbonatlösung beschickt und das Destillat mit 30%iger Wasserstoffsuperoxydlösung etwa 3 Minuten lang gekocht. Nach dem Erkalten titriert man nach Zusatz von Methylorange mit $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure. Jeder Kubikzentimeter nicht mehr zurücktitrierbare $\frac{1}{10}$ N.-Natriumbicarbonatlösung entspricht 3,2 mg SO₂. In der austitrierten Flüssigkeit wird unter Zugabe von Bariumchloridlösung das Sulfat gewichtsanalytisch bestimmt (vgl. S. 101). Man verfährt wie unter β) angegeben.

β) Durch Oxydation mit Jod. JORDAN² destilliert zur Bestimmung der gesamten Schwefligen Säure im Kohlensäurestrom unter Ansäuerung mit Phosphorsäure in Jodlösung. Er will ferner wie FROBOESE¹ zunächst die freie und labil gebundene und dann die fest gebundene Schweflige Säure bestimmen.

Nach STUTZER³ zerlegt die Phosphorsäure sowohl das Sulfit als auch die Verbindungen der Schwefligen Säure mit Kohlenhydraten und der Ligninsulfonsäure. Nimmt man Essigsäure, so wird die an organische Stoffe gebundene Schweflige Säure viel weniger angegriffen.

Nach den Einheitsverfahren destilliert man je nach der zu erwartenden Sulfitmenge aus 300—500 ccm der Probe nach Zusatz von 20 ccm 25%iger Phosphorsäure und kurzem Durchleiten von Kohlensäure zur Verdrängung der im Kolben befindlichen Luft 200 ccm unter Anwendung eines Kühlers ab. Das untere Kühlerende muß hierbei in die vorgelegte Jod-Jodkaliumlösung eintauchen, von welcher stets ein Überschuß vorhanden sein muß. Nach Beendigung der Destillation wird die vorgelegte Jodlösung mit destilliertem Wasser auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und in einem Anteil durch Zugabe von 1 ccm Salzsäure und einem Überschuß an Bariumchloridlösung in der Siedehitze das entstandene Sulfat als Bariumsulfat gefällt und wie auf S. 101 angegeben weiterbehandelt.

Bei der Berechnung ist die Ausgangswassermenge und der zur Bestimmung des Sulfates verwendete Anteil Jodlösung zu berücksichtigen. 1 mg Bariumsulfat entspricht 0,274 mg SO₂.

Angabe der Ergebnisse. a) Für das direkte Verfahren: Es werden auf Zehntel Milligramm abgerundete Zahlen angegeben.

Beispiel: Sulfit (SO₂): 18,2 mg/Liter.

Bei Millivalangabe entspricht 1 Millival Schwefligsäureanhydrid (SO₂) 32,03 oder Sulfition (SO₃) 40,03 mg.

b) Für die Bestimmung durch Destillation. Es werden auf ganze Milligramm abgerundete Zahlen angegeben.

Beispiel: Sulfit (SO₂): 37 mg/Liter.

Umrechnungszahlen: 1 mg SO₃' entspricht 0,8 mg SO₂.

Die Angabe als SO₃ ohne nähere Kennzeichnung ist irreführend, da sie früher allgemein in der Wasseranalyse für Sulfat angewandt wurde.

¹ Siehe Fußnote 1, S. 103.

² JORDAN: Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1932, 8, 66.

³ STUTZER: Chem.-Ztg. 1910, 34, 1167.

40. Thiosulfat.

Abwässer von Lederfabriken, die nach dem Zweibad-Chromverfahren arbeiten, enthalten neben Chromsalzen Natriumthiosulfat. Man gibt zu der Abwasserprobe festes Kalkhydrat und filtriert nach langem kräftigem Umschütteln vom ausgeschiedenen Chromhydroxyd ab.

Qualitativer Nachweis¹. Die Farbreaktion nach EEGRIWE (vgl. S. 102) tritt bei Thiosulfaten nicht ein. Auch die BÖDEKESche Reaktion (vgl. S. 103) tritt nicht ein. Gibt man zu einer Thiosulfatlösung verdünnte Salzsäure, so scheidet sich unter Entwicklung von Schwefliger Säure Schwefel ab.

Quantitative Bestimmung. Sind keine anderen oxydierbaren oder Halogene bindenden Stoffe vorhanden, so säuert man die Wasserprobe oder das Filtrat von der Chromhydroxydabscheidung (s. oben) an und gibt überschüssige $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung hinzu. Nach dem Umschütteln wird mit $\frac{1}{10}$ N.-Natriumthiosulfatlösung zunächst auf schwache Gelbfärbung und dann nach Zusatz von 1%iger Stärkelösung auf Entfärbung titriert. 1 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung = 11,21 mg unterschweflige Säure = 15,81 mg Natriumthiosulfat bzw. 24,81 mg krystallisiertes Natriumthiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

Zur Bestimmung von Sulfit und Thiosulfat nebeneinander benutzt man die Schwerlöslichkeit des Strontiumsulfites. Man bestimmt zunächst Sulfit und Thiosulfat und dann, nach dem Abfiltrieren des schwerlöslichen Strontiumsulfites, das Thiosulfat.

BOSSHARD und GROB² sowie SANDER³ empfehlen zur Bestimmung von Sulfit neben Thiosulfat eine Quecksilberchloridmethode.

41. Rhodanverbindungen.

Rhodanverbindungen und Cyanverbindungen (vgl. nächstes Kapitel) kommen in den Abwässern von Gasanstalten, Kokereien, in den Waschwässern der Gichtgase von Hochofenwerken sowie in den Abwässern von Zuckerraffinerien, die Melasse noch auf Cyanverbindungen aufarbeiten, vor.

Qualitativer Nachweis. Die zu untersuchende Wasserprobe versetzt man mit einem Tropfen Salzsäure und dann mit einigen Tropfen 5%iger Eisenchloridlösung (es ist dies der umgekehrte übliche Eisennachweis).

Quantitative Bestimmung. Nach KORN⁴ versetzt man 200 ccm der Wasserprobe mit etwas konzentrierter Zinkchloridlösung und filtriert. 100 ccm Filtrat versetzt man in einem Colorimeterrohr mit 1 ccm Salzsäure und 1 ccm 5%iger Eisenchloridlösung. Ein zweites Colorimeterrohr füllt man mit 100 ccm Wasser, gibt die gleichen Mengen Salzsäure und Eisenchloridlösung hinzu und tropft aus einer in 100 ccm eingeteilten Pipette so lange $\frac{1}{100}$ N.-Kaliumrhodanidlösung hinzu, bis Farbgleichheit erzielt ist. 1 ccm $\frac{1}{100}$ N.-Kaliumrhodanidlösung entspricht 0,9717 mg Kaliumrhodanid.

42. Cyanverbindungen.

Cyanverbindungen kommen, wie bei Rhodanverbindungen bereits angegeben, in einigen Fabrikabwässern vor. Wenig schädlich sind die komplexen Salze der Eisencyanwasserstoffsäuren im Gegensatz zu den sehr schädlichen der Blausäure.

¹ Vgl. Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/2, S. 1255. Berlin: Julius Springer 1935.

² BOSSARD u. GROB: Chem.-Ztg. 1913, 37, 465.

³ SANDER: Chem.-Ztg. 1915, 39, 945.

⁴ KORN: Zeitschr. analyt. Chem. 1906, 45, 552. Siehe auch STRELL: Gesundh.-Ing. 1939, 62, 549.

Qualitativer Nachweis. Einen Teil der zu untersuchenden Wasserprobe säuert man mit Salzsäure an und gibt verdünnte Eisenchloridlösung zu. Rotfärbung zeigt Rhodanid (vgl. S. 105), Blaufärbung Ferrocyanid an. Zu einem anderen Teil gibt man verdünnte Salzsäure und verdünnte Ferrosulfatlösung. Blaufärbung = Ferricyanid.

Mit Hilfe von Wasserdampf destilliert man einige Kubikzentimeter ab und führt folgende Prüfungen aus:

Ein Teil des Destillates wird mit einigen Tropfen Schwefelammonium und einigen Tropfen Kalilauge eingedampft. Der Rückstand wird in sehr verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung filtriert und einige Tropfen Eisenchloridlösung zugesetzt. Empfindlichkeitsgrenze der Reaktion bei 0,1 mg/Liter Blausäure.

Einen anderen Teil des Destillates versetzt man mit einigen Tropfen Kaliumnitritlösung und Eisenchloridlösung und so viel verdünnter Schwefelsäure, daß die Färbung eben in hellgelb umschlägt. Nach Erhitzen zum Sieden gibt man Ammoniak in geringem Überschuß zu. Eine Violettfärbung, die bald in grün und gelb übergeht, zeigt Blausäure an. Empfindlichkeitsgrenze der Reaktion = 0,3 mg/Liter Blausäure.

Einige Tropfen des Destillates mit Wasser verdünnt, ergeben nach Zusatz von Silbernitratlösung einen weißen Niederschlag von Silbercyanid.

Quantitative Bestimmung. Wurde Blausäure nachgewiesen, so erfolgt nach RUBNER und v. BUCHKA¹ die Ermittlung des Gesamtcyans (giftiges und ungiftiges Cyan) durch Destillation der mit Schwefelsäure angesäuerten Probe in eine Vorlage von 10 ccm 0,5%iger Natronlauge. Das Destillat wird nach dem Verfahren von LIEBIG (das die Bestimmung des Cyans auch bei Gegenwart von Chlorid, Bromid und Jodid gestattet) titriert. 1 ccm verbrauchter $\frac{1}{10}$ N.-Silbernitratlösung entspricht 5,4 mg Cyanwasserstoff (HCN) oder 13,02 mg Kaliumcyanid (KCN). Zur Bestimmung des giftigen Cyans werden aus 500 ccm der Abwasserprobe nach Zusatz von 50 g Natriumbicarbonat in eine Vorlage mit einem Gemisch von 10 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Silbernitratlösung und 10 ccm verdünnter Salpetersäure so viel abdestilliert, bis das Destillat 100 ccm beträgt. Das sich in der Vorlage gebildete Silbercyanid wird abfiltriert und im Filtrat das nicht verbrauchte Silber mit $\frac{1}{10}$ N.-Kaliumrhodanidlösung nach VOLHARD¹ zurücktitriert. 1 ccm verbrauchte $\frac{1}{10}$ N.-Silbernitratlösung entspricht 2,7 mg Cyanwasserstoff (HCN) oder 6,51 mg Kaliumcyanid (KCN).

Wenn reichlich komplexe Cyanide vorhanden sind, so muß die Blausäure bei 60° C im Kohlensäurestrom abdestilliert werden (vgl. GRONOVER²).

43. Phosphat.

Im allgemeinen kommt Phosphor im Grundwasser nicht vor. Ebenso wie von einem Sauerstoff-, Stickstoff- und Schwefelhaushalt kann man von einem Phosphorhaushalt — einem Phosphorstoffwechsel — in den Gewässern sprechen, da der Phosphor ein Bestandteil der Nucleoproteide ist. Durch Oxydation faulender Eiweißstoffe aus der Pflanzen- und Tierwelt, aber auch durch künstliche Düngung in der Land- und Teichwirtschaft, kann Phosphat in das Wasser gelangen. Es wird aber auch Phosphat z. B. Trinatriumphosphat in der Wasserreinigungstechnik (für Kesselspeisewasser usw.) benutzt.

¹ RUBNER u. v. BUCHKA: Gutachten des Reichsgesundheitsrates über die Ableitung cyanhaltiger Abwässer der Zuckerraffinerie zu Dessau an der Elbe. Arbb. kaiserl. Gesundh.-Amt 1908, 28, 338. — S. auch STRELL: Cyanverbindungen im Wasser und Abwasser. Gesund.-Ing. 1939, 62, 546.

² GRONOVER: Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/2, S. 1289. Berlin: Julius Springer 1935.

Nach JORDAN¹ kommt eine Phosphatbestimmung in Frage bei den häuslichen Abwässern, die landwirtschaftlich ausgenutzt werden, oder die in einen Vorfluter direkt oder aus Kläranlagen gelangen. Sie ist ferner nötig bei manchen gewerblichen Abwässern, z. B. von Stärkefabriken, Hefefabriken, Flachs-röstereien usw., sowie bei Vorfluteruntersuchungen.

Die Phosphorsäure kann entweder anorganisch oder organisch gebunden sein, gelöst oder in Suspensoiden. Auf den organisch gebundenen Phosphor kann man nach OHLE² schließen aus dem Gesamtphosphorgehalt, der in der von Suspensoiden durch Filtration befreiten Probe³ ermittelt wurde, abzüglich des durch direkte Bestimmung gefundenen gelösten anorganischen Phosphates. Der in den Suspensoiden gebundene Phosphor wird aus der Differenz der Gesamtphosphorgehalte vor und nach der Filtration der Probe festgestellt⁴.

a) Gesamtphosphor.

a) **Durch Aufschluß mit Säure.** Nach URBACH⁵ versetzt man 100 ccm des zu untersuchenden Wassers mit 4—6 ccm gesättigter Natriumacetatlösung und verdünnter Essigsäure bis zur schwach sauren Reaktion. Dann fällt man mit einem kleinen Überschuß von Ammoniumoxalatlösung das Calcium, filtriert und wäscht mit warmem Wasser aus. Nachdem man das Filtrat mit dem Waschwasser auf 15 ccm eingedampft hat, versetzt man es in einem KJELDAHL-Kolben mit 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure, mit 2 ccm konzentrierter Salpetersäure sowie mit einem Quarzkörnchen und erhitzt vorsichtig so lange, bis an Stelle der braunen Dämpfe weiße Schwefelsäureanhydridnebel zu entweichen beginnen. Dann kocht man mit etwa 15 ccm destilliertem Wasser auf, filtriert durch ein gehärtetes Filter (Fa. Schleicher & Schüll, Nr. 575, 7 cm Durchmesser) in einen 100-ccm-Meßkolben und wäscht dann mit etwa 15 ccm Wasser aus, neutralisiert mit Natronlauge, füllt nach Abkühlung auf und bestimmt nach einer der unten angegebenen Methoden den Phosphatgehalt.

Nach OHLE² verbleibt beim Aufschluß mit Schwefel- und Salpetersäure trotz des Erhitzens ein Rest des Oxydationsreagenzes, das bei dem Molybdänverfahren auf den Farbstoff einwirkt.

OHLE gibt zu 10 ccm des zu untersuchenden Wassers in einen 50 ccm KJELDAHL-Kolben 0,4 ccm konzentrierte Schwefelsäure, schließt wie üblich innerhalb einer halben Stunde auf und erhitzt bis zum Auftreten der weißen Dämpfe. Nach dem Abkühlen wird tropfenweise Perhydrol (bei Wässern 4 Tropfen, bei Schlamm 8—10 Tropfen) zugegeben und zwischendurch schwach erwärmt, bis die Schmelze farblos wird. Man erhitzt stark, bis Schwefelsäuredämpfe entweichen, kühlt wiederum auf 40° ab, verdünnt mit 10 ccm destilliertem Wasser, dampft ein und erhitzt nochmals, bis weiße Dämpfe bemerkbar sind. Nach dem Abkühlen gibt man 10 ccm destilliertes Wasser und 2 Tropfen 0,05%ige p-Nitrophenollösung hinzu und titriert mit 2,5%igem Ammoniak bis zur schwachen Gelbfärbung (meist genügen 11 ccm). Darauf fügt man 2 ccm N.-Schwefelsäure zu, füllt auf 50 ccm auf und zentrifugiert. Je nach dem Phosphatgehalt nimmt man von der überstehenden klaren Flüssigkeit, füllt auf ein

¹ JORDAN: Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1932, 8, 79.

² OHLE: Zur Vervollkommnung der hydrochemischen Analyse. III. Die Phosphorbestimmung. Z. angew. Chem. 1938, 51, 906.

³ OHLE nimmt ein Cellafilter mit 0,75 μ Porenweite und läßt die ersten Anteile des Filtrates weglaufen.

⁴ Vgl. auch Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/2, S. 1257. Berlin: Julius Springer 1935.

⁵ URBACH: Stufenphotometrische Trinkwasseranalyse. Wien: Emil Haim 1937.

bestimmtes Quantum auf und führt das colorimetrische Molybdänverfahren nach OHLE¹ (s. S. 110) durch.

β) **Durch Veraschung.** Man dampft das (Ab-)Wasser zur Trockne ein, nimmt mit Salpetersäure auf, setzt 0,1 g Kaliumnitrat und 0,3 g wasserfreies Natriumcarbonat hinzu, dampft bis zur Trockne ein und erhitzt zur Rotglut, bis der Rückstand weiß geworden ist. Man nimmt mit verdünnter Salpetersäure auf, übersättigt mit Salzsäure, verdampft wieder bis zur Trockne und wiederholt dies noch einmal. Man löst dann in verdünnter Säure und bestimmt nach einem der unten angegebenen Verfahren.

Bei gewerblichen Abwässern, die viel Metallsalze oder Arsen enthalten, ist nach JORDAN² angebracht, die Metalle und das Arsen durch Ausfällen mit Schwefelwasserstoff zu entfernen.

b) Anorganisch gebundener Phosphor.

KLEINMANN³ empfiehlt bei Mengen über 33 mg PO₄ die gewichtsanalytische, bei Mengen bis zu 1,3 mg (besser 3,3) die maßanalytische, bei Mengen unter 1,3 mg (besser 3,3) die colorimetrische und bei Mengen unter 0,13 mg (besser 0,33) die nephelometrische Bestimmung.

Qualitativer Nachweis.

Nach den Einheitsverfahren geben Phosphationen mit schwefelsaurer Molybdänsäurelösung und Zinnfolie in Gegenwart von Natriumchlorid eine Blaufärbung.

Zum Nachweis der Phosphationen versetzt man das Wasser im Reagensglas mit einer Messerspitze voll Kochsalz und einigen Tropfen Sulfat-Molybdänsäure (1 Tl. konzentrierte Schwefelsäure und 1 Tl. 10%ige wäßrige Ammoniummolybdatlösung) sowie etwas Zinnfolie.

Bei kieselsäurehaltigem Wasser, sehr phosphatarmen Wässern und bei Anwesenheit organischer Stoffe empfiehlt es sich, 100 ccm mit etwas Salpetersäure einzudampfen und den Rückstand mehrmals mit Salpetersäure abzuräumen. Schließlich wird der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und obige Reaktion durchgeführt, die zum Teil infolge des Säureaufschlusses auch den organisch gebundenen Phosphor anzeigt.

Quantitative Bestimmung.

a) **Optische Verfahren.** URBACH⁴ setzt dem zu untersuchenden Wasser Bisulfitlösung, Molybdänsäure, Hydrochinonlösung und nach einigem Stehen Carbonatsulfitmischung (Natriumsulfit und Soda) zu, photometriert und liest das Ergebnis aus Tabellen ab. Hydrochinon wird aber durch Kieselsäure und andere Salze beeinflusst.

SERGER⁵, MEDINGER⁶ und KLEINMANN⁷ empfehlen die nephelometrische Bestimmung mit Strychninmolybdänreagens:

In einem ERLÉNMEYER-Kolben von 500 ccm versetzt man eine filtrierte Lösung von 40 g Ammoniummolybdat in 100 ccm destilliertem Wasser unter Umschütteln nach und nach mit 80 ccm einer gesättigten, wäßrigen Lösung von Strychninnitrat (etwa 1%), bis die anfangs entstehende Trübung nach dem Umschütteln nicht mehr vollständig verschwindet. Diese Lösung gießt man dann unter Umschütteln zu einer gleichen Raummenge (180 ccm)

¹ Siehe Fußnote 2, S. 107.

² Siehe Fußnote 1, S. 107.

³ KLEINMANN: Biochem. Zeitschr. 1919, **99**, 19, 45, 95, 115 u. 1501. — Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/2, S. 1257. Berlin: Julius Springer 1935.

⁴ Siehe Fußnote 5, S. 107. ⁵ SERGER: Chem.-Ztg. 1915, **39**, 630.

⁶ MEDINGER: Chem.-Ztg. 1915, **39**, 781.

⁷ KLEINMANN: Biochem. Zeitschr. 1919, **99**, 150.

starker Salpetersäure (Dichte 1,4). Man läßt über Nacht stehen und füllt auf Tropfflaschen.

In ein sauberes Reagensglas gibt man 20 Tropfen dieses Reagenzes und dann schnell 10 ccm des zu prüfenden Wassers, schüttelt rasch einmal um und beobachtet die eintretende Trübung.

Es empfiehlt sich, die gleichen Reaktionen mit Lösungen von bekanntem Gehalt (*R. Nr. 77*) zum Vergleiche auszuführen.

Die Grenze der Empfindlichkeit liegt bei einem Gehalt des Wassers an Phosphorsäure von 0,13 mg PO_4 im Liter. Die Beobachtungszeit soll im allgemeinen nicht über 30 Sekunden hinausgehen, innerhalb dieser Zeit sind die entstehenden Trübungen allein auf die Anwesenheit von Phosphorsäure zurückzuführen. Bei sehr harten Wässern soll man auf jeden Kubikzentimeter Wasser 3 Tropfen Reagens verwenden. Nach KLEINMANN¹ empfiehlt es sich, Acetat, Carbonat und Nitrit vorher zu entfernen.

b) Colorimetrische Verfahren. α) Verfahren nach SCHROEDER. Nach SCHROEDER und HAUPT² füllt man 50 ccm des klaren farblosen Wassers in einen 100-ccm-Zylinder. Enthält die Probe mehr als 50 mg/Liter PO_4 , so nimmt man weniger und multipliziert entsprechend. Nach Zugabe eines Tropfens Phenolphthalein gibt man $\frac{1}{10}$ N.-Schwefelsäure hinzu, bis die Lösung farblos wird. Enthält die Probe Kieselsäure, so wird ein weiterer Kubikzentimeter zugegeben und auf 70 ccm aufgefüllt. In anderen Zylindern stellt man sich eine Skala mit steigenden Mengen Phosphatvergleichslösung (*R. Nr. 77*) her und füllt jedesmal auf 70 ccm auf. War das Untersuchungswasser braun gefärbt, so nimmt man entweder ähnlich gefärbtes Wasser, das kein Phosphat enthält, oder Caramellösung. Man gibt dann zu sämtlichen Zylindern 10 ccm Molybdatlösung (*R. Nr. 11*), schüttelt um, fügt in alle Gläser 4 ccm Aminonaphtholsulfosäure (*R. Nr. 7*) hinzu und vergleicht nach 5 Minuten die eingetretenen Färbungen. Die untere Grenze der Empfindlichkeit des Verfahrens liegt bei 0,8 mg/Liter PO_4 .

Die hervorgerufene Farbe ist lange Zeit haltbar und ist direkt proportional der Phosphorkonzentration.

Durch Chlorid, Nitrat, Sulfat, Silicat oder Eisen, wie sie z. B. gewöhnlich im Kesselwasser gefunden werden, wird das Verfahren nicht beeinflusst.

β) Verfahren nach SPLITTGERBER-MOHR³. Nach den Einheitsverfahren werden 10 ccm nach Zugabe von 0,3 g Natriumchlorid mit 0,1 ccm Sulfatmolybdänsäure (*R. Nr. 12*) und einem Streifen Zinnfolie (von 0,01 bis 0,02 mm Dicke, 50 mm Länge und 2 mm Breite) versetzt. Nach 10 Minuten langem Stehen entfernt man den Zinnstreifen und füllt mit 3%iger Natriumchloridlösung auf 100 ccm auf. In gleicher Weise stellt man sich eine Reihe von Vergleichsfarben her. Bei Benutzung von HEHNER-Zylindern erspart man das Ansetzen zahlreicher Vergleichslösungen.

Entspricht die auftretende blaue Farbe mehr als 5 mg/Liter PO_4 , so ist der Versuch mit einer entsprechend geringeren Wassermenge zu wiederholen. Die Vergleichslösungen sind jeweils frisch herzustellen.

Man kann auch Colorimeter mit Standardlösungen⁴ oder mit entsprechend gefärbten Gläsern⁵ verwenden.

RICHTER⁶ hat bei der eingehenden Nachprüfung des Verfahrens gefunden, daß die Anzeige der Werte zwischen 4 und 5 mg/Liter PO_4 ebenso ungenau ist wie die zwischen 5 und 6 mg/Liter PO_4 , da die Farbtiefen für 4, 5 und 6 mg/Liter sehr dicht aufeinanderfolgen. Es ist daher ratsam, bei Anwendung eines Phosphatcolorimeters die Verdünnung der Wasserprobe zu steigern, daß

¹ Siehe Fußnote 3, S. 108.

² SCHROEDER u. HAUPT: Kritische Bemerkungen zur Phosphorsäurebestimmung in Kesselwässern. *Vom Wasser* 1932, 6, 217.

³ Vgl. Kesselbetrieb, 2. Aufl. Anhang 2, S. 226.

⁴ Nach MANTHEY-HORN: Fa. Bergmann u. Altmann, Berlin NW, Luisenstr.

⁵ Ostwald Energie G. m. b. H., Großbothen i. Sa.

⁶ RICHTER: Versuche zur Zerstörung organischer Stoffe, die bei der colorimetrischen Phosphatbestimmung störend wirken. *Vom Wasser* 1937, 12, 311.

Meßwerte unter 4 mg/Liter PO_4 erhalten werden. Organische Stoffe, z. B. Huminstoffe, hindern an sich die Reaktion nicht, wohl aber Oxydationsmittel, die die Molybdänreduktion unterbinden oder hemmen. Es dürfen daher zur Entfärbung der Wasserprobe keine Oxydationsmittel benutzt werden.

γ) Verfahren nach OHLE. Nach OHLE¹ ist etwa vorhandenes Arsen, namentlich wenn ein Aufschluß vorgenommen wurde (Gesamtposphorsäure), als Arsenat vorhanden, das ebenso wie Phosphat mit Molybdän reagiert. Entsprechend einem Vorschlag von KALLE² wird das Arsenat bei Zimmertemperatur innerhalb einer halben Stunde durch 4%ige Thioharnstofflösung zu Arsenit reduziert, das dann nicht mehr stört. Störend wirken nach OHLE¹ ferner Eisensalze und organische Substanzen. Zum Teil sind auch gelöste Manganosalze zu berücksichtigen. Die Wirkung der Eisensalze wird durch Kaliumcyanid aufgehoben. Bei Gegenwart von Humusstoffen und anderen organischen Substanzen gleicht man die etwa eintretende Reduktion durch eine Parallelbestimmung ohne Zugabe von Stannochlorid aus.

Zu 10 ccm Untersuchungswasser gibt man 0,1 ccm Sulfatmolybdänlösung (R. Nr. 12). Bei einem Eisengehalt von mehr als 0,05 mg/Liter Fe ist vorher 0,2 ccm 0,01%ige Kaliumcyanidlösung zuzugeben. Ist außerdem Arsen enthalten, so wartet man nach Zusatz von mindestens 0,2 ccm 4%iger Thioharnstofflösung eine halbe Stunde. Nach Hinzufügung von 0,012 ccm Stannochloridlösung (R. Nr. 87) wartet man etwa 10 Minuten und vergleicht dann direkt oder nach Auffüllung auf ein bestimmtes Quantum mit ebenso behandelten verdünnten Phosphorstandardlösungen (R. Nr. 77). Ist der ungefähre Phosphatgehalt so bestimmt, gibt man zum Vergleich zu 10 ccm des Untersuchungswassers die nötige Menge Phosphorstandardlösung (R. Nr. 77), Kaliumcyanidlösung und Sulfatmolybdänlösung (R. Nr. 12) und vergleicht nach entsprechender Verdünnung nochmals.

c) Maßanalytisches und gewichtsanalytisches Verfahren. Bei Anwesenheit trübender und färbender Stoffe ist das colorimetrische Verfahren nicht anwendbar.

α) Maßanalytisches Verfahren.

Störend wirken Kieselsäure, Chlorid und organische Stoffe. Wenn man nicht vorzieht, den Gesamtposphorgehalt nach Aufschluß mit Säure oder in der Asche zu bestimmen, so kann man die Probe auf dem Wasserbade mehrmals unter jedesmaligem Zusatz von 5 ccm Salpetersäure ($D = 1,4$) eindampfen.

Die Einheitsverfahren wenden das Eindampfen mit Säure an, nehmen mit sehr verdünnter Säure auf, fällen mit Ammoniummolybdat, waschen aus, lösen in $\frac{1}{1}$ oder $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge auf und titrieren mit Salzsäure zurück. NEUMANN³ dagegen kocht nach Auflösung in Natronlauge zur Vertreibung des Ammoniaks auf und titriert dann zurück.

Die Genauigkeit der Bestimmung hängt meines Erachtens von der Einhaltung der Bedingungen der Ausfällung zur Erzielung eines möglichst einheitlich zusammengesetzten Ammoniumphosphormolybdates ab.

SCHROEDER⁴ verspricht sich nicht viel von der maßanalytischen Bestimmung. HAUPT⁴ hat nach Sammlung genügender Erfahrungen bei peinlichst säurefrei gewaschenen Niederschlag gute Ergebnisse erzielt, hält aber trotzdem das Verfahren ebenso wie SCHROEDER⁴ ungeeignet für Massenuntersuchungen und Ueübte.

¹ Siehe Fußnote 2, S. 107.

² KALLE: Die Bestimmung des Gesamtposphorgehaltes usw. Ann. hydrogr. 1935, 195.

³ NEUMANN: Zeitschr. analyt. Chem. 1903, 42, 792.

⁴ Siehe Fußnote 2, S. 109.

β) Gewichtsanalytisches Verfahren¹. 1—2 Liter oder mehr der Abwasserprobe werden unter Zusatz von konzentrierter Salpetersäure aufgenommen und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird 1—2mal mit Salpetersäure aufgenommen und wieder eingedampft, bis alles Chlorid entfernt ist. Der Rückstand wird mit etwas Salpetersäure enthaltendem destillierten Wasser aufgenommen. Dann gibt man 10 ccm der Ammoniummolybdatlösung (*R. Nr. 13*) hinzu und läßt 24 Stunden lang bei mäßiger Wärme stehen. Nach dieser Zeit wird der gelbe Niederschlag abfiltriert und mit Ammoniumnitratlösung (*R. Nr. 14*) ausgewaschen. Der ausgewaschene Niederschlag wird mit Ammoniak auf dem Filter gelöst, das Filter wird gut mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen.

Das klare Filtrat erhitzt man nach B. SCHMITZ mit einem Überschuß von saurer Magnesiummischung² zum Sieden und setzt nach Zugabe eines Tropfens Phenolphthaleinlösung möglichst schnell unter Umrühren aus einer Pipette verdünnt 2,5%iges Ammoniak zu bis zur schwachen Rotfärbung. Nach Erkalten fügt man $\frac{1}{5}$ des Flüssigkeitsvolumens konzentriertes Ammoniak hinzu und kann dann schon nach $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde durch einen Platin-GOOCH-Tiegel oder auch durch ein aschefreies Filter filtrieren. Der Niederschlag wird mit 2,5%igem Ammoniak ausgewaschen, zunächst bei kleiner Flamme und dann bei heller Rotglut geglüht und gewogen.

1 mg $Mg_2P_2O_7$ entspricht 0,6379 mg P_2O_5 , 0,8806 mg H_3PO_4 oder 0,8535 mg PO_4 .

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

Beispiel: Phosphat (PO_4): 37 mg/Liter.

Bei Millivalangabe entspricht 1 Millival PO_4 -Ion 31,67 mg.

Umrechnungszahlen:

mg/Liter HPO_4'	(Hydrophosphation)	= mg/Liter P_2O_5 · 1,352
mg/Liter PO_4''	(Phosphation)	= mg/Liter P_2O_5 · 1,338
mg/Liter P_2O_5	(Phosphorsäureanhydrid)	= mg/Liter PO_4'' · 0,7475
mg/Liter P_2O_5	(Phosphorsäureanhydrid)	= mg/Liter HPO_4' · 0,4396.

44. Arsenverbindungen.

Nach LOCKEMANN³ ist in den meisten Wässern eine geringe Arsenmenge enthalten, je nach der geologischen Beschaffenheit des Bodens. Oft enthält der Boden in 1 kg Trockengewicht bis zu 10 mg Arsen. Auf die etwaige Anwendung von Kunstdünger, sowie besonders auf arsenhaltige Schädlingsbekämpfungsmittel, ist Rücksicht zu nehmen. Der Grund von Gewässern ist in einzelnen Fällen durch Auslaugung fast ganz arsenfrei. Andererseits wird das im Wasser gelöste Arsen teils durch Adsorption an freischwebende Sinkstoffe nach und nach auf dem Boden niedergeschlagen, teils von gewissen Wasserpflanzen und -tieren aufgenommen, gespeichert und bei deren Absterben mit ihnen in Schlick und Schlamm übergeführt. In Industriegegenden und in unmittelbarer Nähe von größeren Fabriken steigt der Arsengehalt des Schlammes.

Arsen enthalten die Abwässer von Zellstoffabriken, Gerbereien, Färbereien, Teerfarbenfabriken, Schwefelsäurefabriken, Hüttenwerken u. a.

¹ Vgl. NOLTE u. SIERP: Entwurf der Vorschläge für Deutsche Einheitsverfahren für Wasseruntersuchung, 1934.

² 55 g Magnesiumchlorid und 70 g Ammoniumchlorid in 350 ccm 10%igem Ammoniak und 750 ccm dest. Wasser gelöst. Nach mehrtägigem Stehen wird die Lösung filtriert.

³ LOCKEMANN: a) Über das Vorkommen von Arsen in der Natur. *Zeitschr. angew. Chem.* 1928, 41, 658. — b) Über den Nachweis kleiner Arsenmengen in Harn, Blut und anderen organischen Substanzen. *Biochem. Zeitschr.* 1911, 35, 478. — c) Aschenanalyse. In ABDERHALDEN: *Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden*, Abt. I, Teil III. Berlin: Urban & Schwarzenberg 1928. — d) Vgl. auch *Z. angew. Chem.* 1905, 18, 426.

Vorbehandlung.

Bei Arsenbestimmungen im Wasser liegt das Arsen meist 5wertig vor, da das Wasser und der beim Eindampfen erhaltene Rückstand mit rauchender Salpetersäure behandelt werden. Zweckmäßig reduziert man das 5wertige Arsen mit Hydrazinsulfat.

1—2 Liter Wasser werden in einem KJELDAHL-Kolben mit 5 ccm einer Mischung von 1 Tl. Schwefelsäure und 9 Tln. rauchender Salpetersäure eingedampft. Der Rückstand wird mit Schwefel-Salpetersäure bis zur Farblosigkeit behandelt. Zur Vertreibung der Stickoxyde wird die verbleibende Säure mit 50 ccm Wasser 2—3mal aufgekocht. Dann setzt man 0,3 g Hydrazinsulfat zu und erhält die Säure 15 Minuten lang im Sieden. Nach dem Erkalten gibt man so viel Wasser hinzu, daß eine 20%ige Säure vorliegt.

Qualitativer Nachweis nach GUTZET.

Da nach LOCKEMANN¹ und VON BÜLOW² Carbonat, Nitrat, Nitrit und Sulfid die Entwicklung von Arsenwasserstoff stören, müssen sie durch Behandlung mit Schwefelsäure entfernt werden.

Den bei der Vorbehandlung erhaltenen Rückstand aus 20%iger Schwefelsäure gibt man in einen Glaskolben, auf den ein unten schräg abgeschnittenes ALLIHNsches Rohr mit passendem Korkstopfen aufgesetzt ist. Auf die obere Öffnung wird ein Papierfilter gefaltet, das mit 6—8 Tropfen 66%iger Silbernitratlösung getränkt wurde. In den Kolben bringt man einige Stücke verkupferten Zinks³. Bei Gegenwart von Arsen wird die mit Silbernitrat getränkte Papierstelle mehr oder weniger in spätestens 45 Minuten citronengelb gefärbt.

Quantitative Bestimmung.

Großer Wert ist auf die Reinheit (Arsenfreiheit) der Reagenzien zu legen.

a) **Colorimetrische Verfahren.** α) Nach GUTZET. Die bei dem qualitativen Nachweis ermittelte Gelbfärbung kann durch Vergleich mit Färbungen der mit Arsenstandardlösungen (*R. Nr. 16a*) von bekanntem Gehalt, die unter den gleichen Bedingungen gewonnen wurden, zur Bestimmung des Arsengehaltes dienen. Brauchbar sind die Färbungen von 5—10 γ (1 γ = $\frac{1}{1000}$ mg). Bei schwächerer oder stärkerer Färbung ist entsprechend mehr oder weniger des arsenhaltigen Vorbehandlungsrückstandes zu nehmen.

β) Nach BECK und MERRES⁴ in der Modifikation von SCHRÖDER und LÜHR⁵. Apparatur: Als Entwicklungsgefäß dient ein 200 ccm fassendes Pulverglas. Das kurze Rohr (vgl. Abb. 6) enthält ein zusammengeknäueltes, mit 5%iger Bleiacetatlösung getränktes Filterpapier, das längere Rohr einen Wattebausch, der mit einer 1%igen Bleiacetatlösung getränkt und getrocknet ist. Das längere ALLIHNsche Rohr ist zu einer Capillare ausgezogen und mündet in ein Filterpapierröhrchen, das mit einem 15 cm langen und 2 cm breiten, mit Quecksilberbromid getränkten und an der Luft getrockneten Filterpapierstreifen (der Fa. Schleicher & Schüll, Nr. 606, extra hart) beschiekt ist. Der Streifen wird mit Hilfe eines dünnen Drahtes in ein Glasrohr von 15 cm Länge

¹ Siehe Fußnote 3, S. 111.

² VON BÜLOW: *Z. analyt. Chem.* 1933, **94**, 322.

³ Zinkstücke werden mit $\frac{1}{2}$ % Kupfersulfatlösung bis zur Schwärzung geschüttelt und abgespült.

⁴ BECK u. MERRES: Über die Bestimmung kleiner Arsenmengen mit besonderer Berücksichtigung des Verfahrens von SMITH. *Arbb. kaiserl. Gesundh.-Amt* 1914, **50**, 38.

⁵ SCHRÖDER u. LÜHR: Über die colorimetrischen und gewichtsanalytischen Verfahren zur Bestimmung von Arsen, besonders in Wasser und Schlamm. *Z.* 1933, **65**, 168.

und 5 mm Weite eingeführt. Vor Beginn der Wasserstoffentwicklung wird dieses Rohr über die Capillare gestülpt, die etwa 1 cm in das Papierröhrchen hineinragt.

Ausführung. Das Pulverglas wird mit der bei der Vorbehandlung gewonnenen Säure, die durch Zusatz von Wasser und Schwefelsäure auf 160 ccm 20%iger Säure gebracht wurde, gefüllt, 20 g Zink in Stangen und ein Stückchen Platinblech zugegeben und in Eiswasser gestellt. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung bzw. nach dem Auflösen des Zinks (nach etwa 2 Stunden) werden die Quecksilberbromidpapierröhrchen auseinandergerollt. An der Farbintensität einer Vergleichsskala kann die Arsenmenge ermittelt werden. Die Skala besteht aus Färbungen, die unter den gleichen Versuchsbedingungen (Chemikalienmengen, Temperatur usw.) mit Arsenstandardlösungen (*R. Nr. 16a*) erzielt wurden. Nach der Menge des enthaltenen Arsenwasserstoffs zeigen die Farbstreifen Längen von: bei $2 \gamma \text{As}_2\text{O}_3$ 0,5 cm und bei $160 \gamma \text{As}_2\text{O}_3$ von 12 cm. Die Länge der Farbstreifen kann daher neben der Farbintensität zur quantitativen Bestimmung herangezogen werden.

STOUFF und HAASE¹ haben ihre Arsenbestimmungen nach diesem Verfahren durchgeführt.

γ) Nach MARSH². Mit der nach der Vorbehandlung gewonnenen arsenhaltigen Säure kann der Arsengehalt auch nach dem Verfahren von MARSH² bestimmt werden.

b) Gewichts- und maßanalytische Verfahren. α) Das Arsen wird in Arsentrichlorid³ übergeführt, dieses überdestilliert und als Magnesiumpyroarsenat gewogen.

β) Siehe S. 200.

45. Kieselsäure und Silicat.

Die Kieselsäure gelangt hauptsächlich durch die Verwitterung der Gesteine in das Wasser. Der Gehalt schwankt zwischen wenigen Milligrammen bis zu etwa 40 mg/Liter. Die wäßrige Lösung von Silicaten ist im hohen Grade hydrolytisch dissoziiert, z. B. $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{NaOH} + \text{H}_2\text{SiO}_3$. Die Kieselsäure ist zum Teil in kolloider Form im Wasser enthalten. Bei weichen Wässern kann der Kieselsäuregehalt gegenüber den Härtebildnern hoch sein.

STEPHAN⁴ will in kieselsäurehaltigen Rohwässern und kieselsäurehaltigen gereinigten alkalischen Wässern Kalk-, Magnesia-, Aluminium- und Eisensilicat in kolloider Form gefunden haben. Bestimmt man nach STEPHAN den Kieselsäuregehalt vor und nach dem Kochen des angesäuerten Wassers, so wird man nach dem Kochen höhere Werte finden.

Qualitativer Nachweis.

Gelöste Kieselsäure oder Silicat geben in salzsaurer Lösung mit Ammoniummolybdat eine beständige Gelbfärbung.

¹ STOUFF u. HAASE: Über Vorkommen und Entfernung von Arsen in Trinkwässern. Vom Wasser 1937, 12, 111.

² MARSH: Vgl. Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/2, S. 1392. 1935.

³ SCHNIDER, FYFE, BECKURTS: Arch. Pharm. 1884, 222, 653.

⁴ STEPHAN: Das Verhalten der im Wasser gelösten Kieselsäure im Dampfkessel. Vom Wasser 1928, 2, 127.

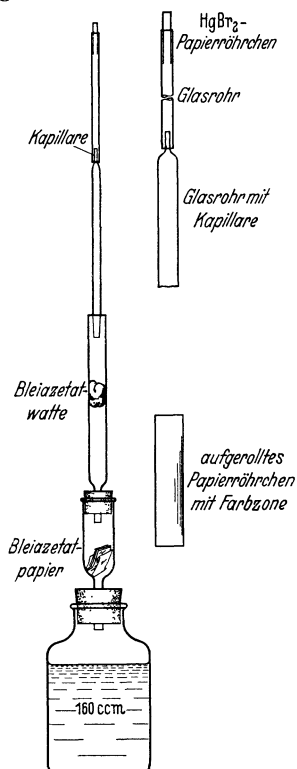


Abb. 6. Bestimmung des Arsens nach Beck und Merres in der Modifikation von Schröder und Lühr.

Nach den Einheitsverfahren säuert man das Wasser zum Nachweis mit 10%iger Salzsäure an und fügt eine Messerspitze voll gepulvertes Ammoniummolybdat zu. Beim Umschwenken entsteht in Gegenwart von Kieselsäure oder Silicaten eine Gelbfärbung.

Quantitative Bestimmung.

a) **Colorimetrisches Verfahren.** Auf Zusatz von Ammoniummolybdat zur angesäuerten Kieselsäurelösung eintretende Gelbfärbung wird mit einer Kaliumchromatlösung (*R. Nr. 53a*) oder mit einer Pikrinsäurelösung (*R. Nr. 53b*) verglichen. Die Pikrinsäurelösung stimmt meist etwas besser mit der Farbe des Kieselsäurekomplexes überein.

In ein Colorimeterrohr werden 100 ccm, in ein anderes 105 ccm klares, nötigenfalls filtriertes, zu untersuchendes Wasser gegeben. Zu der Probe von 100 ccm werden 4 ccm 25%ige Ammoniummolybdatlösung und 1 ccm 25%ige Salzsäure hinzugefügt. In die Wasserprobe von 105 ccm wird nun so viel Pikrinsäurelösung (*R. Nr. 53b*) geträufelt, bis die Farbe der Flüssigkeiten dieselbe ist. Verbrauchte Kubikzentimeter $\times 10 = \text{mg/Liter SiO}_2$ oder $\times 13 = \text{mg/Liter H}_2\text{SiO}_3$.

AMMER¹ hat auf Grund einer Arbeit von URBACH² ein Untersuchungsverfahren herausgebracht, das bei Anwesenheit von Phosphat bei der Kessel Speisewasserprüfung aber auch in sonstigen Fällen anzuwenden ist. Trübe Wässer sind durch doppelte Faltenfilter zu filtrieren. Bei gefärbten Wässern gibt man zu 200 ccm bis zu 2 g (meist reichen 1—2 Messerspitzen voll) Entfärbungskohle (*carbo animalis siccum*, Merck, Darmstadt) zu und filtriert nach dem Umschütteln.

Von der klaren, auf 20° C abgekühlten Probe gibt man 100 ccm in ein Colorimeterrohr, fügt 1 g Ammoniummolybdat hinzu und schüttelt bis zur Auflösung. Alsdann setzt man 3 ccm Salzsäure (1:3) zu und läßt nach dem Umschütteln 5 Minuten lang stehen. Führt man dann 10 ccm 10%iger Oxalsäurelösung zu, so wird der weniger beständige Phosphorsäurekomplex zerstört. Nach dem Umschütteln läßt man 3 Minuten stehen und colorimetriert. — Die Vergleichslösung stellt man sich her, indem man 100 ccm des zu untersuchenden Wassers in ein Colorimeterrohr gibt und mit destilliertem Wasser bis zur gleichen Schichthöhe auffüllt. Man gibt dann so viel Kaliumchromat- oder Pikrinsäurelösung bis zur Farbgleichheit zu.

Sind im Wasser mehr als 250 mg/Liter PO₄ oder mehr als 20 mg/Liter SiO₂ enthalten, so nimmt man nur 50 ccm oder 25 ccm des zu untersuchenden Wassers und füllt mit destilliertem Wasser auf 100 ccm auf. Die gefundenen Werte sind dann zu multiplizieren.

STROHECKER, VAUBEL und BREITWIESER³ benutzen die Bildung des gelben Molybdänsäurekomplexes in schwefelsaurer Lösung und messen die Farbtiefe im Stufenphotometer. URBACH⁴ gibt Molybdänsäurelösung, Hydrochinonlösung, eine Mischung von Natriumsulfit und Sodalösung sowie Oxalsäurelösung hinzu und photometriert dann im Stufenphotometer.

b) **Gewichtsanalytische Bestimmung.** Die Bestimmung erfolgt durch Unlöslichmachung der Kieselsäure nach Angaben von TREADWELL und Wägung des Niederschlages.

¹ AMMER: Ein einfaches Verfahren zur Schnellbestimmung der Kieselsäure im Kessel Speisewasser bei Anwesenheit von Phosphat. *Vom Wasser* 1934, 8, II, 134.

² URBACH: Quantitative Bestimmung der Kieselsäure sowie der Kieselsäure und der Phosphorsäure nebeneinander. *Mikrochemie* 1934, 14, 189.

³ STROHECKER, VAUBEL u. BREITWIESER: Die stufenphotometrische Bestimmung der Kieselsäure und ihre Anwendung. *Zeitschr. analyt. Chem.* 1935, 103, 1.

⁴ URBACH: Stufenphotometrische Trinkwasseranalyse. Wien: Emil Haim 1937.

Kieselsäure, Aluminium-, Eisen-, Calcium- und Magnesiumion können in einem Arbeitsgang bestimmt werden. Zuerst wird die Kieselsäure ausgeschieden.

Man dampft 500—1000 ccm Wasser unter Zusatz von Salzsäure zur Trockne ein, befeuchtet den Rückstand mit verdünnter Salzsäure (enthält ein Wasser Zinnverbindungen, so ist mit Salpetersäure einzudampfen und aufzunehmen), dampft nochmals zur Trockne ein und befeuchtet eventuell wieder mit verdünnter Salzsäure und dampft abermals ein. Dann löst man den Rückstand in 10 ccm heißer 10%iger Salzsäure, filtriert und wäscht mit destilliertem Wasser nach, bis die Chloridreaktion (vgl. S. 89) verschwindet, wobei das Filtrat 50 ccm nicht wesentlich überschreiten soll. Das nasse Filter wird in einem gewogenen Platintiegel zunächst bei kleiner Flamme und dann auf dem Gebläse verascht und die Asche nach dem Erkalten (im Exsiccator) möglichst schnell gewogen. Den Glührückstand versetzt man dann mit etwa 2 ccm Wasser, 1 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und etwa 3—5 ccm reiner Flußsäure, verdampft soweit als möglich im Wasserbad, verjagt den Überschuß an Schwefelsäure durch sorgfältiges Glühen über freier Flamme und wägt nochmals nach dem Erkalten. Die Differenz ist SiO_2 . Meist bleibt ein sehr kleiner Rückstand von Aluminium- und Eisenoxyd (der vernachlässigt werden kann) und von Calciumsulfat bei gipsreichen Wässern. Bei zinnhaltigen Wässern besteht der Rückstand aus Zinnoxid, wenn mit Salpetersäure die Meta-Zinnsäure abgeschieden wurde. Zur Identifizierung des Zinns wird der Rückstand in einem Porzellantiegel mit etwas Soda geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst und Natriumsulfidlösung (*R. Nr. 67*) zugegeben. Gelber Niederschlag = Zinn.

Wenn die zur Untersuchung verwendbare Wassermenge nur gering ist, kann man die Kieselsäure auch im Glüh- oder Sulfatrückstand bestimmen, wenn das Wasser vorher filtriert war. Der Glüh- oder Sulfatrückstand wird mehrere Male mit Salzsäure durchfeuchtet und auf dem Wasserbade wieder eingetrocknet. Dann verfährt man weiter wie oben angegeben.

Angabe der Ergebnisse. Es werden auf ganze Milligramm abgerundete Zahlen als SiO_2 angegeben.

Beispiel: Kieselsäure (SiO_2): 16 mg/Liter.

Umrechnungszahlen:

$$\begin{aligned} \text{mg/Liter H}_2\text{SiO}_3 \text{ (Meta-Kieselsäure)} &= \text{mg/Liter SiO}_2 \cdot 1,30 \\ \text{mg/Liter SiO}_2 \text{ (Kieselsäureanhydrid)} &= \text{mg/Liter H}_2\text{SiO}_3 \cdot 0,77 \\ &= \text{Siliciumdioxid} \end{aligned}$$

46. Alkalien (Kalium und Natrium).

Die meisten natürlichen Wässer enthalten sehr wenig Alkalien. Die Natriummenge überwiegt meistens. In Mineralwässern trifft man oft reichlich Natriumverbindungen an. Enthält ein Wasser größere Mengen an Chlorid, so ist meist auch der Gehalt an Natriumverbindungen hoch. Kalium findet sich in größeren Mengen nur in nitratreichen Wässern. Da organische stickstoffhaltige Abfallprodukte reichlich Kaliumverbindungen enthalten, die mit diesen in das Wasser gelangen können, ist zur Feststellung einer Verunreinigung die Kenntnis des Kaliumgehaltes von normalen Wässern der betreffenden Gegend erforderlich.

a) Bestimmung durch Berechnung. Die Summe der ermittelten Millivalwerte für die Anionen (Nitrit-, Nitrat-, Chlor-, Sulfat-, Hydrocarbonat- und eventuell vorhandener Hydrophosphationen) subtrahiert man von der Summe der Kationen (Ammonium-, Magnesium-, Ferro- und Manganionen usw.). Beträgt die Differenz *a*, so enthält das Wasser *a* Millival je Liter Alkalien. Millival/Liter $\times 23 = \text{mg/Liter Alkalien als Natriumion berechnet}$.

b) Gewichtsanalytische Bestimmung. Das Verfahren beruht darauf, daß man sämtliche anderen Kationen (Sulfat, Phosphat und Kieselsäure) vorher ausfällt und die zurückbleibenden

Alkalien in Form der Chloride zur Wägung bringt¹. Bei diesem langwierigen gewichtsanalytischen Verfahren muß mit Fehlern gerechnet werden. Siehe S. 200.

WINKLER² trocknet das zu untersuchende Wasser mit gefälltem Bariumcarbonat ein, laugt den Rückstand mit destilliertem Wasser aus und trocknet die mit Salzsäure versetzte Lösung nochmals ein. Durch Auslaugen mit Isobutylalkohol werden Magnesiumchlorid und Calciumchlorid entzogen und die zurückbleibenden Alkalichloride gewogen.

c) **Maßanalytisches Verfahren.** KIONKA³ hat über eine von WAGNER ausgearbeitete Methode berichtet, die verschiedentlich verbessert worden ist. TILLMANS und NEU⁴ geben ein abgeändertes Verfahren bekannt.

Nach REITH und LOOYEN⁵ soll die titrimetrische Alkalibestimmung auch in der Ausführung von TILLMANS und NEU unregelmäßige Werte ergeben. Sie geben zwei neue Arbeitsvorschriften an.

α) Für mehr als 5 mg/Na. Man nimmt so viel Wasser, daß es 10—50 mg Alkalien enthält (mindestens 250 ccm). Mit 10 ccm 4 N.-Schwefelsäure dampft man in einer Platin- oder Porzellanschale bis zur Trockne ein. Unter Benutzung eines Asbest-Eisendrahtnetzes raucht man die überschüssige Schwefelsäure ab und erhitzt dann noch weitere 10 Minuten stärker.

Der oft kohlehaltige Rückstand wird mit 200 ccm Wasser in einen 300-ccm-ERLENMEYER-Kolben übergespült und erhitzt. Bei beginnendem Sieden gibt man tropfenweise 5 ccm Barytlauge (*R. Nr. 18*) zu und hält noch etwa 1 Minute lang im Sieden. Nach dem Absitzen gibt man in die klare überstehende Flüssigkeit noch einige Tropfen Barytlauge.

Falls noch eine Trübung entsteht, erhitzt man wieder zum Sieden und tropft noch 2 ccm Barytlauge hinzu. Man wiederholt dies so lange, bis Barytlauge keine Trübung mehr verursacht. Dann setzt man nochmals 5 ccm Barytlauge hinzu, hält 1 Minute im Sieden, läßt unter Wasserkühlung erkalten und filtriert mit einem Jenaer Glasfiltertrichter. Kolben und Trichter werden 2mal mit destilliertem Wasser gewaschen. Nachdem man zum Filtrat 2 Tropfen 1%ige Phenolphthaleinlösung gegeben hat, leitet man mit Wasser gewaschene Kohlensäure bis zur Entfärbung ein. Dann hält man die Flüssigkeit in gelindem Sieden, bis die rote Phenolphthaleinfarbe wieder wahrnehmbar ist und kocht dann noch weiter 30 Minuten. Das Volumen der Flüssigkeit soll nach dem Sieden 150—200 ccm betragen. Man läßt vollkommen unter Wasserkühlung erkalten, filtriert durch einen Jenaer Glasfiltertrichter und spült 2mal mit 20 ccm kohlensäurearmem Wasser nach. Das nötigenfalls mit kohlensäurearmem Wasser auf 240 ccm aufgefüllte Filtrat wird mit 1 ccm Mischindicator⁶ und mit $\frac{1}{20}$ N.-Salzsäure bis zum p_H -Wert 4,5 titriert.

β) Für 0,5—5 mg Na. Man verfährt nach der Vorschrift unter α, bis Kohlensäure eingeleitet worden ist. Man hält dann die Flüssigkeit in gelindem Sieden, bis die rote Phenolphthaleinfarbe gerade wieder wahrnehmbar ist (meistens nach 10—25 Minuten), jedenfalls nicht weniger als 10 Minuten. Die Flüssigkeit

¹ Vgl. TILLMANS: Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser, S. 46. Halle a. Saale: W. Knapp 1932.

² WINKLER: Ausgewählte Untersuchungsverfahren für das chemische Laboratorium, S. 89. Stuttgart: Ferdinand Enke 1931.

³ KIONKA: Untersuchung und Wertbestimmung von Mineralwässern und Mineralquellen. Sonderheft aus ABDERHALDEN: Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. IV, Teil 8. Berlin: Urban & Schwarzenberg 1928.

⁴ TILLMANS u. NEU: Titration der Alkalien im Wasser. *Z.* 1931, **62**, 593.

⁵ REITH u. LOOYEN: Die Titration der Alkalien in Trinkwässern. *Zeitschr. analyt. Chem.* 1938, **113**, 252.

⁶ 4 Teile 1⁰/₁₀₀ alkoholische Bromkresolgrünlösung, 1 Teil 1⁰/₁₀₀ alkoholische Dimethylgelblösung und 10 Teile Alkohol für die p_H -Werte zwischen 4 und 5.

wird vom Bariumcarbonat stark getrübt. Dann pipettiert man genau 10 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Natriumcarbonatlösung ein und kocht noch 5 Minuten. Das Volumen soll nach dem Sieden etwa 180—250 ccm betragen. Nach dem Erkalten (Uhrglas auf dem Kolben) wird filtriert und wie in der Vorschrift α) titriert.

Es wird mit denselben Reagenzien eine Blindprobe ausgeführt, indem man 10 ccm 4 N.-Schwefelsäure in einer Schale abraucht und weiter verfährt nach Vorschrift β).

Die Anzahl der nach Vorschrift β ermittelten Millival Alkalien (K + Na) im Ausgangsmaterial = (Kubikzentimeter Säureverbrauch des zu untersuchenden Wassers minus Kubikzentimeter Säureverbrauch der Blindprobe) \times Normalität der Säure \times 1,008.

Die Anzahl der nach Vorschrift α ermittelten Millival-Alkalien (K + Na) im Ausgangsmaterial = [Kubikzentimeter Säureverbrauch \times Normalität der Säure] vermindert um die Korrekturzahl k (bei Millival 0,20 — 0,30 : $k = 0,04$, bei 0,31 — 0,52 : $k = 0,03$, bei 0,53—0,87 : $k = 0,02$, bei 0,88—1,36 : $k = 0,01$, über 1,37 : $k = 0$).

Bei Angabe der Gewichtsmenge an Alkalisalz als Natrium wird ein gewisser Fehler begangen, wenn Kalium zugegen ist (Atomgewicht von Natrium = 23, von Kalium = 39).

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

Beispiel: Natrium + Kalium (Na + K): 34 mg/Liter (als Na berechnet).

Bei Millivalangabe entspricht 1 Millival 23 mg Na (oder 39 mg K).

Umrechnungszahlen:

$$\begin{aligned} \text{mg/Liter NaCl} &= \text{mg/Liter Na} \cdot 2,542 \\ \text{mg/Liter Na} &= \text{mg/Liter NaCl} \cdot 0,393 \\ \text{Millival/Liter Na} &= \frac{\text{mg/Liter Na}}{23} = \text{mg/Liter Na} \cdot 0,0434 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{mg/Liter KCl} &= \text{mg/Liter K} \cdot 1,907 \\ \text{mg/Liter K} &= \text{mg/Liter KCl} \cdot 0,524 \\ \text{Millival/Liter K} &= \frac{\text{mg/Liter K}}{39,1} = \text{mg/Liter K} \cdot 0,0256. \end{aligned}$$

47. Kalium.

In dem Gemisch der Alkalien, wie sie nach dem maßanalytischen oder nach dem gewichtsanalytischen Verfahren gewonnen werden, kann man den Kaliumgehalt gesondert bestimmen. Siehe S. 200.

a) Maßanalytisches Verfahren. Das gewichtsanalytisch bestimmte Gemenge von Kalium- und Natriumchlorid (s. S. 115) wird in 10 ccm Lithiumhydrotartratlösung (*R. Nr. 59*) gelöst. Bei einem größeren Gehalt an ermittelten Alkalien von mehr als 70 mg nimmt man etwas mehr von der Lösung. Die Abscheidung des Kaliumhydrotartrates beginnt schon in einigen Minuten, ist aber erst in etwa 2 Stunden vollkommen. Während dieser Zeit ist das Bechergläschen gut bedeckt in einer gleichbleibenden Zimmertemperatur zu halten. Der Niederschlag ist gelegentlich mit einem kleinen Glasstab umzurühren. Dann sammelt man den Niederschlag in einen kleinen Glastrichter, in den ein kleiner mit Reagens Nr. 93 benetzter Wattebausch hineingedrückt wird.

Das Bechergläschen und der Niederschlag werden mit 10—20 ccm Reagens Nr. 93 gewaschen und der Niederschlag in etwa 10 ccm heißem Wasser gelöst. Die Lösung wird nach Zugabe von 1 Tropfen 1%iger Phenolphthaleinlösung mit $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge, die am besten auf reines Kaliumhydrotartrat einzustellen ist, titriert. Verbrauchte ccm \cdot 3,91 = mg Kaliumion in der angewendeten Wassermenge.

b) Colorimetrisches Verfahren. Das bei der maßanalytischen Bestimmung der Alkalien (s. S. 116) erhaltene Filtrat dampft man ein, nimmt mit Wasser

(meist 5—10 ccm) auf, filtriert und wendet das Kalium-Kobalti-Nitritverfahren an. ALTEN, WEILAND und KURMIES¹ geben folgende Arbeitsvorschrift:

1 ccm der zu untersuchenden kaliumhaltigen Lösung, die neutral oder essigsauer sein muß und aus der Ammonsalze entfernt sind, wird in ein spitz zulaufendes Zentrifugengläschen aus Jenaer Glas einpipettiert und mit Natriumchlorid p. a. gesättigt. Zu dieser gesättigten Lösung fügt man 1 ccm des frisch filtrierten Fällungsreagenzes (*R. Nr. 54*) und läßt über Nacht im Eisschrank stehen. Der Niederschlag wird 10 Minuten bei 3000 Touren zentrifugiert, die überstehende Flüssigkeit mittels Capillarhebers abgesaugt und, nachdem die Hauptmenge des überschüssigen Reagenzes einmal mit 2 ccm Wasser und einmal mit 2 ccm wäßrigem Alkohol (1:1) entfernt ist, mit 96%igem Alkohol bis zur Nitritfreiheit gewaschen, was nach 4—5maliger Behandlung mit je 2 ccm erreicht ist.

Da die Löslichkeit des Kaliumniederschlages mit der Temperatur stark ansteigt, ist an warmen Tagen unbedingt Eiswasser und eisgekühlter Alkohol zum Auswaschen zu verwenden. Der Niederschlag wird in 5 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge unter Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst. Niederschlagsmengen bis zu 25 γ K werden in einen 50-ccm-Kolben übergeführt. Größere Mengen werden in einen 100-ccm-Kolben gebracht und bis zur Marke aufgefüllt. Ein aliquoter Teil, der ungefähr 25 γ K enthalten soll, wird, nachdem das beim Lösen des Niederschlages ausgefallene Kobalhydroxyd abfiltriert ist, in einen 50-ccm-Kolben gebracht. Dann fügt man je 1 ccm einer 1%igen Sulfanilsäurelösung (in 30%iger Essigsäure) und einer Naphthylaminlösung (*R. Nr. 66*) hinzu, wartet 10 Minuten, bis sich die Färbung quantitativ entwickelt hat, macht mit 10 ccm 2 N.-Natronlauge alkalisch, füllt bis zur Marke auf und colorimetriert gegen Nitritstandardlösungen (*R. Nr. 73*) annähernd gleichen Nitritgehaltes wie die Versuchslösungen.

Nach BOYE² kann man das Kalium als $K_3CO(NO_2)_6$ fällen und in der Lösung des Niederschlages das Kobalt mit Ammoniumrhodanidlösung colorimetrisch bestimmen oder das Kalium als $K_2NaCO(NO_2)_6$ fällen und zur Lösung: $Na_4Fe(CN)_6$ und Cholinhydrochlorid fügen. Die smaragdgrüne Färbung wird dann colorimetrisch ausgewertet.

OHLE³ hat ein relativ einfaches Kaliumbestimmungsverfahren für die Wasseranalyse ausgearbeitet.

e) **Bestimmung durch Berechnung.** Subtrahiert man den für Natrium ermittelten Wert in Millival/Liter (s. S. 119) von den für Alkalien (Na + K) ebenfalls in Millival/Liter (s. S. 117), so erhält man den Gehalt an Kalium in Millival/Liter. Siehe auch S. 200.

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

Beispiel: Kalium (K): 3 mg/Liter.

Bei Millivalangabe entspricht 1 Millival/Liter K-Ion 36 mg.

Umrechnungszahlen:

$$\begin{aligned} \text{mg/Liter K} &= \text{mg/Liter K}_2\text{O} \cdot 0,830 \\ \text{mg/Liter K}_2\text{O} &= \text{mg/Liter K} \cdot 1,205. \end{aligned}$$

48. Natrium.

Noch einfacher als Kalium läßt sich Natrium aus dem Gemenge der isolierten Alkalien ermitteln.

¹ ALTEN, WEILAND u. KURMIES: Vergleichende Untersuchungen zur kolorimetrischen Kaliumbestimmung. Zeitschr. Pflanzenernähr., Düngung u. Bodenkunde Abt. A 1933, 32, 180.

² BOYE: Chem.-Ztg. 1935, 59, 359.

³ OHLE: Die Bestimmung des Kaliums im Wasser. Vom Wasser 1939, 14.

a) **Gewichtsanalytisches Verfahren**¹. Man dampft die bei der maßanalytischen Bestimmung der Alkalien austitrierte Flüssigkeit zur Trockne ein, oder man nimmt das bei der gewichtsanalytischen Bestimmung erhaltene Salzmisch und löst beides unter Zusatz von einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure wieder auf. Man nimmt so viel von der Flüssigkeit, daß ungefähr 10 mg Natrium darin enthalten sind. Bei Trübung der Flüssigkeit wird filtriert und das Filtrat mit dem Waschwasser auf 5 ccm eingedampft. Nach Abkühlung gibt man 75 ccm Reagens Nr. 91 zu. In 2—3 Stunden, unter zeitweiligem Umrühren mit einem Glasstab, ist eine vollständige Fällung erfolgt, die man in einen gewogenen Gooch-Tiegel abfiltriert, mit 96%igem Alkohol mehrere Male auswäscht, bei 110° C trocknet und wägt.

Berechnung. Mehrgewicht des Tiegels $\times 0,016557 = \text{Na} \times 0,042084 = \text{NaCl}$ in der angewandten Wassermenge.

b) **Colorimetrisches Verfahren**. URBACH² benutzt die colorimetrische Bestimmungsmethode von ALTEN und WEILAND³, die auf der Reaktion des Uranylions mit Ferrocyamid beruht, zu einer stufenphotometrischen Bestimmung.

c) **Bestimmung durch Berechnung**. Subtrahiert man den für Kalium ermittelten Wert in Millival/Liter (s. S. 118) von den für Alkalien (Na + K) ebenfalls in Millival/Liter (s. S. 117), so erhält man den Gehalt an Natrium in Millival/Liter.

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

Beispiel: Natrium (Na): 15 mg/Liter.

Bei Millivalangabe entspricht 1 Millival Na-Ion 23 mg.

Umrechnungszahlen:

$$\begin{aligned} \text{mg/Liter Na} &= \text{mg/Liter Na}_2\text{O} \cdot 0,742 \\ \text{mg/Liter NaO}_2 &= \text{mg/Liter Na} \cdot 1,348. \end{aligned}$$

49. Calcium.

Calcium ist der häufigste Bestandteil des natürlichen Wassers. Nach SANDER⁴ ist die Bestimmung des Calciumgehaltes eines Wassers von Bedeutung für seine Verwendung zu landwirtschaftlicher Nutzung sowie für die Beurteilung der Abflüsse aus Lederfabriken, aus Fabriken zur Herstellung von Soda nach dem Ammoniak-Sodaverfahren, zur Herstellung von Calciumchlorat nach LIEBIG, zur Ammoniakgewinnung aus Gaswässern und Kokereien. Die Bestimmung des Calciumgehaltes ist ferner bei den Abwässern erforderlich, die wie die Zuckerfabrikabwässer mit Kalk behandelt werden, oder bei denen, die mit Chlorkalk versetzt werden.

Qualitativer Nachweis.

Ungefähr 50 ccm Wasser werden mit Salzsäure schwach angesäuert, mit Ammoniak schwach alkalisiert und 4%ige Ammoniumoxalatlösung hinzugefügt. Es fällt hierauf Calciumoxalat in Form weißen Niederschlages aus, welcher in Salzsäure, jedoch nicht in Essigsäure löslich ist. Dagegen bleibt das Magnesium-Ammoniumoxalat in Lösung.

¹ Vgl. SPLITTGERBER u. NOLTE: Untersuchung des Wassers. In ABDERHALDEN: Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. IV, Teil 15, S. 483. Berlin: Urban & Schwarzenberg 1931.

² URBACH: Stufenphotometrische Trinkwasseranalyse. Wien: Emil Haim u. Co. 1937.

³ ALTEN u. WEILAND: Ein Beitrag zur kolorimetrischen Bestimmung des Natriums. Zeitschr. Pflanzenernähr., Düngung u. Bodenkunde, Abt. A 1933, 31, 252.

⁴ SANDER: Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1932, 8, 86.

Quantitative Bestimmung.

Vorbehandlung. Die meisten Wässer, auch Oberflächenwässer, bedürfen in der Regel keiner Vorbehandlung.

Enthält das Wasser Eisen, so werden 100—200 ccm mit Salzsäure angesäuert, mit Brom versetzt, auf ein kleines Volumen durch Sieden eingengt und nach Zugabe von etwas Ammoniumchlorid durch Ammoniak gefällt und filtriert. Andere Schwermetalle fällt man mit Schwefelwasserstoff in saurer Lösung oder durch Schwefelammonium in ammoniumsalzhaltiger Lösung. Die organischen Stoffe werden nach den Einheitsverfahren gleichzeitig mit der Beseitigung des Eisens ohne Zusatz von Brom durch Zugabe von 3 ccm 10%iger Ammoniumpersulfatlösung und 10 Minuten langes Kochen zerstört.

SANDER¹ dampft bei stärker verunreinigten Abwässern im unfiltrierten Zustand auf dem Wasserbad unter Zusatz von 1—2 ccm Salpetersäure ein und glüht schwach. Der Rückstand wird in heißem salpetersäurehaltigem Wasser gelöst und weiterverarbeitet.

a) Gewichtsanalytische Bestimmung.

O. MAYER bestimmt, wie früher üblich, den Calciumgehalt in einer eingedampften Probe nach Abscheidung der Kieselsäure, des Eisens und des Aluminiums.

Bei direkter Bestimmung nimmt man je nach dem Calciumgehalt 200—500 ccm der wenn nötig vorbereiteten Probe, säuert mit Essigsäure schwach an, gibt etwas Ammoniumchlorid hinzu, erhitzt zum Sieden und gibt tropfenweise 10—15 ccm 4%ige Ammoniumoxalatlösung unter Umrühren zu, wobei das Calciumoxalat ausfällt. Man läßt die Flüssigkeit noch etwa 15 Minuten über kleingestellter Flamme stehen und dann vollständig erkalten. Darauf wird der Niederschlag abfiltriert. Man gibt zunächst die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit durchs Filter, dekantiert dann den Niederschlag mit heißem, ammoniumoxalathaltigem Wasser dreimal und bringt ihn schließlich auf das Filter². Man wäscht das Filter mit heißem Wasser³ aus, bis einige Tropfen des Filtrates zu etwas Calciumchloridlösung gegeben keinen Niederschlag mehr erzeugen. Dann gibt man etwas einer Mischung gleicher Raumteile Methyl- und Äthylalkohol hinzu, verascht den Niederschlag samt Filter in einem Platin- oder Quarztiegel und glüht auf dem Gebläse. Dann läßt man den Tiegel im Exsiccator erkalten und wägt. Nach nochmaligem Glühen wiederholt man die Wägung in rascher Ausführung bis zur Gewichtskonstanz.

In stark salzhaltigem Wasser und bei geringem Calciumgehalt sowie bei großem Magnesiumgehalt ist der Niederschlag auf dem Filter wieder in Salzsäure zu lösen, auf 200 ccm zu verdünnen, gegen Methylorange zu neutralisieren und nochmals zu fällen, wenn der Magnesiumgehalt 375 mg/Liter Mg übersteigt⁴.

Das durch die Wägung ermittelte CaO wird auf 1 Liter Wasser berechnet. Umrechnungen in Ca⁺⁺ usw. siehe unter Angabe der Ergebnisse.

b) Maßanalytische Bestimmung.

Man kann wie bei der gewichtsanalytischen Bestimmung verfahren. Der ausgewaschene Niederschlag wird nach LEICK⁵ in das Glas, in dem die Fällung

¹ Siehe Fußnote 4, S. 119.

² Zum Beispiel von Schleicher & Schüll, Blauband Nr. 589 oder gleichwertige.

³ Man vermeide ein zu langes Auswaschen, da Calciumoxalat in heißem Wasser immerhin merklich löslich ist (14 mg/Liter in Wasser von 95°).

⁴ Vgl. CANOL: Über die Bestimmung von Calcium und Magnesium in Gegenwart verschiedener Salze. Bull. Soc. Chim. France (4), 29, 152. Chem. Zentralbl. 1921, II, 919. — Sowie NOLL: Trennung kleiner Mengen Calcium von größeren Mengen Magnesium im Wasser. Chem.-Ztg. 1925, 49, 1071.

⁵ LEICK: Zur Bestimmung der Härte im Wasser. Zeitschr. analyt. Chem. 1932, 87, 81.

stattfind, gepreßt unter Durchstoßung des Filters, in verdünnter Schwefelsäure auf ungefähr 70° erwärmt und mit $\frac{1}{20}$ oder $\frac{1}{10}$ N.-Kaliumpermanganatlösung titriert oder man verfährt wie folgt¹.

In einem 300-ccm-ERLENMEYER-Kolben erhitzt man 100 ccm des eventuell vorbehandelten Wassers nach Neutralisation gegen Methylorange bis etwa 60° und gibt 2 ccm 20%ige Kaliumoxalatlösung hinzu, bei sehr kalkhaltigen Wässern entsprechend mehr. Um den Niederschlag grobkörnig zu machen, erhitzt man zum Sieden und kocht einige Minuten. Sobald sich der Niederschlag gut abgesetzt hat, wird abfiltriert. Der Kolben wird nun gut ausgespült, wobei es nicht nötig ist, den Niederschlag quantitativ aufs Filter zu bringen. Der Niederschlag wird mit heißem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser keine Chloridreaktion mehr zeigt (vgl. S. 89). Das Filter wird in das Gefäß, in dem die Fällung erfolgte, gebracht, 100 ccm heißes Wasser und 10 ccm Schwefelsäure (1 + 3) zugegeben und das Calciumoxalat mit $\frac{1}{20}$ N.-Kaliumpermanganatlösung titriert.

Bei der Titration läßt man zunächst nur 1 ccm zufließen und wartet einige Sekunden, bis die Färbung wieder verschwunden ist. Die so eingeleitete Reaktion geht im weiteren Verlauf der Titration momentan vor sich. Bis gegen Ende der Titration kann man die Lösung in einem Strahl zugeben. Zum Schluß gibt man tropfenweise zu, um ein Übertitrieren zu vermeiden. Das Filter darf, wie in einem blinden Versuch festzustellen ist, keinen Kaliumpermanganatverbrauch verursachen.

Verbrauchte Kubikzentimeter = mg Ca; $\times 1,4$ = mg CaO in der angewendeten Wassermenge.

SCHMIDT² weist darauf hin, daß die Fällung mit Kaliumoxalat etwas zu niedrige Werte liefert. Nach VON LUCK und MEYER^{1b} sind die Fehler aber so gering, daß sie für die Praxis vernachlässigt werden können.

KUISEL³ gibt bei der Titration mit Kaliumpermanganat als Indicator einige Tropfen Ferro-Phenanthrolin zu (0,5 g o-Phenanthrolin [sublimiert] werden in 10 ccm 0,1 N.-Ferro-Ammoniumsulfatlösung gelöst und auf 500 ccm mit Wasser aufgefüllt). Der Umschlag ist dann sehr scharf von rot in blau.

URBACH⁴ hat eine stufenphotometrische Methode zur Bestimmung des Calciums ausgearbeitet.

c) Bestimmung durch Berechnung.

Kalkhärte (CaH.) = Gesamthärte (GH.) minus Magnesiaihärte (MgH.) vgl. S. 124. Kalkhärte $\times 7,15$ = Ca mg/Liter.

Die Berechnung wird ungenau, wenn die Magnesiaihärte größer als die Kalkhärte ist⁵. Angabe der Ergebnisse. Es werden auf Zehntel Milligramm abgerundete Zahlen angegeben.

Beispiel: Calcium (Ca): 45,2 mg/Liter.

Umrechnungszahlen:

$$\begin{aligned} \text{mg/Liter Ca}^{\cdot\cdot} \text{ (Calciumion)} &= \text{mg/Liter CaO} \cdot 0,715 \\ \text{mg/Liter CaO Calciumoxyd-Kalk} &= \text{mg/Liter Ca}^{\cdot\cdot} \cdot 1,399 \\ \text{Kalkhärte (CaH) in d. H.}^{\circ} &= \frac{\text{mg/Liter CaO}}{10} \text{ oder} \\ \frac{\text{mg/Liter Ca}^{\cdot\cdot}}{7,15} &= \text{mg/Liter Ca}^{\cdot\cdot} \cdot 0,14 \end{aligned}$$

¹ a) „Untersuchungsmethoden der Flußwasseruntersuchungsämter“, zusammengestellt von PRÜTZ, Hildesheim, NOLTE, Magdeburg u. a. Nicht erhältlich im Buchhandel, sondern von den Flußwasseruntersuchungsämtern. — b) VON LUCK u. MEYER: Eine Schnellmethode zur Bestimmung der Gesamthärte durch getrennte Bestimmung von Kalk und Magnesiaihärte. Zeitschr. angew. Chem. 1928, 41, 1282.

² SCHMIDT: Über die Trennung und die titrimetrische Bestimmung von Kalk und Magnesia. Kleine Mitt. Landesanst. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1927, 3, 21.

³ KUISEL: Neue Methoden der Wasseranalyse, 2. Mitt. Helv. chim. Acta 1935, 18, 341.

⁴ URBACH: Stufenphotometrische Trinkwasseranalyse, S. 120. Wien: Emil Haim 1937.

⁵ Bei natürlichen Wässern selten, wohl aber in solchen, die durch Kaliendlaugen beeinflusst werden.

$$\text{Millival/Liter Ca}^{++} = \frac{\text{mg/Liter CaO}}{28} = \text{mg/Liter CaO} \cdot 0,0357 \quad \text{oder}$$

$$\frac{\text{mg/Liter Ca}^{++}}{20} = \text{mg/Liter Ca}^{++} \cdot 0,05.$$

50. Magnesium.

Magnesiumsalze sind ein ständiger Bestandteil der natürlichen Wässer, wenn auch im allgemeinen der Gehalt an Calciumverbindungen überwiegt.

Enthält ein Vorfluter viel Magnesium und größere Mengen Chlorid und Sulfat, so kann nach SANDER¹ eine Beeinflussung aus chemischen Fabriken der Kaliindustrie oder aus Salinen vorliegen.

Qualitativer Nachweis.

Magnesiumionen geben mit Titangelb (Methylbenzothiazol²) je nach Menge eine rote bis rotbraune Färbung. Ferroeisen, Mangan, Aluminium, Zink und Kupfer stören die Reaktion durch Aufhellung der Färbung.

Zum Nachweis versetzt man nach den Einheitsverfahren 10 ccm Wasser im Reagensglas mit 0,2 ccm einer 0,1%igen wäßrigen Titangelblösung und 1 Tropfen 10%iger Natronlauge. 0,5 mg/Liter Magnesium, entsprechend 0,12⁰ d.MgH. (vgl. S. 124), sind neben reichlich Calcium noch nachweisbar.

Quantitative Bestimmung.

a) Im Filtrat der Calciumbestimmung.

α) Gewichtsanalytische Bestimmung. Das Filtrat mit dem Waschwasser von der Calciumabscheidung (S. 120) versetzt man mit einigen Kubikzentimetern 10%iger Ammoniumchloridlösung, mit einem Überschuß von 10%iger Natriumphosphatlösung, fügt einige Tropfen 1%ige Phenolphthaleinlösung hinzu, erhitzt zum Sieden, versetzt die heiße Lösung tropfenweise unter beständigem Umrühren bis zur bleibenden Rotfärbung und dann mit $\frac{1}{5}$ ihres Volumens mit 10%iger Ammoniaklösung. Man filtriert nun nach 2—3stündigem Stehen (am besten durch einen Platin-GOOCH-Tiegel), wäscht mit $2\frac{1}{2}$ %igem Ammoniak, gibt dann etwas einer Mischung Methylalkohol-Äthyläther hinzu, trocknet und glüht auf dem Gebläse oder in einem elektrischen Ofen, bis der Niederschlag rein weiß ist.

$$\text{mg Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 0,3621 = \text{mg MgO}.$$

β) Maßanalytische Bestimmung. Man verfährt wie bei der gewichtsanalytischen Bestimmung. Der ausgewaschene Niederschlag wird nach LEICK³ mit dem Filtrat in das Glas, in dem die Fällung stattfand, gespült und in einer abgemessenen Menge $\frac{1}{10}$ N.-Schwefelsäure gelöst. Der Überschuß an Schwefelsäure wird mit Kalilauge zurücktitriert, deren Faktor durch einen blinden Versuch bestimmt wurde. Die Genauigkeit beträgt $\pm 0,1$ bis $\pm 0,5$ mg. Von den Flußwasseruntersuchungssämtern wird das von VON LUCK und MEYER⁴ etwas abgeänderte Verfahren von BERG angewendet⁵.

¹ SANDER: Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1932, 8, 88.

² KOLTHOFF: Chem. Weekblad 1927, 24, 254 oder Mikrochemie „Emich-Festschrift“ 1930, 180.

³ LEICK: Zur Bestimmung der Härte im Wasser. Zeitschr. analyt. Chem. 1932, 87, 81.

⁴ VON LUCK u. MEYER: Eine Schnellmethode zur Bestimmung der Gesamthärte durch getrennte Bestimmung von Kalk- und Magnesiaihärte. Zeitschr. angew. Chem. 1928, 41, 1282.

⁵ Vgl. auch die Bestimmung nach NEHRING: Zeitschr. Pflanzenernähr., Düngung u. Bodenkunde Abt. A 1931, 21—22, 300. — Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/2, S. 1233. Berlin: Julius Springer 1935.

Zu 100 ccm Filtrat der Calciumfällung gibt man nach dem Erkalten 10 ccm einer 25%igen Lösung von Ammoniumchlorid in 25%igem Ammoniak, sowie 2—4 ccm einer 2%igen Lösung von Ortho-Oxychinolin in 25%igem Alkohol, indem man letztere Lösung vorsichtig über die Flüssigkeit schichtet. Nach 5 Minuten, bei sehr kleinen Mengen Niederschlag 30 Minuten, erhitzt man zum Sieden. Beim Verschwinden der gelben Farbe gibt man sofort wieder etwas Oxychinolinlösung zu. Nach kurzem Aufkochen läßt man erkalten und filtriert nach einer Stunde. Das Becherglas spült man mit 2½%igem Ammoniak gut aus. Nach dreimaligem Auswaschen mit 2½%igem Ammoniak wird der Niederschlag auf dem Filter mit 10%iger Salzsäure gelöst und auch das Becherglas gut ausgespült. Die Salzsäurelösung wird in einen ERLLENMEYER-Kolben mit eingeschliffenem Stopfen mit einigen Tropfen 1%iger Indigocarminlösung versetzt, und zwar bei kleineren Mengen Magnesium mit einem, bei größeren mit 2—3 Tropfen und ist für die mittels einer blinden Probe festgestellte entsprechende Korrektur zu verwenden. Die blaue Flüssigkeit wird mit 1/10 N.-Bromat-Bromidlösung bis gelb übertitriert und unter Zugabe von Kaliumjodid und Stärke mit 1/100 N.-Thiosulfatlösung zurücktitriert (Kolben möglichst verschlossen halten). x ccm Bromat-Bromidlösung $\times 2,8 =$ Magnesia-härte in d⁰. (Herstellung der Bromat-Bromidlösung S. 200, Fußnote.)

b) Direkt im zu untersuchenden Wasser.

α) Maßanalytische Bestimmung. Nach FROBOESE¹ gibt man bis zur deutlichen sauren Reaktion gegen Methylorange zu 200 ccm Wasser 1/10 N.-Salzsäure. Nach dem Erhitzen zum Sieden fügt man tropfenweise 5 ccm 10%ige Kaliumoxalatlösung hinzu. Nach dem Abkühlen wird gegen Phenolphthaleïn neutralisiert. Nach Beseitigung der Rosafärbung durch einen Tropfen 1/10 N.-Salzsäure wird sofort mit 1/10 N.-Kaliumpalmitatlösung (*R. Nr. 47*) bis zur carminroten Färbung titriert. Die Färbung muß nach Zusatz von 3 Tropfen 1/10 N.-Salzsäure wieder verschwinden. Vom Verbrauch zieht man 0,3 ccm ab.

Verbrauchte Kubikzentimeter 1/10 N.-Kaliumpalmitatlösung $\times 1,22 =$ mg Mg oder $\times 2,02 =$ mg MgO in der angewendeten Wassermenge. Durch entsprechende Multiplikation erhält man mg/Liter. Weitere Berechnung vgl. S. 124.

Es ist zu beachten, daß bei der Magnesiumtitration nach BLACHER die Rotfärbung nicht so intensiv wie bei der Bestimmung der Gesamthärte (vgl. S. 129) ist. Der Ungeübte macht am besten einen blinden Versuch mit einer Magnesiumlösung von bestimmtem Gehalt (*R. Nr. 60*).

β) Colorimetrische Bestimmung. Vorbehandlung. 2wertiges Eisen wird durch Belüftung unschädlich gemacht. Mangan² muß durch Zusatz eines Tropfens Permanganatlösung und Schütteln mit Aktivkohle (Hydriffin) mit anschließender Filterung entfernt werden. Harte Wässer sind vorher etwa auf 5° zu verdünnen. Aluminium ist bei einem Gehalt von über 0,2 mg/Liter mit Hilfe von Eisenchlorid und Kaliumbicarbonat auszuscheiden. Beim Vorhandensein von Zink und Kupfer ist das Verfahren nicht anwendbar.

Ausführung: Der günstigste Meßbereich liegt bei 0,24—2,4 mg/Liter Mg. Das Untersuchungswasser ist mit so viel destilliertem Wasser zu mischen, daß die Verdünnung die Gesamthärte von etwa 2° aufweist. Bei einem sehr geringen Anteil des Magnesiums an der Gesamthärte muß weniger verdünnt werden. Bicarbonat ist dann durch Zusatz von 1/10 N.-Salzsäure und Durchblasen von Luft unschädlich zu machen.

¹ FROBOESE: Schnelle Bestimmung des Magnesiums durch Titration bei Gegenwart von Calcium. *Zeitschr. angew. Chem.* 1914, 89, 370.

² Mangan darf im verdünnten Untersuchungswasser höchstens in einer Menge von 0,1 mg/Liter vorhanden sein.

Dem zu verdünnenden Untersuchungswasser und der Vergleichslösung ist nach SCHMIDT und GAD¹ so viel 1%ige Calciumchloridlösung zuzugeben, daß die Kalkhärte nach dem Auffüllen auf 50 ccm 10⁰ beträgt.

1 ccm der 1%igen Calciumchloridlösung enthält 10 mg CaCl₂ = 5 mg CaO. 50 ccm haben somit 10 Härtegrade.

Hat man z. B. ein Wasser mit 10 Härtegraden, so nimmt man 10 ccm und gibt 0,8 ccm 1%ige Kaliumchloridlösung hinzu. Nach Auffüllen mit destilliertem Wasser auf etwa 48 ccm gibt man 1 ccm einer 0,1%igen wäßrigen Lösung von Titangelb und 1 ccm einer 3%igen Natronlauge zu und mischt. Nach 2—3 Minuten kann mit gleichartig vorbehandelten Vergleichslösungen colorimetriert werden. Die Herstellung der Vergleichslösung erfolgt mit Hilfe der Magnesiumstandardlösung (*R. Nr. 60*). 1 ccm dieser Lösung mit 1 ccm Calciumchloridlösung auf 50 verdünnt, zeigt einen Magnesiumgehalt von 1,2 mg Mg oder 2,0 mg/Liter MgO an. Stimmt die Färbung mit dem oben angegebenen verdünnten Untersuchungswasser überein, so beträgt der Magnesiumgehalt infolge der 5fachen Verdünnung 6 mg Mg oder 10 mg/Liter MgO. Bei einiger Übung gelingt es mit 3—4 Vergleichslösungen, den Magnesiumgehalt des verdünnten Wassers mit einer Genauigkeit von 0,12 mg/Liter Mg zu bestimmen.

URBACH² hat eine stufenphotometrische Methode zur Bestimmung des Magnesiums ausgearbeitet.

c) Durch Berechnung.

Magnesiahärte (MgH.) = Gesamthärte (GH.) minus Kalkhärte (CaH.)
vgl. S. 121. Magnesiahärte $\times 4,31 = \text{Mg}$ in mg/Liter.

Die so erhaltenen Magnesiumwerte sind ungenau, da der unvermeidliche Analysefehler bei der Calciumbestimmung voll auf das meist in geringerer Menge im Wasser vorhandene Magnesium entfällt, so daß der prozentuale Fehler für den Magnesiumwert sehr groß sein kann.

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

Beispiel: Magnesium (Mg): 14,3 mg/Liter.

Umrechnungszahlen:

$$\begin{aligned} \text{mg/Liter Mg}'' \text{ (Magnesiumion)} &= \text{mg/Liter MgO} \cdot 0,603 \\ \text{mg/Liter MgO (Magnesiumoxyd-Magnesia)} &= \text{mg/Liter Mg}'' \cdot 1,658 \\ \text{Magnesiahärte (MgH.) in d.H.}^0 &= \frac{\text{mg/Liter MgO} \cdot 1,4}{10} = \text{mg/Liter MgO} \cdot 0,14 \quad \text{oder} \\ & \qquad \qquad \qquad \text{mg/Liter Mg}'' \cdot 0,2321 \\ \text{Millival/Liter Mg}'' &= \frac{\text{mg/Liter MgO}}{20,16} = \text{mg/Liter MgO} \cdot 0,0496 \quad \text{oder} \\ & \qquad \qquad \qquad \frac{\text{mg/Liter Mg}''}{12,16} = \text{mg/Liter Mg}'' \cdot 0,0822. \end{aligned}$$

Bestimmung des Magnesiumchlorids und des Calciumchlorids.

Durch die Abwässer der Kaliindustrie werden den als Vorfluter in Frage kommenden Flußläufen (hauptsächlich betroffen ist das Elbe- und Wesergebiet in Deutschland) große Mengen von Natriumchlorid und Magnesiumchlorid zugeführt. Letzteres kann infolge seines intensiv bitteren Geschmackes das Flußwasser z. B. zu Trinkwasserzwecken unbrauchbar (über 168 mg/Liter MgCl₂) machen³.

¹ SCHMIDT u. GAD: Über ein kolorimetrisches Verfahren zur Bestimmung des Magnesiums im Wasser. *Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene* 1937, **13**, 326.

² URBACH: *Stufenphotometrische Trinkwasseranalyse*. Wien: Emil Haim 1937.

³ a) Vgl. STOFF: Beiträge zur Beurteilung der Frage über die Verwendung von Kaliendlaugen und kochsalzhaltigem Trinkwasser zur Kaffee- und Teebereitung. *Kleine Mitt. Landesanst. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene* 1917, **22**, 194. — b) Über den Geschmack von

Das Magnesiumchlorid (bzw. $\text{MgCl}_2 + \text{CaCl}_2$) kann aus der Chloridhärte (vgl. Fußnote 3, S. 130 u. Tabelle 15, S. 189) ungefähr berechnet werden¹. Außerdem hat man versucht, die Löslichkeit des Magnesiumchlorids in Alkohol (sowie Alkohol und Äther) auszunutzen und hiermit den Abdampfdruckstand auszuziehen.

Beim Eindampfen eines Wassers entstehen neue Salzkombinationen. Es scheiden sich der Reihenfolge nach aus: Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Natriumchlorid, Magnesiumchlorid, evtl. Magnesiumnitrat. Reichen Carbonationen und Sulfationen nicht zur völligen Füllung des Calciumions aus, dann wird der Eindampfdruckstand überdies noch Calciumchlorid und Calciumnitrat enthalten. Wenn ein Wasser überschüssiges Sulfation (z. B. Natriumsulfat) enthält, so wird zugeführtes Magnesiumchlorid beim Eindampfen in alkoholunlösliches Sulfat verwandelt. Wird einem Wasser Calciumchlorid aus Ammoniak-sodafabrikabwässern zugeführt, so wird ein Teil oder die ganze Menge desselben als alkohollösliches Magnesiumchlorid gefunden.

ZINK und HOLLANDT² geben ein rechnerisches Verfahren an, um unter Berücksichtigung der Ausscheidung der Salze beim Eindampfen den Magnesiumchloridgehalt zu ermitteln.

a) Verfahren nach PRECHT³. Je nach dem Gesamtgehalt an Magnesium werden 500 oder weniger ccm Wasser (entsprechend etwa 120 oder mehr mg/Liter Mg) in einer Porzellanschale bis zur Trockne eingedampft. Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Trocknen im Trockenschrank bei 110°C und Erkalten im Exsiccator wird der Rückstand in 20 ccm 99%igem Alkohol aufgenommen und mit Porzellanpistill zerrieben. Nach dem Absetzen und etwa 15 Minuten langem Stehen wird die überstehende Flüssigkeit durch ein doppeltes, mit Alkohol angefeuchtetes Filter abgesehen und dies sechsmal wiederholt. Zuletzt wird der Rückstand auf das Filter gespült und ausgewaschen, so daß im ganzen höchstens etwa 200 ccm Alkohol zur Anwendung kommen. Das Filtrat wird in einem Becherglas verdampft, mit Wasser aufgenommen und Calcium sowie Magnesium gewichtsanalytisch bestimmt.

$$\text{mg CaO} \cdot 1,9793 = \text{CaCl}_2; \quad \text{mg Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 0,855 = \text{MgCl}_2.$$

Man kann den Gehalt an Calcium und Magnesium auch maßanalytisch (vgl. S. 120 u. S. 122) bestimmen⁴. Man nimmt dann bei Magnesiumchloridhärten über 2^o 50 ccm, bei 1—2^o 100 ccm und bei Härten unter 1^o 200 ccm Flußwasser. Den Abdampfdruckstand verreibt man siebenmal mit je 10 ccm 99%igem Alkohol. Der alkoholische Auszug wird eingedampft und der Rückstand in etwa 50 ccm destilliertem Wasser für die maßanalytischen Bestimmungen gelöst.

β) Nach BOSSHARDT und BURAZOW⁵. Die Bestimmung erfolgt genau so wie beim Verfahren PRECHT, nur wird statt Alkohol ein Gemisch von gleichen Volumenteilen Äther und absolutem Alkohol (99—100%) zur Extraktion genommen. Die Lösungen werden filtriert. Der Rückstand enthält alles Natriumchlorid, das durch Titration mit Silbernitratlösung bestimmt werden kann. Die Alkohol-Ätherlösung wird mit destilliertem Wasser zu einem bestimmten Volumen verdünnt. In einem bestimmten Teil wird der Chlorid- und der Calciumgehalt bestimmt. Der Magnesiumgehalt wird aus diesen beiden berechnet. $\text{mg CaO} \cdot 1,979 = \text{mg CaCl}_2$; $\text{mg CaCl}_2 \cdot 0,639 = \text{mg Cl}'$; $\text{mg Cl}' \cdot 1,343 = \text{mg MgCl}_2$.

Salzen und anderen Stoffen im Trinkwasser. Kleine Mitt. Landesanst. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1919, 25, 274. — c) LÜNING u. BENEROTH: Das Verhältnis von Magnesium zu Calcium in Harn und Jauche, sowie in Abwässern und Grundwässern. Zeitschr. angew. Chem. 1925, 38, 112.

¹ GRÜNHUT: Trink- und Tafelwasser. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1920.

² ZINK u. HOLLANDT: Beiträge zur Wasseranalyse — Bestimmung des Magnesiumchlorids. Z. angew. Chem. 1924, 37, 674.

³ HORN: Die Bestimmung des Calciumchlorids und Magnesiumchlorids nach der PRECHT-schen Methode. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1924/25, 1, 39.

⁴ Untersuchungsmethoden der Flußwasseruntersuchungsämter, zusammengestellt von PRÜTZ, Hildesheim, NOLTE, Magdeburg, u. a. Nicht erhältlich im Buchhandel, sondern von den Flußwasseruntersuchungsämtern.

⁵ BOSSHARDT u. BURAZOW: Zur Bestimmung des Chlormagnesiums im Wasser. Z. angew. Chem. 1913, 26, 70.

Nach BECKURTS¹ ist das Verfahren durchaus brauchbar zur Bestimmung der Chloridhärte (Fußnote 3, S. 130). Nitrat stört nicht, wohl aber Ammoniumsalze.

51. Härte.

Calcium- und Magnesiumverbindungen verleihen dem Wasser eine Eigenschaft, die man als Härte bezeichnet. Hartes Wasser hinterläßt beim Verdampfen einen großen Rückstand. Beim Waschen mit hartem Wasser benötigt man mehr Seife, um Schaum zu erzeugen. Hülsenfrüchte kochen nur schwer weich. In vielfacher technischer Hinsicht ist die Härte von sehr großer Bedeutung. In den einzelnen Ländern sind die Übereinkommen verschieden für den Maßstab, den man der Härte als Härtegrad zugrunde gelegt hat. Während man in Frankreich, Amerika (USA.) und England Calciumcarbonat genommen hat, — und zwar in Frankreich 10 mg CaCO₃ im Liter, in Amerika 1 mg CaCO₃ im Liter und in England 1 grain = 0,0648 g in 1 gallon = 4,543 Liter — oder umgerechnet 10 mg CaCO₃ in 0,7 Liter, — nimmt man in Deutschland Calciumoxyd, und zwar 10 mg CaO im Liter. Die gegenseitigen Beziehungen werden aus folgender Übersicht klar:

1 deutscher Härtegrad	10 mg CaO in 1 Liter Wasser
1 französischer Härtegrad	10 mg CaCO ₃ in 1 Liter Wasser
1 amerikanischer Härtegrad (USA.)	1 mg CaCO ₃ in 1 Liter Wasser
1 englischer Härtegrad	10 mg CaCO ₃ in 0,7 Liter Wasser.
1 deutscher Härtegrad	= 1,25 englische Härtegrade
	= 1,79 französische Härtegrade
0,8 deutsche Härtegrade	= 1,00 englische Härtegrade
	= 1,43 französische Härtegrade
	= 14,3 p.p.m. ² CaCO ₃ amerikanische Härtegrade
0,56 deutsche Härtegrade	= 0,7 englische Härtegrade
	= 1,00 französische Härtegrade
0,056 deutsche Härtegrade	= 1 p.p.m. ² CaCO ₃ (USA.).

Das an Kohlensäure als Mono- oder Bicarbonat gebundene Calcium, Magnesium, Strontium und Barium nennt man die Carbonathärte (KH.), das an Mineralsäure gebundene (d. h. Chlorid, Sulfat, Nitrat, Phosphat und Silicat dieser Erdalkalien) jetzt allgemein die Nichtcarbonathärte (NKH.). Durch die Bestimmung der Erdalkalien kommt die Gesamthärte des Wassers zum Ausdruck. Es sind dabei die ermittelten Gewichtsteile von Magnesia (MgO) in die äquivalente Menge von Kalk (CaO) durch Multiplikation mit 1,4 umzurechnen, zu denen des Kalkes zu addieren und dann durch 10 zu dividieren.

Einen ungefähren Anhaltspunkt über die Härtestufen der Wasser gibt nebenstehende Einteilung.

Im allgemeinen überwiegen im Wasser die Calciumsalze bei weitem die Magnesiumsalze. Über die Beurteilung in technischer und gesundheitlicher Beziehung vgl. den Abschnitt Beurteilung S. 312.

Meist werden nur die Carbonathärte und die Gesamthärte durch Untersuchung bestimmt. Die Nichtcarbonathärte ergibt sich dann aus der Differenz. Außer in Härtegraden kann man die Härte eines Wassers in Grammäquivalenten = Millival/Liter ausdrücken.

1 Millival multipliziert mit 2,8 (¹/₁₀ Äquivalentgewicht von CaO) = gesuchter Stoff in deutschen Härtegraden (d. H.³) oder deren Gleichwertigkeiten³.

¹ BECKURTS: Beitrag zur Bestimmung der Chloridhärte in den Wässern. Z. angew. Chem. 1922, 35, 434.

² parts pro million = mg/Liter.

³ BLACHER: Das Wasser in der Dampf- und Wärmetechnik. Leipzig: Otto Spamer 1925.

1 Millival multipliziert mit 5,0 ($\frac{1}{10}$ Äquivalentgewicht von CaCO_3) = gesuchter Stoff in französischen Härtegraden oder deren Gleichwertigkeiten.

1 Millival multipliziert mit 3,5 = gesuchter Stoff in englischen Härtegraden oder deren Gleichwertigkeiten.

Qualitativer Nachweis.

Zum Nachweis der Härte schüttelt man das Wasser im Reagensglas mit einigen Tropfen alkoholischer Seifenlösung, wobei es sich unter Ausscheidung fettsauren Calciums oder Magnesiums trübt und bei genügendem Zusatz von Seife eine längere Zeit beständigen Schaum bildet.

Tritt beim Ammoniacknachweis beim Zusatz von NESSLERSchem Reagens ohne Zufügung von Seignettesalzlösung in dem zu untersuchenden Wasser sogleich oder innerhalb 1—2 Minuten eine weißliche Trübung oder Flockenbildung ein, so sind in der Regel nach KLUT¹ mehr als 18 Härtegrade vorhanden. Bei einiger Übung kann man aus dem Grad der Trübung oder Flockenbildung sich ein gewisses Urteil über höhere vorkommende Härtegrade bilden.

Quantitative Bestimmung der Carbonathärte (KH.).

(Vgl. auch Bestimmung des Säureverbrauches S. 46 und der gebundenen Kohlensäure, S. 49.)

Vorbereitung. Störend wirken stärkere Farbe, gelöste Eisen- und Manganverbindungen, sowie Alkalität gegen Phenolphthalein. Der Einfluß der Farbe ist durch Verdünnen mit destilliertem Wasser zu vermindern oder, wenn möglich, durch Behandlung mit gepulverter Tierkohle zu beseitigen. Gelöste Eisen- und Manganverbindungen sind bei der Berechnung zu berücksichtigen. Gegen Phenolphthalein alkalisch reagierende Wässer sind (im Gegensatz zur Gesamtalkalität vgl. S. 47) durch Zusatz von $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure zu neutralisieren.

Ausführung. Nach den Einheitsverfahren werden 100 ccm der nötigenfalls vorbereiteten Probe unter Zusatz von 0,1 ccm (2—3 Tropfen) 0,1%iger Methylorange mit $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure titriert, bis die gelbe Farbe der Flüssigkeit in bräunlich-gelb übergegangen ist.

Bei Anwendung von 100 ccm Wasser entspricht 1 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure 28 mg/Liter CaO oder 2,8° d KH.

Von dem Ergebnis sind für je 1 mg/Liter an gelösten Eisen- und Manganverbindungen 0,1° abzuziehen.

Angabe der Ergebnisse. Es werden auf Zehntel Grad (deutsche Härte) abgerundete Zahlen angegeben.

Beispiel: Carbonathärte: 9,8° KH.

Die Genauigkeit beträgt bei Anwendung von 100 ccm Wasser 0,3° d.

O. MAYER² bringt den Abdampfrückstand mit der Carbonathärte in Beziehung und nennt diesen Wert Carbonatzahl. Sie gibt an, wieviel Teile kohlen-saure Erdalkalien als Calciumoxyd ausgedrückt auf 100 Teile Abdampfrückstand kommen. Die Zahlen sind dezimalfrei aufzurunden (vgl. S. 313).

Beispiel: Abdampfrückstand 283 mg
 Carbonathärte 15,1° d
 Carbonatzahl = $\frac{15,1 \cdot 10 \cdot 100}{283} = 53$.

Quantitative Bestimmung der Gesamthärte (GH.).

TEBENICHIN³ hat die Brauchbarkeit der drei unten angegebenen Methoden geprüft. Bei der Titration mit Seifenlösung hat sich gezeigt, daß zur Bildung

¹ KLUT: Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle. S. 118. Berlin: Julius Springer 1938.

² O. MAYER: Die Carbonatzahl im Rahmen der Wasseranalyse. Z. 1931, 62, 271.

³ TEBENICHIN: Methoden zur Härtebestimmung im Wasser. Journ. chem. Ind. (russ.) bespr. in C. 1930, 101, I, 874.

eines beständigen Schaumes eine erhebliche Erniedrigung der Oberflächenspannung erforderlich ist. Im Vergleich zu anderen Methoden ergibt die Bestimmung bei mittelharten und harten Wässern zu niedrige Werte und hängt vom Grad der Verdünnung ab, da die unmittelbar titrierte Lösung nicht mehr als 5—7^o haben soll. Bei weicheren Wässern, 3—5^o und darunter, sind die Fehler nur unbedeutend, so daß die Methode bei der technischen Kontrolle der Wasserreinigung gut angewandt werden kann. Die Methode WARTHA-PFEIFFER liefert gute Resultate bei harten und mittelharten Wässern, jedoch zu niedrige Werte bei weichen Wässern (unter 3^o). Die Methode von BLACHER ist gut brauchbar bei mittelharten und harten Wässern. Bei sehr weichen Wässern sind die Resultate zu hoch. Auch LEICK¹ hat die Methoden der Härtebestimmung nachgeprüft.

WOHLFEIL und GILGES² finden bei der Seifenmethode nach CLARK bei mittelharten Wässern einen um 0,5—1,0^o zu niedrigen Wert, bei härteren Wässern sogar einen um mehrere Grade zu niedrigen Wert. Sie lehnen daher die erhaltenen Werte als Härtegrade ab und schlagen die Bezeichnung Schaumfähigkeitsgrade vor.

a) Seifenmethode.

Die Härte wird durch alkoholische Seifenlösung bestimmter Konzentration als unlösliches, fettsaures Calcium oder Magnesium ausgefällt. Die Beendigung der Fällung wird durch den beim Schütteln der Flüssigkeit entstehenden bleibenden Schaum angezeigt.

Eingebürgert haben sich namentlich die Bestimmungen nach CLARK³ und BOUTRON und BOUDET⁴. Die benötigten Seifenlösungen und die Analysenvorschriften sind etwas verschieden. Die Bestimmungen sind verhältnismäßig einfach auszuführen.

Nach den Einheitsverfahren werden 40 ccm der Wasserprobe in einer Schüttelflasche⁵ unter jedesmaligem kräftigem Schütteln mit Seifenlösung (*R. Nr. 82*) nach BOUTRON und BOUDET titriert, bis ein mehrere Minuten lang beständiger Schaum entsteht.

Bei an Magnesium reichen Wässern bildet sich schon nach Bindung der Kalkhärte ein fester Schaum, der aber bei weiterem Zusatz von Seifenlösung wieder verschwindet. Beim Aufhören des Knisterns (Zerplatzen der Blasen, Gefäß ans Ohr halten) ist der Endpunkt des Seifenzusatzes erreicht.

Die an der Bürette⁶ abzulesenden verbrauchten Anteile Seifenlösung geben die Gesamthärte in deutschen Graden an. (Titriert man aus einer gewöhnlichen Bürette, so muß man die verbrauchten Kubikzentimeter minus 0,1 ccm [zur Schaumbildung nötig] $\times 5,37$ nehmen.) Ergibt sich hierbei ein Verbrauch an Seifenlösung entsprechend 2^o d und weniger, so ist der Versuch mit neuen 40 ccm

¹ LEICK: Die Härtebestimmung im Wasser. Vom Wasser 1931, 5, 171. — Zeitschr. analyt. Chem. 1932, 87, 81.

² WOHLFEIL u. GILGES: Über die praktische Bedeutung der CLARKschen Methoden bei Trink- und Gebrauchswasseruntersuchungen. Arch. Hygiene 1933, 110, 125.

³ CLARK: Jber. Chem. 1850, 608. — FAIST u. KNAUSS: Die CLARKsche Seifenmethode. Chem.-pharm. Zentralbl. 1852, Nr. 23 (vgl. auch TIEMANN-GÄRTNER, I, S. 16) sowie TILLMANS in J. KÖNIG: Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln und Gebrauchsgegenständen, S. 543. Berlin: Julius Springer 1918.

⁴ BOUTRON u. BOUDET: Compt. rend. Acad. Sciences Paris 1855, 40, 679. — Chem.-pharm. Zentralbl. 1855, 343, Nr. 26. — Vgl. auch BUJARD u. BAIER: Hilfsbuch für Nahrungsmittelchemiker, S. 465. Berlin: Julius Springer 1911.

⁵ 60—80 ccm fassende Schüttelflasche mit Ringmarken bei 10, 20 und 40 ccm.

⁶ Gießbürette oder Hahnbürette mit Einteilung in Grade deutscher Härte (22^o d auf 4,1 ccm) vgl. auch KÜHL: Neues Hydrotimeter mit automatischer Nullpunkt-Einstellung. Chem. Ztg. 1939, 63, 723.

zu wiederholen, die zuvor nach Zusatz von 0,1 ccm (3 Tropfen) alkoholischer Phenolphthaleinlösung mit $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge bis zur bleibenden schwachen Rosafärbung zu versetzen sind. Ergibt sich dagegen ein Verbrauch an Seifenlösung entsprechend 10—12° d bzw. über 20° d und mehr, so ist der Versuch mit 20 bzw. 10 ccm der Probe, die jeweils mit destilliertem Wasser auf 40 ccm zu verdünnen sind, zu wiederholen und die Verdünnung bei der Angabe des Ergebnisses zu berücksichtigen.

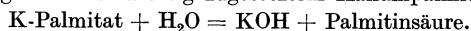
Angabe der Ergebnisse. Es werden auf Zehntel Grad (deutsche Härte) abgerundete Zahlen angegeben.

Beispiel: Gesamthärte: 12,1° dGH.

Nach LEICK¹ ist das Ende der Titration bei Anwesenheit von Magnesiumsalzen infolge des vorher auftretenden kräftigen Schaumes schlecht zu erkennen.

b) Kaliumpalmitatmethode nach BLACHER².

Die Härtebildner werden durch $\frac{1}{10}$ N.-Kaliumpalmitatlösung als Calcium- und Magnesiumpalmitat gefällt und der Endpunkt durch das Auftreten von Kalilauge infolge hydrolytischer Spaltung von überschüssig zugesetztem Kaliumpalmitat bestimmt.



Nach der Bestimmung der Carbonathärte nimmt man die auf Farbumschlag titrierte Flüssigkeit und fügt noch einige weitere Tropfen Säure hinzu. Freie Kohlensäure wird aus der Flüssigkeit entfernt, indem man mittels eines kleinen Gebläses 10 Minuten lang Luft durch die Flüssigkeit bläst oder 5 Minuten lang aufkocht und rasch abkühlt.

Falls sich eine hellgelbe Färbung zurückgebildet hat, gibt man nochmals Salzsäure bis zum Erscheinen des Umschlages zu.

Dann gibt man nach den Einheitsverfahren 1 ccm Phenolphthaleinlösung (*R. Nr. 74*) und tropfenweise $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge hinzu. Dann wird mit $\frac{1}{10}$ N.-Kaliumpalmitatlösung (*R. Nr. 47*) titriert, bis eine kräftige Phenolphthalein-Rotfärbung bestehen bleibt. Diese Rotfärbung muß durch Zusatz von 0,3 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure verschwinden, andernfalls ist der Mehrverbrauch an $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure von der zur Titration verbrauchten Menge $\frac{1}{10}$ N.-Kaliumpalmitatlösung abzuziehen.

Bei Anwendung von 100 ccm Wasser entspricht 1 ccm Kaliumpalmitatlösung 28 mg/Liter CaO oder 2,8° d.GH.

Von dem Ergebnis sind für je 1 mg/Liter an gelösten Eisen- und Manganverbindungen 0,1° abzuziehen.

Die Genauigkeit beträgt bei Anwendung von 100 ccm Wasser bei mehr als 2° d.GH. etwa 0,3—0,5°. Werden mehr als 10 ccm Kaliumpalmitatlösung verbraucht, entsprechend 28° dGH., so ist die Bestimmung mit einer geringeren Menge der wie angegeben vorbereiteten auf 100 ccm zu verdünnenden Probe zu wiederholen und die angewandte Wassermenge bei der Berechnung zu berücksichtigen. Bei salzhaltigen Wässern muß entsprechend weniger angewandt und mit destilliertem Wasser auf 100 ccm aufgefüllt werden³.

O. MAYER⁴ empfiehlt bei weichen Wässern 200 ccm in Arbeit zu nehmen, die Carbonathärte zu bestimmen, anzusäuern und auf $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{4}$ des Volumens einzukochen. Er empfiehlt weiter, statt 1 ccm Phenolphthaleinlösung nur

¹ Siehe Fußnote 1, S. 128.

² BLACHER: Das Wasser in der Dampf- und Wärmetechnik. Leipzig: Otto Spamer 1925. — BLACHER, GRÜNBERG, KISSA: Die Verwendung von Kaliumpalmitat bei der Härtebestimmung. Chem.-Ztg. 1913, 37, 56.

³ HORN: Praktische Erfahrungen bei der Bestimmung der Härte salzreicher Wässer. Kleine Mitt. Landesanst. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1917, 22, 208.

⁴ Siehe Fußnote 2, S. 127.

0,5 ccm zu nehmen. Hierdurch wird der Umschlag verzögert und der Verbrauch an Palmitat gesteigert, so daß das Endziel ohne Faktor erreicht werden kann.

Angabe der Ergebnisse. Es werden auf Zehntel Grad (deutsche Härte) abgerundete Zahlen angegeben.

Beispiel: Gesamthärte: 12,1° dGH.

e) Methode nach WARTHA-PFEIFFER¹.

Zur Bestimmung der Gesamthärte werden 200 ccm des zu untersuchenden Wassers mit Salzsäure übersättigt und auf ein Volumen von 40–50 ccm eingekocht. Die Lösung wird in einen 200-ccm-Meßkolben gespült, mit Methylorange versetzt und mit Natronlauge genau neutralisiert. Nun setzt man 20 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Sodalösung und 20 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge hinzu, kocht die Lösung auf und füllt sie nach dem Erkalten bis zur Marke mit destilliertem Wasser auf. Nach Durchmischen wird durch ein trockenes Filter filtriert, wobei die ersten 50 ccm verworfen werden. In 100 ccm des Filtrates wird der Überschuß des Alkalis mit $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure zurücktitriert. Es seien hierzu t ccm verbraucht worden. Die Härte in deutschen Graden wird nach der Formel $(20-t) \cdot 2,8$ berechnet.

Bei der Bestimmung der Gesamthärte nach WARTHA-PFEIFFER ist es besonders wichtig, einen größeren Überschuß der Soda-Natronlauge zuzusetzen, da das ausgeschiedene Calcium- und Magnesiumcarbonat nur bei einem genügenden Überschuß unlöslich ist.

Bei Anwesenheit von Eisen und Mangan wird das Verfahren ungenau, da diese Kationen ebenfalls Lauge verbrauchen.

Nach LEICK² wird die Methode, weil sie zu niedrige Werte liefert, kaum mehr angewandt, da sowohl Calciumcarbonat wie Magnesiumhydroxyd nicht gänzlich unlöslich sind. Die Löslichkeit des Kalkes wird noch durch die Anwesenheit von Neutralsalzen erhöht.

d) Bestimmung der Gesamthärte durch Bestimmung des Calciums (s. S. 120) und des Magnesiums (s. S. 122).

Der auf Calciumoxyd (CaO) umgerechnete Calciumgehalt in mg/Liter wird durch 10 dividiert. Der auf Magnesiumoxyd (MgO) umgerechnete Magnesiumgehalt in mg/Liter wird nach der Multiplikation mit 1,4 in die dem Calcium äquivalente Menge umgerechnet und ebenfalls durch 10 dividiert. Die Summe beider Zahlen ergibt die Gesamthärte des Wassers in Graden (dGH.).

e) Bestimmung der Nichtcarbonathärte (Mineralsäurehärte oder bleibende Härte).

Nichtcarbonathärte (NKH.) = Gesamthärte (GH.) minus Carbonathärte (KH.). Oft werden Erdalkalien nur als Hydrocarbonat und als Sulfat vom Wasser aufgenommen. Dann ist Nichtcarbonathärte minus Sulfathärte³ = 0.

52. Aluminium.

Aluminiumverbindungen gelangen in das Wasser beim Durchfließen durch verwitternde Gesteine.

Auch auf die Behandlung mit Aluminiumsalzen in der Reinigungstechnik⁴ und auf den Durchfluß durch Aluminiumrohre kann ein Aluminiumgehalt zurückzuführen sein (vgl. S. 315).

Der qualitative Nachweis deckt sich mit der colorimetrischen Bestimmung.

¹ PFEIFFER: Zeitschr. angew. Chem. 1902, 15, 193.

² Siehe Fußnote 3, S. 122.

³ Sulfathärte in d° = mg/Liter $\text{SO}_4 \cdot 0,058$; Chloridhärte in d° = mg/Liter $\text{Cl} \cdot 0,079$; Nitrathärte in d° = mg/Liter $\text{NO}_3 \cdot 0,045$.

⁴ Vgl. STERP: Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. VIII/1, S. 86. Berlin: Julius Springer 1939.

Quantitative Bestimmung.**a) Colorimetrische Verfahren.**

α) Mit Alizarin. Nach GAD und NAUMANN¹ beeinträchtigen das Verfahren mit Alizarin von ATACK² Eisenmengen — von 0,2 mg/Liter an — die entstehende Färbung. GAD gibt folgende modifizierte Vorschrift³:

Vorbehandlung. Bis zu 1 mg/Liter Fe wird zu 100 ccm der Wasserprobe etwa 0,2 g festes Natriumthiosulfat zugesetzt.

Ausführung. Zu 50 ccm der eventuell vorbehandelten Probe gibt man in einem Kölbchen eine der Carbonathärte entsprechende Menge $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure und vertreibt die Kohlensäure durch Einleiten von Luft. Nach Zugabe von 1 ccm 10%iger Gummi-arabicum-Lösung fügt man tropfenweise unter Umschütteln 0,5 ccm *R. Nr. 2* zu. Hierauf gibt man noch 0,5 ccm 10%ige Natriumacetatlösung und füllt in ein Colorimeterrohr um.

Dann vergleicht man mit einer Reihe von ebenso behandelten Vergleichslösungen, die aus der Aluminiumstandardlösung (*R. Nr. 5*) mit Aluminium freiem Wasser (möglichst gleicher Herkunft) bereitet wurden, von 0,05, 0,1, 0,2, 0,5 und 1 mg/Liter Al. Die Farbtöne gehen mit steigendem Gehalt an Aluminium von gelb über orange-gelb in ein kräftiges Orangerot bis in Tiefrot über. Der beste Meßbereich liegt bei einem Gehalt von 0,03—0,35 mg/Liter Al.

Fluorverbindungen stören schon in sehr geringen Mengen. Man muß dann das Verfahren mit Hämatoxylin (s. unten) anwenden.

β) Mit Hämatoxylin. Für die Bestimmung bei Gegenwart von Fluor haben GAD und NAUMANN⁴ die von ihnen angegebene Bestimmung mit Hämatoxylin⁵ (durch Vorbehandlung mit KCN) umgeändert. Siehe auch S. 200.

50 ccm der Wasserprobe versetzt man mit 3 Tropfen einer 10%igen Kaliumcyanidlösung, schüttelt um und läßt 5 Minuten stehen. Darauf fügt man 0,3 ccm Hämatoxylinlösung⁶ und 1 ccm 20%ige Ammoniumcarbonatlösung hinzu und schwenkt um. Ebenso behandelt man eine Reihe mittels der Aluminiumstandardlösung (*R. Nr. 5*) hergestellten Lösungen von 0,05—0,2 mg/Liter Aluminium. Nach 5 Minuten langem Stehen vergleicht man die entstehenden Färbungen, die je nach dem Aluminiumgehalt von rot in blauviolett übergehen.

γ) Mit Eriochromejanin. Das von ALTEN, WANDROWSKI und HILLE⁷ ausgearbeitete Verfahren ist von URBACH⁸ für die Wasseruntersuchung übernommen worden.

b) Gewichtsanalytisches Verfahren.

Das Aluminium wird aus salzsaurer Lösung bei Gegenwart von Eisen als Aluminiumphosphat⁹ gefällt. Störend wirken bei der Fällung die Metalle der ersten Schwefelwasserstoffgruppe (Pb, Cu, Sn, As, Bi und Cd). Sie sind vorher

¹ GAD u. NAUMANN: Die kolorimetrische Bestimmung des Aluminiums im Wasser. Gas- u. Wasserfach 1937, 80, 58.

² ATACK: Ein neues Reagens zum Nachweis und zur kolorimetrischen Bestimmung von Aluminium. Journ. Soc. chem. Ind. 1915, 34, 936. — C. 1916, 1, 176.

³ GAD: Die kolorimetrische Aluminiumbestimmung im Wasser mit Alizarin. Kleine Mitt. Ver. Wasser- u. Lufthyg. 1939, 15, 126.

⁴ GAD u. NAUMANN: Der Nachweis und die colorimetrische Bestimmung des Aluminiums im Trinkwasser in Gegenwart von Fluoriden. Gas- u. Wasserfach 1938, 81, 164.

⁵ Siehe Fußnote 1, vgl. auch NAUMANN: Chem.-Ztg. 1933, 57, 315.

⁶ 0,1 g Hämatoxylin werden in 100 ccm 1%iger Essigsäure gelöst.

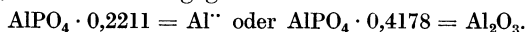
⁷ ALTEN, WANDROWSKI u. HILLE: Z. angew. Chem. 1935, 48, 273.

⁸ URBACH: Stufenphotometrische Trinkwasseranalyse. Wien u. Leipzig: Emil Haim 1937.

⁹ Weitere Verfahren siehe Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/2, S. 1223—1228. Berlin: Julius Springer 1935. Siehe auch diesen Band S. 200.

durch Fällung mit Schwefelwasserstoff (oder Natriumsulfid) in saurer Lösung zu beseitigen. Nicht störend wirken Zn, Ni, Ca, Fe und Mg.

Das Filtrat der Kieselsäureabscheidung (s. S. 115) aus 1 Liter Wasser (bei weichen Wässern mehr) wird auf 400 ccm eingedampft und unter Anwendung von Methylorange mit Ammoniak fast genau neutralisiert. Dann werden 1,8 ccm konzentrierte Salzsäure, 10 ccm 10%ige Natriumphosphatlösung, 25 ccm 20%ige Natriumthiosulfatlösung und 4,5 ccm 30%ige Essigsäure zugegeben. Sollte beim Verdünnen mit Wasser oder nach Zusatz von Natriumphosphat eine Trübung entstehen, so muß aufgekocht werden, bis eine klare Lösung erzielt ist. Die Thiosulfatlösung darf erst der vollkommen geklärten Lösung zugesetzt werden. Die Flüssigkeit wird zum Kochen erhitzt und unter Ersatz des verdampfenden Wassers 30 Minuten im Sieden erhalten. Der Niederschlag, ein Gemisch von Aluminiumphosphat und Schwefel, wird abfiltriert und mit kochend heißem Wasser stark ausgewaschen. Filtrat und Niederschlag werden im Porzellantiegel getrocknet, verascht und geglüht.



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

Beispiel: Aluminium (Al): 0,2 mg/Liter.

Umrechnungszahlen:

$$\begin{aligned} \text{mg/Liter Al}^{\text{III}} \text{ (Aluminiumion)} &= \text{mg/Liter Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,529 \\ \text{mg/Liter Al}_2\text{O}_3 \text{ (Aluminiumoxyd)} &= \text{mg/Liter Al}^{\text{III}} \cdot 1,890 \\ \text{Millival/Liter Al}^{\text{III}} &= \frac{\text{mg/Liter Al}^{\text{III}}}{8,99} = \text{mg/Liter Al}^{\text{III}} \cdot 0,111 \end{aligned}$$

53. Schwermetalle.

Schwermetalle können vor allem in bestimmten gewerblichen Abwässern vorkommen.

Der qualitative Nachweis ist in den einzelnen Kapiteln, die sich mit den betreffenden Schwermetallen befassen, angegeben.

In den natürlichen Wässern kommt meist in nachweisbaren Mengen nur Eisen und Mangan vor. Blei, Silber, Kupfer und Zink können entweder durch die Wasserbehandlung oder durch die Fortleitung oder Speicherung des Wassers aufgenommen werden. Gewöhnlich sind nur ein oder zwei dieser genannten Schwermetalle im Wasser enthalten. Häufig wird man das Wasser zur Bestimmung durch Einengung konzentrieren müssen. Das Wasser ist vorher anzusäuern. Eine orientierende Vorprüfung kommt hauptsächlich für Eisen, Mangan, Zink, Kupfer und Blei in Frage, da diese relativ häufig vorkommen.

4 Colorimeterrohre werden wie folgt beschickt:

Rohr I. Etwa 100 ccm Wasser (eventuell nach Einengung), 1 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 + 9), etwa 0,5 g Ammoniumchlorid, 1—2 Tropfen Natriumsulfidlösung (*R. Nr. 67*). Tritt Braunfärbung auf, so ist Blei, Kupfer oder beides anwesend.

Rohr II. Etwa 100 ccm Wasser (eventuell nach Einengung), 2—3 Tropfen 10%ige Kaliumcyanidlösung (vorübergehende Gelbfärbung durch Eisen). Nach Entfärbung fügt man etwa 1 g Ammoniumchlorid und 1—2 Tropfen Natriumsulfidlösung hinzu. Tritt dieselbe Färbung wie in Rohr I auf, so ist nur Blei anwesend. Ist die Färbung in Rohr I kräftiger als die in Rohr II, so ist Blei und Kupfer, und ist Probe II ungefärbt, so ist nur Kupfer anwesend.

Die Hälfte der Probe I wird nach Zufügung der obigen Reagenzien in Rohr III filtriert und mit Natriumacetat versetzt. Darauf setzt man 1 Tropfen Natriumsulfidlösung hinzu. Weiße Fällung zeigt Zink an.

Die zweite Hälfte der Probe I wird in Rohr IV filtriert und mit etwas Ammoniak versetzt. Färbt sich das Wasser dunkler, so sind Eisen-, Mangan- oder Zinkionen zugegen. Tritt sodann nach Zusatz von etwas Weinsäurepulver Entfärbung ein, so ist nur Eisen und Mangan oder eines von beiden Metallen anwesend. In diesem Falle ist auf Eisen und Mangan gesondert zu prüfen.

Am besten gibt die Emissionsspektralanalyse darüber Auskunft, ob ein Wasser durch Schwermetalle verunreinigt ist, und ob das aufbereitete Wasser in dieser Hinsicht allen Anforderungen genügt. Die Vorzüge der Spektralanalyse zeigen sich nach PFEILSTICKER¹ deutlich, wenn viele Proben auf verschiedene Elemente zu prüfen sind. Außerdem kommt man mit sehr geringen Wassermengen aus, da nur einige Milligramme Glührückstand, wofür 50—100 ccm Wasser genügen, gebraucht werden.

PFEILSTICKER hat den Verlauf des Gehaltes von Blei, Zink, Chrom, Eisen, Mangan usw. im Neckar und seinen Nebenflüssen spektralanalytisch verfolgt und die Analysentechnik vervollkommenet (Absorptionsspektralanalyse s. S. 156).

Da der größte Fehler des einfachen Lichtbogens die starke Wärmeentwicklung ist, hat GERLACH² einen Abreibbogen konstruiert. Die Zündung für den Abreibbogen erreicht PFEILSTICKER³ durch Hochfrequenzüberlagerung.

54. Eisen.

Eisen kommt in den meisten Wässern in kleineren oder größeren Mengen vor. Häufig ist es nur in Spuren nachweisbar. Im Grundwasser ist Eisen gewöhnlich als Ferrosalz, und zwar vorwiegend als Bicarbonat enthalten. Es fällt dann beim Stehen an der Luft als Ferrihydroxyd aus. Grundwässer können neben Eisen noch Ammoniak und Schwefelwasserstoff gelöst (vgl. S. 301, 309 Beurteilung) enthalten. Außerdem kann das Eisen an Huminstoffe gebunden sein. Humusreiche Bäche und Flüsse können bis über 0,5 mg/Liter Eisen enthalten. Eisen in organischer Bindung, also im entionisierten Zustand⁴, läßt sich einwandfrei erst nach Zerstörung der organischen Stoffe nachweisen.

In Meerwässern, in Wässern aus Kohlen-, namentlich aus Braunkohlengebieten, die zum Teil durch Auslaugungen von Schlackenhalde und Grubenwässern beeinflußt werden, und in sauren, durch Industrieabwässer verunreinigten Wässern kann das Eisen in Form von Ferro- oder Ferrisulfat häufig neben geringen Mengen freier Schwefelsäure vorhanden sein und läßt sich durch Belüftung nicht entfernen.

Eisen ist ein häufiger Bestandteil von Abwässern aus Beizereien und chemischen Fabriken. Eine Bestimmung des Eisengehaltes ist auch erforderlich bei Untersuchungen der Abläufe aus Kläranlagen und bei der Untersuchung von Vorflutern. In den meisten Fällen ist die Eisenbestimmung, z. B. bei Vorflutern und bei Abwässern, in der unfiltrierten Probe auszuführen, wenn vorausgesetzt werden kann, daß die etwa ausgeschiedenen Eisenverbindungen ursprünglich gelöst waren. Andernfalls ist die Bestimmung in der filtrierten und in der unfiltrierten Probe notwendig. Das gleiche gilt, wenn anzunehmen ist, daß durch unsachgemäße Probeentnahme eine Aufwühlung von Eisenschlamm ein-

¹ PFEILSTICKER: Die Spektralanalyse in der Wasserchemie. Vom Wasser 1936, 11, 238. — Die Bedeutung der Spektralanalyse für die Wasserwerke. Gas- u. Wasserfach 1936, 79, 638.

² GERLACH: Die chemische Emissionsspektralanalyse. Leipzig 1933. Bd. 2/II, S. 3.

³ PFEILSTICKER: a) Der Abreibbogen mit Hochfrequenzzündung. Zeitschr. Elektrochem. 1937, 43, 719. — b) Erfahrung mit dem selbstzündenden Abreibbogen. Zeitschr. Metallkunde 1938, 30, 211.

⁴ Vgl. BODE: Die Entfernung von entionisiertem Eisen aus Wasser. Vom Wasser 1933, 7, 133.

getreten ist, der normalerweise im Wasser nicht gelöst enthalten ist (vgl. Kapitel Probeentnahme).

Schüttelprobe. Mit dem zu untersuchenden Wasser wird eine 1- oder 2-Liter-Flasche zur Hälfte gefüllt und das Wasser in der Flasche mehrmals mit Luft kräftig durchgeschüttelt. Man läßt dann die Flasche ruhig stehen. Ist Eisen in leicht ausscheidbarer Form vorhanden — und dieses interessiert vom hygienischen und technischen Standpunkt¹ aus in erster Linie — so trübt sich innerhalb weniger Stunden bis zu einigen Tagen das Wasser und es scheidet sich weiterhin ein brauner Niederschlag von Ferrhydroxyd aus. Man kann ihn auf einem Filter sammeln, in verdünnter Salzsäure lösen und diese Lösung auf Eisen prüfen.

Qualitativer Nachweis.

Tritt in der mit Salzsäure angesäuerten Probe nach Zusatz von Kaliumrhodanid eine Rotfärbung ein, so sind Ferrverbindungen vorhanden. Wird das Wasser vorher einer Oxydation unterworfen und dann mit Kaliumrhodanid versetzt, so zeigt die Rotfärbung das Gesamteisen an. Als Oxydationsmittel nimmt man meistens nach Ansäuern mit Salzsäure einige Tropfen Wasserstoffsuperoxyd. Bei stark gefärbten und verschmutzten Wässern gibt man 2 Tropfen konzentrierte Salzsäure, eine Messerspitze Kaliumchlorat zu 10 ccm Wasser, kocht zur Vertreibung des gebildeten Chlors auf und fügt dann 1 ccm 20%ige Kaliumrhodanidlösung hinzu.

Aus der Stärke der Rotfärbung beim Nachweis des Gesamteisens gegenüber dem der Ferrverbindungen kann man auf den Gehalt an Ferroverbindungen schließen.

Quantitative Bestimmung des Gesamteisens.

a) Vorbehandlung.

Störend wirken organische Stoffe. Für eine einwandfreie Eisenbestimmung ist daher die möglichst vollständige Zerstörung dieser Stoffe notwendig. Zu diesem Zweck dampft man etwas Wasser, meist 100 ccm, in einer Platinschale auf dem Wasserbad zur Trockne, gibt eine Messerspitze Kaliumpersulfat oder 2 ccm konzentrierte Schwefelsäure auf den Rückstand und schmilzt bei kleinstmöglicher Flamme, bis keine Schwefelsäuredämpfe mehr entweichen.

NACHTIGALL und BEYER² empfehlen das von LEHMANN und REUSS³ ausgearbeitete Verfahren, zum Trockenrückstand in einer Platinschale Kaliumnitrat- und Natriumcarbonatlösung zuzugeben, zu trocknen und dann zu schmelzen.

Die nach den verschiedenen Verfahren gewonnenen Rückstände nimmt man mit verdünnter Salzsäure auf.

b) Colorimetrische Verfahren.

Direkte Bestimmung. α) Mit Kaliumrhodanid. Man gibt zu 100 ccm des zu untersuchenden Wassers in einem Colorimeterrohr 3 ccm 25%ige Salzsäure oder man löst den nach der Vorbehandlung gewonnenen Rückstand in 3 ccm 25%iger Salzsäure und füllt im Colorimeterrohr auf 100 ccm auf. Dann fügt man einige Tropfen Bromwasser oder 0,5 ccm 3%iges Wasserstoffsuperoxyd hinzu und verdampft dieses. Nach Zugabe von 0,5 ccm 40%iger Kaliumrhodanidlösung wird mit Eisenstandardlösungen (*R. Nr. 34*) von bekanntem Eisengehalt, die die gleichen Zusätze erhalten haben, verglichen.

¹ Die Enteisung kann durch einfache Belüftung und Filtration erfolgen.

² NACHTIGALL u. BEYER: Einfluß und Beseitigung organischer Stoffe bei der kolorimetrischen Eisenbestimmung im Wasser. Arch. Hygiene 1928, 100, 35.

³ LEHMANN u. REUSS: Eine kolorimetrische Methode für die Bestimmung des Eisens im Wasser. Z. 1927, 54, 374.

Den Farbvergleich kann man auch im Colorimeter nach MEINCK-HORN¹ ausführen. Die Farbtrommel ist möglichst vor Licht geschützt aufzubewahren.

Nach URBACH² führt die Kaliumrhodanidreaktion schon bei größerem Salzgehalt des zu untersuchenden Wassers zu unbrauchbaren Resultaten.

β) Mit Sulfosalicylsäure. Nach LABIN und KILL³ gibt man zu 100 ccm des zu untersuchenden Wassers in einem Colorimeterrohr 2 ccm 2 N.-Ammoniumchloridlösung, um einer möglichen Fällung des Magnesiumhydroxyds vorzubeugen, und säuert mit 2 N.-Salzsäure an, bis Kongopapier blau gefärbt wird. Nach Zugabe von 2 ccm 20%iger Sulfosalicylsäure tritt bei Anwesenheit von Ferrisalzen eine rosarote Färbung auf. Nach Zusatz von 2 ccm 10%iger Ammoniaklösung geht die Farbe in ein intensives Gelb über. Beide Färbungen werden mit Eisenstandardlösungen (*R. Nr. 34*) von bekanntem Eisengehalt, die die gleichen Zusätze erhalten haben, verglichen.

Ferrosalze reagieren in saurer Lösung mit Sulfosalicylsäure nicht, ergeben aber in alkalischer Lösung die gleiche gelbe Färbung wie Ferriverbindungen. Mittels der Methode können im sauren Gebiet nicht weniger als 0,2 mg Ferriionen im Liter bestimmt werden. Im alkalisch-ammoniakalischen Bereich ist die Empfindlichkeit größer, so daß Gesamteisengehalte von 0,03 mg an aufwärts bestimmt werden können.

Nitrit wirkt störend auf die Bestimmung der Ferriionen, nicht jedoch auf die Bestimmung des Gesamteisengehaltes.

URBACH⁴ gibt in Anlehnung an die Methode eine stufenphotometrische Bestimmung mit Sulfosalicylsäure an.

Indirekte Bestimmung nach Ausfällung durch Ammoniak. Für die Feinbestimmung des Eisens oder bei Färbungen des Wassers ist das Eisen zweckmäßig vorher mit Ammoniak auszufällen.

Man versetzt 200 ccm des zu untersuchenden Wassers mit 3 ccm Salzsäure und 0,5 ccm 3%igem Wasserstoffsuperoxyd, erhitzt zum Sieden und verdampft etwas mehr als 100 ccm, oder man löst den nach der Vorbehandlung gewonnenen Rückstand in 3 ccm 25%ige Salzsäure, verdünnt mit knapp 100 ccm Wasser und erhitzt nach Zusatz von 0,5 ccm 3%iges Wasserstoffsuperoxyd. In die siedende Lösung gibt man Ammoniak bis zur deutlichen alkalischen Reaktion. Das ausgeschiedene Ferrihydroxyd wird durch ein eisenfreies Filter abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen und in 3 ccm 25%iger Salzsäure gelöst, dann mit heißem Wasser nachgewaschen. Man kühlt in einem Colorimeterrohr ab, fügt 1 ccm 40%ige Kaliumrhodanidlösung hinzu und vergleicht die entstehende Färbung mit der Färbung einer entsprechend behandelten Menge Eisenstandardlösung (*R. Nr. 34*).

Nach den Einheitsverfahren beträgt die Grenze der Nachweisbarkeit und Genauigkeit bei Anwendung von 200 ccm Wasser 0,05 mg/Liter Fe⁺⁺⁺.

Ergibt sich bei der Bestimmung ein Verbrauch an Eisenlösung von mehr als 5 ccm, dann ist der Eisenhydroxydniederschlag in nämlicher Weise in einem Meßkolben zu lösen, bis zur Marke aufzufüllen und ein entsprechender Teil dieser Lösung zur colorimetrischen Bestimmung zu verwenden. Bei der Berechnung ist die angewendete Wassermenge dann zu berücksichtigen.

Ergibt sich bei der Bestimmung ein Verbrauch an Eisenlösung von weniger als 0,2 ccm entsprechend 0,1 mg/Liter Fe, dann ist der Versuch unter Anwendung einer größeren Wassermenge zu wiederholen, wenn eine genauere Erfassung des Eisengehaltes erforderlich ist.

¹ Fa. Bergmann & Altmann. Berlin NW 7.

² URBACH: Stufenphotometrische Mikroanalyse des Trink- und Nutzwassers. 12. Mitt. Quantitative Bestimmung des Eisens. Mikrochemie 1934, 15, 207.

³ LABIN u. KILL: Eine kolorimetrische Eisenbestimmung in Trink- und Abwässern mittels Sulfosalicylsäure. Zeitschr. Hyg., Infekt.-Krankh. 1931, 112, 719.

⁴ URBACH: Stufenphotometrische Trinkwasseranalyse. Wien: Emil Haim 1937.

Ergibt sich bei der Bestimmung ein Verbrauch an Eisenlösung von mehr als 5 ccm, entsprechend 2,5 mg/Liter Fe, oder ist aus der Niederschlagsmenge ein höherer Eisengehalt zu erwarten, dann ist die maßanalytische Bestimmung am Platze.

Im Komparator von HELLIGE¹ lassen sich Eisengehalte von 0,01—0,055 mg in 10 ccm Flüssigkeit bestimmen. Enthält ein Wasser 0,1—5,5 mg/Liter Fe, so ist der mit Ammoniak erzielte Niederschlag aus 100 ccm Wasser in untenstehenden Mengen 10%iger Salzsäure zu lösen, mit den angegebenen Mengen Wasser und 20%iger Kaliumrhodanidlösung zu versetzen und die Farbe im Komparator zu bestimmen. Es empfiehlt sich, mit selbst hergestellten Eisenlösungen nachzueichen.

	0,1—0,55 mg/Liter Fe ccm	0,5—2,75 mg/Liter Fe ccm	1,0—5,5 mg/Liter Fe ccm
10%ige Salzsäure	1	5	10
Destilliertes Wasser	10	50	100
20%ige Kaliumrhodanidlösung .	1	5	10

O. MAYER² will das organisch gebundene Eisen aus der Differenz aus dem Gesamteisen und dem anorganisch gebundenen Eisen, für dessen Bestimmung er eine Vorschrift angibt, bestimmen.

c) Maßanalytisches Verfahren.

Man löst den nach der Vorbehandlung gewonnenen Rückstand in etwa 20 ccm Salzsäure, verdünnt auf 100 ccm und erhitzt zum Sieden, oder man dampft 500 ccm des mit Salzsäure angesäuerten Wassers auf 200 ccm ein. Dann reduziert man durch tropfenweisen Zusatz von Stannochlorid (*R. Nr. 87*) die Ferriverbindungen zu Ferroverbindungen, bis die Tüpfelprobe auf Kaliumrhodanidpapier keine Ferriionen mehr ergibt. Ein Überschuß an Stannochlorid ist sorgfältig zu vermeiden. Nach dem Abkühlen und Auffüllen auf 250 ccm setzt man 25 ccm gesättigte Quecksilberchloridlösung zu. Den rein weißen Niederschlag (Graufärbung zeigt Überschuß an Stannochlorid an) spült man in eine Porzellanschale über. Nach Zugabe von 25 ccm Mangansulfatlösung (*R. Nr. 61*) titriert man mit $\frac{1}{100}$ N.-Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden Rosafärbung. 1 ccm $\frac{1}{100}$ N.-Kaliumpermanganat entspricht 0,56 mg Fe oder 0,718 mg FeO oder 0,798 mg Fe₂O₃.

Bestimmung der Ferriverbindungen.

Ferriverbindungen lassen sich einwandfrei nur in einem an organischen Stoffen armen Wasser feststellen, da die Zerstörung der organischen Substanz entweder auf einer Oxydation oder auf einer Reduktion beruht.

Man gibt zu 100 ccm des zu untersuchenden Wassers 3 ccm 25%ige Salzsäure und 0,5 ccm 40%ige Kaliumrhodanidlösung und colorimetriert. Bei einem höheren Gehalt als 2 mg/Liter Fe in Ferriform ist vorher zweckmäßig zu verdünnen.

Bestimmung der Ferroverbindungen.

Die Bestimmung ist aus dem gleichen Grunde wie bei Ferriverbindungen angegeben, nur in einem an organischen Stoffen armen Wasser möglich.

α) Mit Isonitrosoacetophenon nach KRÖHNKE³. Das gesamte Eisen geht als blaue Komplexverbindung quantitativ in Chloroform über. Setzt man über diesen Punkt hinaus noch einige Tropfen Ammoniak hinzu, so ist dies ohne

¹ Fa. F. Hellige u. Co. Freiburg i/Br.

² O. MAYER: Bestimmung des Eisens. *Z.* 1930, 60, 195.

³ KRÖHNKE: Über Nachweis und Bestimmung sehr kleiner Eisenmengen im Wasser. *Gas- u. Wasserfach* 1927, 70, 510.

Einfluß auf die Intensität der Blaufärbung. Nur die wäßrige Lösung färbt sich dabei gelblich durch die gleichzeitige Bildung des Ammoniumsalzes des Isonitrosoacetophenons. Mangan, auch in größeren Mengen, stört nicht. Nur Kupfer, Nickel und Kobalt müssen vorher entfernt werden.

10 ccm Wasser (bei Eisengehalten von 0,05—0,5 mg/Liter, bei größeren Eisengehalten weniger) werden mit 0,5 ccm N.-Schwefelsäure versetzt und mit 1 ccm Isonitrosoacetophenon¹ unterschichtet. Unter Schütteln gibt man so lange 2%ige Ammoniaklösung tropfenweise hinzu, bis eine Blaufärbung des Chloroforms erkennbar ist. Die quantitative Bestimmung erfolgt durch Farbvergleich mit einer Skala, die aus Lösungen mit 0,05, 0,1, 0,3, 0,4 und 0,5 mg/Liter Fe⁺⁺ mit Hilfe von *R. Nr. 35* bereitet werden kann.

β) Mit α—α₁-Dipyridyl. Schon BLAU² hat festgestellt, daß Dipyridyl mit Ferrosalzen rotgefärbte Verbindungen bildet. FEIGL, HAMBURG und KRUMHOLZ³ haben ein Verfahren zur colorimetrischen Bestimmung kleinster Eisenmengen auf Grund dieser Reaktion ausgearbeitet. H. MÜLLER⁴ hat das Verfahren zur Eisenbestimmung in Wasser umgearbeitet. In Anlehnung an diese Arbeiten gibt BODE⁵ eine Arbeitsvorschrift, in der er zunächst die organischen Stoffe in einem KJELDAHL-Kolben zerstört und dann das Gesamteisen bestimmt.

Bei der direkten Bestimmung der Ferroverbindungen, für die ich das etwas abgeänderte Verfahren geprüft habe, darf keine vorherige Oxydation oder Reduktion erfolgen. Man gibt zu 100 ccm Wasser 0,3 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Schwefelsäure und 1 ccm einer 0,4%igen Dipyridyllösung⁶ in $\frac{1}{20}$ N.-Schwefelsäure. Man mischt vorsichtig und läßt 10 Minuten stehen. Dann colorimetriert man im MICHAELIS-Block gegen Mattscheibe mit Eisenstandardlösungen (*R. Nr. 35*) von bekanntem Eisengehalt.

Da bei manchen Wässern eine endgültige Rotfärbung erst später eintritt, beobachtet man nach mehreren Stunden noch einmal. Ist die Färbung zu stark, so wiederholt man die Bestimmung und verdünnt vorher mit eisenfreiem destilliertem Wasser. Bei der Berechnung muß die erfolgte Verdünnung berücksichtigt werden.

Angabe der Ergebnisse. Es werden auf Zehntel Milligramm abgerundete Zahlen angegeben, wenn nicht besondere Bedingungen die Angabe von Hundertsteln erforderlich machen.

Beispiel: Eisen (Fe⁺⁺): 0,2 mg/Liter. Bei Millivalangabe entspricht 1 Millival Fe⁺⁺ 27,9 mg, Fe⁺⁺⁺ 18,6 mg.

Umrechnungszahlen:

mg/Liter Fe ⁺⁺ (Ferroion)	= Millival/Liter Fe ⁺⁺ · 27,92 = mg/Liter FeO · 0,777
mg/Liter FeO (Ferrooxyd)	= mg/Liter Fe ⁺⁺ · 1,287
mg/Liter Fe ⁺⁺⁺ (Ferroion)	= mg/Liter Fe ₂ O ₃ · 0,6994
mg/Liter Fe ₂ O ₃ (Ferrooxyd)	= mg/Liter Fe ⁺⁺⁺ · 1,430.

55. Mangan.

Bevor in Breslau⁷ 1906 ein plötzliches Auftreten von Mangan im geförderten Trinkwasser in katastrophaler Weise erfolgte, wurde das Wasser sehr selten

¹ 1,5 g des reinen Salzes (Fa. Heyl & Co., s. Fußnote 6) werden in 200 ccm Chloroform gelöst. ² BLAU: Monatsh. Chem. 1898, 19, 647.

³ FEIGL, HAMBURG, KRUMHOLZ: Zeitschr. analyt. Chem. 1932, 99, 199.

⁴ H. MÜLLER: Die Verwendung von α—α₁-Dipyridyl zur Bestimmung von Ferro- und Gesamteisen in natürlichen Wässern. Mikrochemie 1933, 12, 307.

⁵ BODE: Die Entfernung von entionisiertem Eisen aus Wasser. Vom Wasser 1933, 7, 133.

⁶ 1 g = 11,90 RM. (Fa. Heyl & Co., früher Fränkel & Landau, Oberschöneweide bei Berlin).

⁷ DEBUSMANN: Die Ursachen der Wasserkalamität in Breslau und die bisherigen Maßnahmen zu ihrer Beseitigung. Bericht der 48. Jahresversammlung des Vereins von deutschen Gas- und Wasserfachmännern. München: Oldenbourg 1909.

auf Mangan untersucht. Es ist mehr im Wasser enthalten als man früher annahm. Meist kommt das Mangan neben dem Eisen als Ferrosalz vor. Es gibt aber auch Grundwässer, die völlig eisenfrei sind und nur Mangan enthalten. Bei sehr geringer Carbonat- und hoher Nichtcarbonathärte kann man annehmen, daß es als Mangansulfat gelöst ist. Es ist dann schwer aus dem Wasser zu entfernen. Die Entmanganungsverfahren sind eingehend von SIERP¹ beschrieben worden.

Zur Bestimmung führt man die Manganverbindungen in höhere Oxydationsstufen des Mangans über. Diese gehen mit einigen organische Stoffe enthaltenden Reagenzien gefärbte Verbindungen ein und machen aus Kaliumjodid Jod frei. Unter bestimmten Bedingungen kann man das Mangan in Kaliumpermanganat überführen. Dies Verfahren ist für Mangan beweisend, während die beiden ersten Reaktionen auch durch andere oxydierende Stoffe hervorgerufen werden können.

Qualitativer Nachweis.

a) Nach TILLMANS und MILDNER². Die gleiche Reaktion, aber umgekehrt, wird zum Nachweis von Ozon verwendet (s. S. 81).

10 ccm Wasser werden in einem kleinen, mit Glasstopfen verschließbaren Mischzylinder mit etwa 0,1 g kristallisiertem Kaliumperjodat 1 Minute lang kräftig durchgeschüttelt. Man säuert dann mit genau 3 Tropfen Eisessig an, gibt 5 Tropfen einer 0,1%igen Lösung von Tetramethyldiamidodiphenylmethan in 96%igem Alkohol³ und schüttelt nochmals kurz durch. Bei Gegenwart von Mangan tritt sofort eine reine Blaufärbung ein. Die Färbung verblaßt bald. Die Empfindlichkeitsgrenze liegt bei etwa 0,05 mg/Liter.

b) Nach VOLLHARD⁴. 50 ccm Wasser kocht man mit 5 ccm 25%iger Salzsäure. Nach geringer Abkühlung setzt man etwa 0,5 g (1 Messerspitze) manganfreies Bleisuperoxyd unter Umschütteln hinzu und erhitzt 2—3 Minuten lang zum Sieden. Nach dem Absetzen hat die Flüssigkeit je nach dem Mangangehalt eine schwache bis stark rotviolette Färbung.

OLSZEWSKI⁵ gibt einen Nachweis mit Benzidin nach FEIGL⁶ an.

Quantitative Bestimmung.

a) Colorimetrische Verfahren. α) Nach MARSHALL⁷. Die Methode ist in die Einheitsverfahren aufgenommen worden.

Störend wirken Chlorid und organische Stoffe. Chlorid bis zu 300 mg/Liter zerstört man durch Salpetersäure und Silbernitrat. Organische Stoffe werden beim Fällen von Chlorid durch 5—10 Minuten langes Kochen nach Zusatz von 10 ccm 25%iger Salpetersäure zerstört.

Wenn das Wasser sehr viel Chlorid oder organische Stoffe enthält, so verdampft man das Wasser nach Ansäuern mit etwas Schwefelsäure in einer Platinschale, raucht den Rückstand mit 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure unter

¹ SIERP: Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. VIII/1, S. 139. Berlin: Julius Springer 1939.

² TILLMANS: a) Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser. S. 112. Halle a. Saale: Wilhelm Knapp 1932. — b) MILDNER: Über den Nachweis und die Bestimmung kleinerer Mengen Mangan im Wasser. Inaug.-Dissertation Frankfurt a. M. 1914.

³ Die Lösung darf nicht gefärbt sein.

⁴ VOLLHARD: Vgl. WASMUTH: Zeitschr. angew. Chem. 1929, 42, 133.

⁵ OLSZEWSKI: Empfehlenswerte Methoden zur Trinkwasseruntersuchung. Chem.-Ztg. 1923, 47, 273.

⁶ FEIGL u. NEUBER: Beiträge zum Nachweis der Elemente der Schwefelwasserstoffgruppe. Zeitschr. analyt. Chem. 1936, 62, 369.

⁷ MARSHALL: Siehe auch Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/2, S. 1231. Berlin: Julius Springer 1935.

Erhitzen (eventuell auf dem Sandbad) ab, löst den nicht mehr gefärbten Rückstand in verdünnter Salpetersäure und füllt auf 100 ccm auf. MÜHLENBACH¹ dampft bei geringsten Mengen Mangan in kochsalz- und kiesel-säurereichen Wässern 1—2 Liter ein, zersetzt Chlorid durch Behandeln mit konzentrierter Salpetersäure und entfernt die Kieselsäure durch Filtertiegel.

Die Benachteiligung durch Eisen hebt man durch Zusatz von Natriumphosphat auf.

Zu 100 ccm gibt man in einen 300 ccm fassenden ERLÉNMEYER-Kolben 10 ccm 25%ige Salpetersäure und einige Tropfen Silbernitratlösung, so daß das Chlorid ausgefällt wird und noch ein kleiner Überschuß an Silbernitrat vorhanden ist. Zweckmäßig gibt man so viel $\frac{1}{50}$ N.-Silbernitratlösung hinzu, wie man bei der Bestimmung von Chlorid verbrauchte, und darüber hinaus noch 1 ccm mehr. Man erhitzt zum Sieden und gibt 10 ccm 10%ige Ammoniumpersulfatlösung zu. Die Probe läßt man dann 10 Minuten lang kochen, bis die klare Flüssigkeit ein Maximum der Permanganatfärbung erreicht hat. Nach sofortiger Abkühlung bringt man die Lösung in ein Colorimeterrohr und füllt in ein zweites 100 ccm destilliertes Wasser, das unter Zusatz von 10 ccm Salpetersäure je Liter abgekocht und wieder abgekühlt wurde, und gibt nach LÜHRIG² abgemessene Mengen $\frac{1}{100}$ N.-Kaliumpermanganatlösung zu. 1 ccm entspricht 0,11 mg Mn.

Die besten Farbunterschiede liegen zwischen 0,1—0,6 mg/Liter. Man nimmt somit entsprechend kleinere oder größere Wassermengen, kleinere Mengen nach Zugabe von destilliertem Wasser oder größere nach Einengung des mit Salpetersäure angesäuerten Wassers.

Entsprechend einem Vorschlag von TILLMANS und MILDNER³ kann man auch mit geringeren Wassermengen in Reagensgläsern arbeiten. In von mir etwas abgeänderter Arbeitsweise füllt man bei einem Mangangehalt bis zu 0,5 mg/Liter in ein Reagensglas 20 ccm Wasser, 1 ccm konzentrierte Salpetersäure und so viel $\frac{1}{10}$ N.-Silbernitratlösung, wie dem Chloridgehalt entspricht und darüber hinaus noch 1 Tropfen mehr. Das Glas stellt man in ein siedendes Wasserbad, dann gibt man etwas krystallisiertes Ammoniumpersulfat (etwa eine Messerspitze) zu und erhitzt bis zu einer Gesamterhitzungsdauer von 20 Minuten, kühlt sofort ab. In ein zweites Reagensglas gibt man 20 ccm, wie oben angegeben, behandeltes destilliertes Wasser und fügt aus einer in $\frac{1}{100}$ ccm eingeteilten Pipette Kaliumpermanganatlösung zu und colorimetriert. 0,1 ccm $\frac{1}{100}$ N.-Kaliumpermanganatlösung bei Anwendung von 20 ccm Wasser entsprechen 0,55 mg/Liter Mn. Bei einem Gehalt von über 0,5 mg/Liter Mn nimmt man 10 ccm Wasser und die Hälfte der Zusätze.

TILLMANS und MILDNER⁴ nehmen zum Vergleich eine alkalische Phenolphthaleinlösung.

β) Nach R. SCHMIDT⁵. SCHMIDT oxydiert zunächst durch Lufteinblasen in alkalischer Lösung das Mangan, setzt die von KOLTHOFF zum Nachweis von freiem Chlor (s. S. 84) empfohlene 2%ige Dimethylparaphenylendiaminchlorhydratlösung hinzu, säuert mit Citronensäure an und vergleicht mit Methylrotlösungen, die mit Manganlösungen von bekanntem Gehalt (*R. Nr. 62*) eingestellt wurden.

¹ MÜHLENBACH: Zur Bestimmung geringster Manganmengen in chlorid- und kiesel-säurereichen Wässern. *Z.* 1938, **76**, 254.

² LÜHRIG: Die kolorimetrische Bestimmung kleiner Manganmengen im Wasser. *Chem.-Ztg.* 1914, **38**, 781.

³ TILLMANS: Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser. S. 114 Halle a. Saale: Wilhelm Knapp 1932.

⁴ Siehe Fußnote 3, sowie 2b S. 138.

⁵ R. SCHMIDT: Eine Nachweis- und Bestimmungsmethode für geringe Mengen Mangan. *Chem.-Ztg.* 1927, **51**, 1015.

BARIL¹ hat das Verfahren zu einer stufenphotometrischen Bestimmung umgearbeitet.

b) Maßanalytisches Verfahren. Man versetzt 200 ccm Wasser (je nach dem Mangengehalt mehr oder weniger) mit 5 ccm Schwefelsäure (1 + 3) und dampft bis zur Bildung weißer Dämpfe ein. Nun verdünnt man mit destilliertem Wasser auf etwa 100 ccm. (Ist die Probe stark durch organische Stoffe gefärbt, so muß sie mit Schwefelsäure abgedampft, mit einigen Körnchen Kaliumbisulfat gegläht und dann mit Wasser aufgenommen werden. Die Lösung wird zweckmäßig filtriert und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert.) Nach Zugabe von 0,5 g Kaliumpersulfat wird die Lösung mindestens 1 Stunde gekocht. Bei eisenhaltigem Wasser löst man in der Flüssigkeit 8 g Natriumphosphat. Nach Zusatz von Kaliumjodid und Stärkelösung titriert man bis zum Verschwinden der Blaufärbung. 1 ccm $\frac{1}{100}$ N.-Thiosulfatlösung = 0,01 Millival = 0,275 mg Mn, somit bei Anwendung von 200 ccm Wasser = 1,375 mg je Liter Mangan.

Prüfung der Wirksamkeit von Entmanganungskies. Durch Braunstein findet eine katalytische Zersetzung von Wasserstoffsperoxyd unter Freiwerden von Sauerstoff statt. Der freiwerdende Sauerstoff ist abhängig von der Oberfläche des Braunsteins und liefert nach TILLMANS² somit ein Mittel, die Wirksamkeit von Entmanganungsmaterial schnell im laufenden Betriebe zu kontrollieren.

Angabe der Ergebnisse. Es werden auf Zehntel Milligramm abgerundete Zahlen angegeben. Mengen unter 0,1 mg/Liter sind nur unter Anwendung größerer Wassermengen und entsprechendem Einengen bei gleicher Vorbereitung quantitativ genau bestimmbar.

Beispiel: Mangan (Mn): 0,3 mg/Liter.

Bei Millivalangabe entspricht 1 Millival Mn-Ion 27,47 mg.

Umrechnungszahlen:

mg/Liter Mn ⁺⁺ (Manganion)	= Millival/Liter Mn ⁺⁺ · 27,47	= mg/Liter MnO · 0,774
mg/Liter MnO (Manganooxyd)	= mg/Liter Mn ⁺⁺ · 1,291	
mg/Liter MnO ₂ (Mangansperoxyd)	= mg/Liter Mn ⁺⁺ · 1,58	= mg/Liter Mn ₂ O ₃ · 1,10
mg/Liter Mn ₂ O ₃ (Manganooxyd)	= mg/Liter Mn ⁺⁺ · 1,44	= mg/Liter MnO ₂ · 0,91

56. Zink.

Durch Angriff des Wassers auf verzinkte Materialien, z. B. auf verzinkte Rohre usw., kann es Zink enthalten. In etwas größeren Mengen kommt es in den Abwässern von Beizereien, Galvanisieranstalten usw. meist neben Kupfer und Nickel vor. Ein Gehalt an Zink wird außerdem in Abwässern von Vulkanfiberfabriken und von Zinkaufbereitungsanlagen gefunden. Nach MEINCK³ kommt es meist als Zinksulfat in Abwässern aus Zinkblendegruben und Zinkblendezechwerken vor. (Siehe auch S. 316 u. 337.)

Qualitativer Nachweis.

a) Man dampft etwas Wasser ein und löst den Abdampfrückstand in ein wenig Salpetersäure. Die Lösung bringt man mit etwas Kobaltlösung auf einen Fließpapierstreifen, trocknet, verbrennt an einer Platinspirale und glüht. Bei Gegenwart von Zink ist die Asche grün gefärbt (RINMANN'S-Grün).

¹ BARIL: Stufenphotometrische Bestimmung des Mangans im Trink- und Nutzwasser. Mikrochemie 1935, 18, 250. — Vgl. auch URBACH: Stufenphotometrische Trinkwasseranalyse. Wien: Emil Haim & Co. 1937.

² TILLMANS u. HIRSCH: Die physikalisch-chemischen Vorgänge bei der Entmanganung von Trinkwasser. Gas- u. Wasserfach 1927, 70, 25. — Weitere Versuche über die adsorbierende Wirksamkeit von Braunstein und die Abhängigkeit des Ausmaßes der Adsorption von der Beschaffenheit des Braunsteins. Gas- u. Wasserfach 1928, 71, 481.

³ MEINCK: Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1932, 8, 100.

Läßt man zinkcarbonathaltiges Leitungswasser einen Tag lang bedeckt stehen, so bemerkt man nach MELDRUM¹ auf der Wasseroberfläche ein dünnes Häutchen, das man mit etwas Fließpapier abnehmen kann und das sich von einem etwaigen Ölhäutchen durch seine Löslichkeit in Säure unterscheidet. Nach Befeuchten mit Kobaltlösung nimmt man die obengenannte Reaktion vor.

b) Andere etwa vorhandene Schwermetalle sind vorher auszuscheiden. Man dampft zu diesem Zweck ungefähr 100 ccm Untersuchungswasser nach Ansäuern mit Salzsäure auf etwa 20 ccm ein und filtriert nach Einleiten von Schwefelwasserstoff von dem entstandenen Niederschlag ab. Zu einem Teil des Filtrates gibt man etwas Natriumacetat² und leitet nochmals Schwefelwasserstoff ein. Es fällt weißes, in verdünnter Salzsäure lösliches Zinksulfid aus. Etwa ausgeschiedener Schwefel ist unlöslich. Den anderen Teil des Filtrates befreit man durch Kochen vom Schwefelwasserstoff, filtriert nach Umschütteln mit etwas zerfasertem Filtrierpapier vom ausgeschiedenen Schwefel ab und gibt Kaliumferrocyanidlösung zu. Es fällt weißes Zinkferrocyanid aus.

Quantitative Bestimmung.

a) **Nephelometrisches Verfahren.** Nach LEHMANN³ (in der Fassung von OLSZEWSKI⁴) gibt man zu 200 ccm Untersuchungswasser (oder nach Eindampfen einer mit Salzsäure angesauerten größeren Menge Wasser auf 200 ccm) das entsprechend der Vorbehandlung (s. unter maßanalytisches Verfahren) von Kupfer und Blei befreit wurde, etwas Bromwasser, verdampft das überschüssige Brom und übersättigt mit Ammoniak. Man filtriert vom Eisen- und Manganniederschlag, kocht das Ammoniak weg, kühlt auf etwa 55°C ab, versetzt mit 5 g Natriumacetat, 5 ccm 1%iger Gummi-arabicum-Lösung sowie 2 ccm 5%iger Kaliumferrocyanidlösung und läßt 3 Stunden stehen. Gleichzeitig behandelt man ebenso verdünnte Zinkstandardlösungen (*R. Nr. 94a*) und vergleicht die entstehenden Trübungen.

Nach MELDRUM¹ setzt man die Vergleichslösungen zweckmäßig mit zinkfreiem Wasser derselben Herkunft wie das Untersuchungswasser an und säuert beide mit Salzsäure (nicht Essigsäure) an. (Siehe ferner S. 200.)

BARTOW und WEIGL⁵ füllen in ein Colorimeterrohr 1 ccm Schwefelsäure (1 + 1), das zu untersuchende Wasser (100 ccm) und 1 ccm einer 10%igen Kaliumferrocyanidlösung, schütteln und colorimetrieren mit gleich behandelten Zinklösungen. Bei einem Zinkgehalt von 1 mg je Liter tritt innerhalb einiger Minuten eine schwache Opaleszenz, bei 5 mg/Liter Zn eine sofortige starke Trübung auf.

b) **Colorimetrisches Verfahren.** Nach FISCHER und LEOPOLDI⁶ kann man mit Dithizon Kupfer und Zink bestimmen, wenn durch Zugabe von Kaliumcyanidlösung die durch andere Metalle hervorgerufene Färbung ausgeschaltet wird.

STROHECKER, RIFFART und HABERSTOCK⁷ berichten über Versuche, Blei, Kupfer und Zink in einem Untersuchungsgang mit Hilfe des Stufenphotometers unter Verwendung von Dithizon in Wässern zu bestimmen.

¹ MELDRUM: Nachweis und Bestimmung des Zinks im Wasser. Chem. News 1917, 116, 271, 295 u. 308. — C. 1918, 1, 1188. Ref. Wasser u. Abwasser 1918/19, 13, 111.

² Vgl. DEDE: Die Fällung des Zinksulfids aus Lösungen mit einem höheren Gehalt an Natriumchlorid. Ber. Dtsch. chem. Ges. 1928, 61, 2248.

³ LEHMANN: Beiträge zur Bestimmung des Zinks. Journ. Gasbeleuchtung u. Wasserversorgung 1913, 56, 117.

⁴ Vgl. OHLMÜLLER-SPITTA: Untersuchung und Beurteilung des Wassers und Abwassers. Berlin: Julius Springer 1931.

⁵ BARTOW u. WEIGL: Zinc in water supplies. (Zink im Leitungswasser.) Ind. and Eng. Chem. 1932, 24, 463—465. Ref. Wasser u. Abwasser 1933, 31, 10.

⁶ FISCHER u. LEOPOLDI: Wissenschaftl. Veröffentl. Siemens-Konzern 1933, 12, H. 1.

⁷ STROHECKER, RIFFART u. HABERSTOCK: Die stufenphotometrische Bestimmung von Blei, Kupfer und Zink mittels Dithizon in Wässern und Lebensmitteln 1937, 74, 155.

GAD und NAUMANN¹ geben eine verbesserte Methode zur Zinkbestimmung in Wässern an. Vorbehandlung. Bei Anwendung von 5 ccm Wasser stört ein Gehalt an Eisen bis zu 10 mg/Liter Fe, an Blei bis zu 10 mg/Liter Pb und an Mangan bis zu 3 mg/Liter Mn die Bestimmung nicht. Ebenso wirkt Kupfer bis zu einem Gehalt von etwa 1 mg/Liter Cu nicht störend. Bei Gegenwart von Kupfer erhält man keine reinen Rotfärbungen, sondern ins Bräunliche gehende Mischfarben. Man fügt daher den anderweitig ermittelten Kupfergehalt auch den Vergleichslösungen vor Zusatz der Reagenzien zu, oder man schüttelt nach FISCHER² (vgl. S. 150) das Kupfer nach Ansäuern mit Schwefelsäure mit einer Dithizonlösung in Tetrachlorkohlenstoff aus. Bei größeren Kupfermengen beseitigt man das Kupfer wie in der Vorbehandlung für das maßanalytische Verfahren (s. unten) angegeben.

Ausführung. Man verdünnt 5 ccm Untersuchungswasser mit destilliertem Wasser auf 50 ccm und fügt unter jedesmaligem Umschwenken 0,5 ccm 10%ige Seignettesalzlösung, 1 ccm 20%ige Kaliumbicarbonatlösung und 0,5 ccm einer 0,05%igen alkoholischen Dithizonlösung (*R. Nr. 32*) hinzu. In der gleichen Weise behandelt man eine Reihe von Verdünnungen der Zinkstandardlösung, (*R. Nr. 94a*) die einem Gehalt von 0,2—10 mg/Liter Zn entsprechen. Man erhält gut unterscheidbare Färbungen, die mit zunehmendem Zinkgehalt von rein gelb über orange-gelb, orange-rot nach tief blautichig-rot übergehen. Bei einem Gehalt von 0,02—0,3 mg/Liter Zn nimmt man zweckmäßig ohne Verdünnung direkt 50 ccm Wasser und verfährt wie oben beschrieben. Die störenden Stoffe machen sich dann jedoch stärker bemerkbar. Wenn angängig, nimmt man für die Vergleichslösungen ein zinkfreies Wasser derselben Herkunft wie das Untersuchungswasser.

e) Maßanalytisches Verfahren. Vorbehandlung. Störend wirken organische Substanzen, Schwermetalle (Kupfer, Blei, Eisen), sowie Calcium, Magnesium und Aluminium.

Nach GAD² entfernt man organische Substanzen durch Kochen des mit Wasserstoffsuperoxyd oder Ammoniumpersulfat versetzten mit Schwefelsäure angesäuerten Wassers oder in besonderen Fällen durch Abrauchen des Abdampfückstandes mit etwas konzentrierter Schwefelsäure mit nachfolgendem schwachem Glühen. Der Glührückstand wird mit 5 ccm 30%iger Schwefelsäure und 100 ccm heißem Wasser aufgenommen.

Kupfer und Blei werden als Sulfid in mineral-saurer Lösung entfernt. Zur Entfernung von Kupfer leitet man in die vorher zum Sieden erwärmte Lösung Schwefelwasserstoff ein, bis sie sich abgekühlt hat. Das abfiltrierte Kupfersulfid wird mit 2%iger Schwefelsäure nachgewaschen und durch Kochen vom Schwefelwasserstoff befreit. Nach einigem Umschütteln filtriert man mit zerfasertem Filtrierpapier. — Kupfer kann auch durch Elektrolyse beseitigt werden. Zu diesem Zweck verwendet man normale Platinnetzelektroden und elektrolysiert die verdünnte schwefelsaure Lösung nach GAD² mit 2—3 Volt Klemmspannung bei 70—80° unter Verwendung eines Rührers. Nach etwa 30 Minuten ist die Kupferabscheidung beendet und nach etwa weiteren 3 Minuten kann von dem ausgeschiedenen Kupfer abfiltriert werden.

Calcium, Magnesium, Eisen und Aluminium können in ammonsalzhaltiger Lösung durch einen Überschuß an Ammoniak und Ammoniumphosphatlösung ausgefällt und abfiltriert werden.

¹ GAD u. NAUMANN: Der Nachweis und die kolorimetrische Bestimmung von Zink im Wasser mit Dithizon. Gas- u. Wasserfach 1939, 82, 168.

² GAD: Die Bestimmung größerer Mengen Zink in gewerblichen Abwässern. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Luftthygiene 1938, 14, 110.

Ausführung. Zu 100 ccm der von Kupfer befreiten Lösung gibt man 5—10 ccm 20%ige Ammoniumchloridlösung, 20 ccm 25%iges Ammoniak und 10 ccm 5%ige Ammoniumphosphatlösung und läßt unter häufigem Kratzen an der Glaswand und öfterem Umrühren mindestens 2 Stunden stehen, filtriert und wäscht mit 3%igem Ammoniak aus. Die so vorbehandelte Lösung wird in einer Porzellanschale unter häufigem Umrühren auf dem Wasserbad auf etwa 20—50 ccm eingeeengt. Nach dem Erkalten filtriert man das ausgeschiedene Zinkammoniumphosphat auf ein quantitatives Filter, wäscht mit möglichst wenig 5%iger Ammoniumsulfatlösung aus, gibt das Filter in ein Becherglas und löst den Niederschlag unter gelindem Erwärmen in einer bestimmten Menge (10—50 ccm) $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure. Nach dem Erkalten fügt man 3 Tropfen einer 0,1%igen alkoholischen Dimethylgelblösung hinzu und titriert mit $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge bis zum Umschlag in rein gelb zurück. 1 ccm der verbrauchten $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure entspricht 3,269 mg Zn.

d) **Gewichtsanalytisches Verfahren.** Nach L. W. WINKLER¹ kann man den unter c) gewonnenen abfiltrierten Zinkammoniumphosphatniederschlag mit starkem Alkohol behandeln und dann bei 132° C trocknen und als wasserfreies Zinkammoniumphosphat wägen.

Angabe der Ergebnisse. Es werden auf Zehntel Milligramm abgerundete Zahlen je Liter angegeben.

Beispiel: Zink (Zn): 1,2 mg/Liter.

57. Chrom.

Chrom kommt besonders in Abwässern von Färbereien, Gerbereien (Chromgerbereien), Lederfabriken usw. in Form von Chromsalzen oder als Chromat vor. Eine Bestimmung ist wegen der Schädigungen, die Chrom infolge seiner Giftigkeit hervorbringen kann, notwendig.

Qualitativer Nachweis.

a) Spektralanalytisch²: Vgl. S. 133. b) In der Schmelze: Man schmilzt den Abdampfückstand mit Soda und Salpeter. Chrom ist an der gelben Färbung des Alkalichromates zu erkennen. Man löst die Schmelze und säuert an:

α) mit Phosphorsäure (Spez. Gewicht 1,3), bis sich Kongopapier scharf bläut. Dann gibt man etwas 1%ige alkoholische Diphenylcarbacidlösung hinzu. Es entsteht eine rot-violette Färbung;

β) mit Essigsäure und führt folgende Reaktionen aus: 1. Zusatz von Silbernitratlösung: Es entsteht rotbraunes Silberchromat. 2. Zusatz von Bleiacetatlösung: Gelbes Bleichromat fällt aus, das in überschüssiger Natronlauge löslich ist. Man kann den Nachweis auch als Tüpfelreaktion ausführen. Man bringt einen Tropfen der Lösung der Schmelze auf Filterpapier und gibt einen Tropfen Bleiacetat hinzu. Chrom ist noch nachweisbar, wenn es in einer Verdünnung von 1:7460 vorliegt³. 3. Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd: Man versetzt 1 ccm 3%iges Wasserstoffsuperoxydlösung mit etwas verdünnter Schwefelsäure und etwa 2 ccm Äther und schüttelt kräftig durch. Dann fügt man einige Tropfen der gelösten Schmelze hinzu und schüttelt wieder durch. Chromsäure ist durch Blaufärbung des Äthers erkennbar (bei $\frac{1}{10}$ mg Chromsäure intensiv blau, bei $\frac{1}{100}$ mg noch sichtbar bläulich). Siehe auch Fußnote 1, S. 144.

¹ WINKLER: Ausgewählte Untersuchungsverfahren für das chemische Laboratorium. S. 112. Stuttgart: Ferdinand Enke 1931.

² Vgl. PFELSTICKER: Die Spektralanalyse in der Wasserchemie. Vom Wasser 1936, 11, 242.

³ Vgl. FEIGL: Tüpfel- und Farbreaktionen als mikrochemische Arbeitsmethoden. Mikrochemie 1923, 1, 4.

Quantitative Bestimmung.

a) **Colorimetrisches Verfahren.** Nach LAPIN, HEIN und SORIN² gibt man in einen ERLÉNMEYER-Kolben zu 100 ccm der Wasserprobe 5 ccm 20%ige Natriumhydroxydlösung, ein wenig Soda und 1 ccm 30%iges Wasserstoff-superoxyd. Man kocht 15 Minuten lang zur Umwandlung der Chromverbindungen in Chromate. Nach etwas Abkühlung gibt man 0,1 g Kupferoxyd zu. Je nach der Wärme der Flüssigkeit tritt eine lebhaftere Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds ein. Man kocht 10 Minuten und taucht den Kolben nach Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds in kaltes Wasser, filtriert, neutralisiert mit 6—7 ccm Phosphorsäure (Spez. Gewicht 1,3), bis sich Kongopapier scharf bläut, füllt auf 100 ccm auf und gibt 1 ccm 1%ige alkoholische Diphenylcarbacidlösung hinzu. Nach 5 Minuten vergleicht man mit 100 ccm Wasser, dem man tropfenweise Kaliumpermanganatvergleichslösung (15 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Kaliumpermanganatlösung werden auf 100 ccm aufgefüllt) bis zur Farbgleichheit zufügt.

Die Anzahl der Kubikzentimeter Kaliumpermanganatlösung dividiert durch 10 = mg/Liter Chrom. Die Empfindlichkeitsgrenze liegt bei 0,01 mg/Liter, bei geringerem Gehalt muß eingedampft werden.

Chromverbindungen wollen LAPIN, HEIN und SORIN² dadurch bestimmen, daß sie zu 100 ccm des zu untersuchenden Wassers einen Tropfen einer gesättigten Aluminiumsulfatlösung geben, nach Umschütteln und nach 10 Minuten langem Stehenlassen filtrieren. Das Filtrat wird mit Phosphorsäure (Spez. Gewicht 1,3) bis zur starken Blaufärbung des Kongopapiers angesäuert, dann vergleicht man nach Zusatz von 1 ccm 1%iger alkoholischer Diphenyl-Karbazidlösung mit Kaliumpermanganatvergleichslösung wie oben. Zieht man die so erhaltenen Chromate von der Gesamtchrombestimmung ab, so erhält man den Gehalt an Chromverbindungen.

b) **Maßanalytisches Verfahren.** Nach TILLMANS³ säuert man eine 1-Liter-Probe des durchgeschüttelten unfiltrierten Abwassers mit Salzsäure an, gibt Alkohol zu und erwärmt unter Umrühren eine Stunde lang auf dem Wasserbad. Das gelbliche Chromsalz fällt man durch einen geringen Überschuß an Ammoniak aus, filtriert und wäscht mit heißem Wasser. Man trocknet, verascht, schmilzt mit Sodasalpeter, löst, filtriert, säuert mit Schwefelsäure an und titriert die Chromsäure mit $\frac{1}{10}$ N.-Ferroammoniumsulfat (vgl. TREADWELL⁴) durch Tüpfeln mit frisch bereiteter Ferricyankaliumlösung. Bei Abwesenheit von Ferrosalzen oder anderen oxydierenden Substanzen kann die Bestimmung auch auf jodometrischem Wege ausgeführt werden. 1 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Natriumthiosulfatlösung entspricht 2,53 mg Cr_2O_3 . (Siehe auch S. 200.)

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

Beispiel: Chrom (Cr): 0,2 mg/Liter.

58. Blei.

In natürlichen Wässern kommt Blei kaum vor, höchstens in Gegenden, wo ein entsprechender Bergbau betrieben wird. Meist entsteht der Bleigehalt erst nachträglich. Wird ein Wasser durch Bleileitungen verteilt oder in Hoch-

¹ Vgl. Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/2, S. 1419. Berlin: Julius Springer 1935.

² LAPIN, HEIN u. SORIN: Die Bestimmung des Chroms und der Chromate in Abwässern. Zeitschr. Hyg., Infekt.-Krankh. 1936, 117, 171.

³ TILLMANS: Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser. S. 190. Halle a. Saale: Wilhelm Knapp 1932.

⁴ TREADWELL: Analytische Chemie. Leipzig: Franz Deuticke.

behältern, die mit Bleiplatten ausgelegt sind, aufbewahrt, so tritt je nach den bleilösenden Eigenschaften des Wassers eine größere oder geringere Aufnahme von Blei ein. Siehe auch S. 316 und 337.

Qualitativer Nachweis.

Das Bleilösungsvermögen ist am zweckmäßigsten experimentell zu bestimmen (s. Bestimmung des Bleilösungsvermögens S. 147).

Da sich Blei leicht an den Gefäßwandungen abscheidet, ist die Probeflasche, deren Inhalt auf Blei untersucht werden soll, bei der Füllung anzusäuern. Bei eingesandten, nicht angesäuerten Wasserproben ist es notwendig¹, das Wasser zuvor mit Essigsäure anzusäuern, da sonst zu wenig Blei gefunden wird.

Bei stark gefärbten Wässern setzt man 1 g Calciumcarbonat je Liter zu. Hierdurch wird das Blei aus dem Wasser gefällt, der Niederschlag wird in Essigsäure gelöst und das Blei bestimmt.

Nach SCHOORL² empfiehlt es sich, krystallisiertes Calciumcarbonat zu nehmen, da präcipitiertes Calciumcarbonat den Nachteil besitzt, daß die im Wasser vorhandenen Huminstoffe adsorbiert werden, was bei der colorimetrischen Bestimmung stört.

WILLBERG³ gibt Calciumchloridlösung zu und dann nach dem Umschütteln Soda-lösung.

Wenn Schwermetalle wie Blei, Kupfer und Zink in Trinkwässern vorkommen, so rühren sie meist von dem Angriff des Wassers auf die Leitungsrohre her. Es wird daher selten der Fall sein, daß sie gleichzeitig alle drei zusammen vorhanden sind. Andererseits ist zu erwarten, daß ihre Menge gering sein wird.

Sind keine anderen Metalle als Eisen und Mangan im Wasser enthalten, kann Essigsäure zum Ansäuern benutzt werden. Gibt man nun Natriumsulfid hinzu, so ist die bei einem Wasser, welches 0,5 mg/Liter Blei enthält, eintretende bräunliche Färbung bei Anwendung von 100 ccm Wasser schon ziemlich kräftig. Bei einiger Übung läßt sich in dieser Weise noch ein Bleigehalt von 0,3 mg je Liter sicher nachweisen.

Ist neben Blei doch noch Kupfer und Zink enthalten, so versetzt man das Wasser im Reagensglas nacheinander mit etwas Seignettesalzlösung, einigen Tropfen starker Natronlauge und fügt einige Tropfen einer 10%igen Kaliumcyanid-lösung sowie frisch bereitetes Schwefelwasserstoffwasser hinzu. Eine gelbbraune bis bräunliche Färbung deutet auf die Gegenwart von Blei hin.

Quantitative Bestimmung.

Vorbehandlung. Störend wirken gefärbte organische Stoffe.

An organischen Stoffen reiche, stark gefärbte Wässer werden mit etwas konzentrierter Salpetersäure oder mit einigen Krystallen Kaliumchlorat und etwas Salzsäure eingedampft. Der Rückstand wird mit durch Essigsäure angesäuertem destilliertem Wasser aufgenommen.

a) Colorimetrisches Verfahren. α) Nach L. W. WINKLER⁴. Nach GAD⁵ beseitigt man den störenden Einfluß des Eisens durch Zusatz 50%iger Seignettesalzlösung. Aluminium und Zink werden durch starke Natronlauge in

¹ Vgl. HÖLL: Die Bestimmung des Bleigehaltes im Trinkwasser. Dtsch. Apoth.-Ztg. 1935, Nr. 8.

² SCHOORL: Untersuchung von Leitungswasser auf kleine Mengen Kupfer und Blei. Zeitschr. analyt. Chem. 1932, 88, 325.

³ WILLBERG: Die Bestimmung von Blei im Trinkwasser. Z. 1935, 69, 85.

⁴ WINKLER: Zeitschr. angew. Chem. 1913, 26, 38; 1914, 27, 544.

⁵ GAD: Eine einfache Methode zur Bestimmung von Blei im Trinkwasser. Gas- u. Wasserfach 1936, 79, 105.

lösliches Aluminat bzw. Zinkat umgewandelt. Kupfer wird entsprechend dem WINKLERSchen Vorschlag mit einigen Tropfen Kaliumcyanidlösung in eine nicht mehr reagierende komplexe Verbindung überführt.

BRUNS und TÄNZLER¹ haben das von WINKLER² angegebene Verfahren in essigsaurer und alkalischer Lösung geprüft und bei letzterer Bestimmungsart einen doppelt so tiefen Farbton erhalten, der auch bei geringen Bleimengen bis 0,08 mg/Liter deutlich zu erkennen ist. Bei noch kleineren Bleigehalten sind größere Wassermengen unter Zusatz von etwas verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbad zur Trockne einzudampfen und der Rückstand mit destilliertem Wasser aufzunehmen. GAD³ gibt folgende Arbeitsvorschrift:

100 ccm des, wie oben angegeben, bei der Entnahme vorher angesäuerten Wassers oder der angesäuerten Lösung des nach der Zerstörung der organischen Stoffe verbliebenen Rückstandes neutralisiert man zunächst mit Natronlauge. Dann gibt man nacheinander 5 ccm 50%ige Seignettesalzlösung, 3 ccm 27%ige reine Natronlauge und 2 Tropfen 10%ige Kaliumcyanidlösung zu. Nach jedem Zusatz wird gut umgeschüttelt. Dann gibt man 2 Tropfen Natriumsulfidlösung (*R. Nr. 67*) und mischt durch Umschwenken. Nach 1 bis 2 Minuten kann die bei einem Bleigehalt auftretende bräunliche Färbung mit Bleistandardlösungen (*R. Nr. 20*) von bekanntem Bleigehalt verglichen werden.

Die Vorschrift ist in die Einheitsverfahren übernommen worden.

URBACH⁴ hat das WINKLERSche Verfahren zu einer stufenphotometrischen Bestimmung umgearbeitet und gibt neben Natriumsulfid etwas Gummi-arabicum hinzu.

Nach REESE und DROST⁵ nimmt man für die Vergleichslösung, wenn irgend zugänglich, bleifreies Wasser derselben Herkunft wie die zu untersuchende Probe.

LIEBKNECHT und GERB⁶ setzen zu 100 ccm Wasser eine Mischung von 1 ccm 1%iger Gummi-arabicum-Lösung, 0,5 ccm 30%ige Essigsäure und 0,1 ccm 10%ige Natriumsulfidlösung. Da die gelbbraune Färbung des Bleisulfidsoles sehr genau mit der einer alkalischen Huminsäurelösung⁷ übereinstimmt, wird diese mit einer Bleisalzlösung von bekanntem Gehalt geeicht und zur Colorimetrierung benutzt.

β) Nach IWANOFF⁸. Man versetzt nach der Arbeitsvorschrift von BORINSKI⁹ die zu untersuchende, eventuell vorher neutralisierte Wasserprobe mit einer 1%igen Natriumbisulfidlösung und mischt mittels eines passend umgebogenen Glasstabes. Bei Gegenwart von Blei (unter 1 mg/Liter erst nach einigen Minuten) tritt eine milchig-weiße Trübung ein. Eisen, Kupfer, Aluminium, Nickel, Magnesium und Calcium beeinflussen die Reaktion nicht. Zinn, besonders in Stannoform, stört.

Die Trübungen werden mit gleichbehandelten Bleilösungen von bestimmtem Gehalt entweder gegen eine schwarze Unterlage oder in einem Nephelometer verglichen.

Trübungen, die nach 10 Minuten eintreten, sind nicht mehr zu berücksichtigen.

¹ BRUNS u. TÄNZLER: Über die hygienische Bedeutung des Vorkommens von Blei im Trinkwasser und die kolorimetrische Bestimmung des Bleis. *Gesundh.-Ing.* 1936, 59, 485.

² Siehe Fußnote 4, S. 145. ³ Siehe Fußnote 5, S. 145.

⁴ URBACH: Stufenphotometrische Trinkwasseranalyse. Wien: Emil Haim & Co. 1937.

⁵ REESE u. DROST: *Zeitschr. angew. Chem.* 1914, 27, 307.

⁶ LIEBKNECHT u. GERB: Colorimetrische Bleibestimmung besonders im Wasser. *Zeitschr. angew. Chem.* 1932, 45, 744.

⁷ Huminsäurelösung: 0,25 g Huminsäure (Merck) werden mit 2,5 ccm 10%iger Natronlauge verrieben und in 300 ccm destilliertem Wasser kalt gelöst, filtriert und ohne Auswaschen des Rückstandes auf 1 Liter aufgefüllt.

⁸ IWANOFF: *Chem.-Ztg.* 1914, 38, 54.

⁹ BORINSKI: Ein rascher und einfacher Nachweis gesundheitsschädlicher Bleimengen. *Gesundh.-Ing.* 1926, 46, 296.

γ) Nach FISCHER und LEOPOLDI¹. STROHECKER² hat mittels Dithizon eine stufenphotometrische Bestimmung ausgearbeitet. Das Blei kann in einem Arbeitsgang neben Zink und Kupfer bestimmt werden.

b) **Maßanalytisches Verfahren.** Das ursprüngliche jodometrische Verfahren von DIEHL und TOPF wurde verschiedentlich modifiziert^{3, 4}. Das als Bleisulfid gefällte Blei wurde zu Bleisulfat oxydiert, dies mit Natronlauge und Essigsäure aufgenommen und das Blei als Chromat gefällt. Das Bleichromat wurde unter Zugabe von Kaliumjodid gelöst und mit Natriumthiosulfat titrimetrisch bestimmt. Die Einheitsverfahren geben nachstehende vereinfachte Vorschrift:

100—1000 ccm der Probe werden auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit 3 ccm konzentrierter Salpetersäure befeuchtet und erneut zur Trockne gebracht. Der so behandelte Rückstand wird in 10 ccm Wasser und 0,1 ccm Salpetersäure aufgenommen, gegebenenfalls filtriert und gründlich ausgewaschen, mit 5 ccm 20%iger Natriumacetatlösung und 2 ccm 10%iger Kaliumchromatlösung versetzt. Nach 1/2stündigem Stehen ist das gebildete Bleichromat abzufiltrieren und mit essigsäurehaltigem Wasser (3%ig) auszuwaschen. Das Bleichromat wird zur Bestimmung in Salzsäure unter Zugabe von 1 g Kaliumjodid gelöst und mit 1/100 N.-Natriumthiosulfatlösung unter Anwendung von 1 ccm 1%iger Stärkelösung als Indicator titriert.

1 ccm 1/100 N.-Natriumthiosulfatlösung entspricht 0,6907 mg Blei. Bei der Berechnung ist die angewandte Wassermenge zu berücksichtigen.

Angabe der Ergebnisse. Es werden auf Zehntel, bei Anwendung von 1000 ccm Wasser auf Hundertstel Milligramm abgerundete Zahlen angegeben.

Beispiel: Blei (Pb): 0,2 bzw. 0,23 mg/Liter.

Bei Millivalangabe entspricht 1 Millival Pb-Ion 103,6 mg.

Umrechnungszahlen:

$$\begin{array}{l} \text{mg/Liter Pb}^{\cdot\cdot} \text{ (Bleiion)} = \text{Millival/Liter Pb}^{\cdot\cdot} \cdot 103,605 = \text{mg/Liter PbO} \cdot 0,928 \\ \text{mg/Liter PbO (Bleioxyd)} = \text{mg/Liter Pb}^{\cdot\cdot} \cdot 1,075. \end{array}$$

Prüfung eines Wassers auf Bleilösungsvermögen. Bleiepidemien, wie 1930 in Leipzig⁵, werden zu vermeiden sein, wenn man den Bleigehalt des Wassers durch regelmäßige Untersuchungen von dem in Bleileitungen, besonders in neu verlegten, über Nacht stagnierendem Wasser feststellt. Außerdem ist das Bleilösungsvermögen des Leitungswassers durch Laboratoriumsversuche an neuen Bleirohren dauernd zu überwachen.

Hat man das Wasser einer zentralen Wasserversorgung zu prüfen, so läßt man ein neues Bleirohr von mindestens 3 m Länge und 20 mm lichte Weite, das an den beiden Enden Absperrhähne hat, anschließen. In der Nähe des einen Absperrhahns wird ein Abflußhahn angebracht. Man läßt das Wasser zunächst einige Stunden durchströmen, schließt dann die beiden Absperrhähne und läßt das Wasser 12 Stunden im Rohr stehen. Darauf öffnet man den Absperrhahn, bei dem kein Abflußhahn angebracht ist, läßt 100 ccm Wasser durch den Hahn ablaufen, entnimmt dann 250 ccm Wasser und säuert mit 2 ccm verdünnter Essigsäure an.

¹ FISCHER u. LEOPOLDI: Wissenschaftl. Veröffentl. Siemens-Konz. 1933, 12, H. 1.

² STROHECKER, RIFFART u. HABERSTOCK: Die stufenphotometrische Bestimmung von Blei, Kupfer und Zink mittels Dithizon in Wässern und Lebensmitteln. Z. 1937, 74, 155.

³ Siehe Fußnote 5, S. 146.

⁴ Die Bestimmung kleinster Mengen Blei im Leitungswasser. Arb. kaiserl. Gesundh. Amt 1914, 48, 155.

⁵ a) KRUSE: Was lehren uns die Leipziger Bleivergiftungen durch Trinkwasser? Zeitschr. Hyg., Infekt.-Krankh. 1936, 118, 143. — b) FUHSS, BRUHNS u. HAUPT: Die Bleivergiftungsgefahr durch Trinkwasser. Dresden: Theodor Steinkopff 1938.

Viele Wässer bilden bald eine Schutzschicht, die die Bleilöslichkeit erheblich verringert. Man läßt daher das Wasser ständig durch das Versuchsrohr durchlaufen, läßt das Wasser von Zeit zu Zeit 12 Stunden im Rohr stehen und bestimmt den Bleigehalt. Nach einiger Zeit zerschneidet man das Rohr und sieht nach, ob es angegriffen ist oder ob sich ein Schutzbelag gebildet hat.

Bei Wässern, die mit einer Handpumpe gefördert werden, kann man nur den Angriff des Wassers auf blankes Bleirohr wie folgt feststellen¹:

Man stellt in einen mit schräg abgeschnittenem Glasstopfen verschließbaren Standzylinder von ungefähr 1 Liter Inhalt ein der Höhe des Zylinders entsprechendes Stück eines halbierten, etwa 1—2 cm starken Bleirohres ein, nachdem seine Oberfläche mit stark verdünnter Salpetersäure gereinigt, in destilliertem Wasser sorgfältig längere Zeit abgewaschen und darauf mit einem sauberen Tuch abgetrocknet und blank poliert worden ist. Dann wird das zu untersuchende Wasser in den Zylinder längere Zeit unter Vermeidung des Miteintritts von Luft eingeleitet (bis sich der Inhalt des Zylinders mehrere Male erneuert hat). Der Zylinder wird dann mit dem Glasstopfen so geschlossen, daß keine Luft zwischen dem Stopfen und dem Wasser mit eingeschlossen wird. Nach frühestens 12 Stunden wird der Zylinder geöffnet, das mit einer reinen Pinzette gefaßte Bleirohr mehrere Male durch das Wasser auf- und niedergezogen, um etwa anhaftende ungelöste Bleisalze von dem Bleirohr abzuschütteln, und das — unfiltrierte — Wasser nach den oben geschilderten Methoden auf seinen Bleigehalt untersucht.

Soll in einem bereits fertig installierten Hause das Wasser auf Blei untersucht werden, so sperrt man die Leitung von abends 7 Uhr bis zum anderen Morgen 7 Uhr unter Plombierung ab. Es wird das zuerst abfließende Wasser in einer Menge von 1 Liter zweckmäßig in vier 250-ccm-Flaschen abgefüllt. Zu jeder Flasche gibt man 2 ccm verdünnte Essigsäure. Nach mindestens 2 Minuten langem Ablaufen 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 Ablaufen erforderlich.

59. Zinn.

Zinn tritt gewöhnlich nur in Spuren in Wässer über. Durch Weißblechfabriken kann aber eine Verunreinigung von Brunnenwässern mit Zinn vorkommen.

Qualitativer Nachweis der Stannosalze. Filtrierpapier wird mit einer Lösung von Phosphormolybdänsäure getränkt, kurz über Ammoniak gehalten (wobei Ammoniumphosphormolybdat entsteht) und getrocknet². Bringt man nun 1 Tropfen des auf Zinn zu prüfenden Wassers auf das Papier, so färbt sich dieses bei Anwesenheit von Zinn blau. Der Nachweis gelingt nach FEIGL und NEUBER³ noch mit einem Tropfen einer Lösung, welche 0,6 mg/Liter Sn⁺⁺ enthält. Wasser mit geringem Zinngehalt ist vorher durch Eindampfen zu konzentrieren.

¹ Preußen, Ministerialerlaß, betr. die Gesichtspunkte für Beschaffung eines brauchbaren, hygienisch einwandfreien Wassers. Vom 23. April 1907. Minist.bl. Med.-Angel. 1907, 158.

² Das so bereitete Filterpapier kann vorrätig gehalten werden.

³ FEIGL u. NEUBER: Nachweis des Zinns mit Ammoniumphosphormolybdat als Farb-reaktion. Zeitschr. analyt. Chem. 1923, 62, 382.

Quantitative Bestimmung. 2—3 Liter Wasser werden mit verdünnter Salzsäure angesäuert und eingedampft. Den Rückstand schmilzt man mit Soda und Salpeter. Die Schmelze wird in Wasser gelöst und Natriumsulfidlösung zugefügt. Gelber Niederschlag zeigt die Gegenwart von Zinn an. Das ausgeschiedene gelbe Stannosulfid wird abfiltriert und nach dem Glühen gewogen¹.

Angabe der Ergebnisse. Es werden auf Zehntel Milligramm abgerundete Zahlen je Liter angegeben.

Beispiel: Zinn (Sn): 0,6 mg/Liter.

60. Kupfer.

Kupfer ist in natürlichen Wässern (z. B. gelegentlich in Moorwässern) höchstens in Spuren vorhanden. Da es nicht nur zur Algenbekämpfung, sondern auch zur Entkeimung ebenso wie Silber² verwendet wird, kann es allein oder neben Silber im Wasser enthalten sein (vgl. Quantitative Bestimmung a γ). Auch bei der Verwendung von kupfernen Rohren (häufig als Abzweig von eisernen Rohren) kann Kupfer neben Eisen im Wasser gelöst auftreten (vgl. Quantitative Bestimmung a γ). In manchen gewerblichen Abwässern, z. B. in den Abwässern von Kupferhütten, Beizereien, Galvanisieranstalten, Messingziehereien, Verkupferungsanstalten usw. findet es sich in verhältnismäßig größeren Mengen. Siehe auch S. 318 und 337.

Qualitativer Nachweis.

Für die Anreicherung von Kupfer allein eignet sich frisch gefälltes Magnesiumhydroxyd nach SCHOORL³ besser als das bei Blei verwendete Calciumcarbonat. Man versetzt 1 Liter des zu untersuchenden Wassers mit 2 ccm etwa 2 N.-Magnesiumchloridlösung und dann mit 2 ccm etwa 2 N.-Natronlauge. Man läßt über Nacht stehen, gießt ab und löst den Niederschlag zur Kupferbestimmung in 10 ccm 2 N.-Schwefelsäure. Darin bestimmt man dann das Kupfer nach eventuell vorheriger Neutralisation.

a) Mit Diamidoanthrachinonsulfosäure⁴ nach UHLENHUT⁵. Zu 100 ccm des zu untersuchenden Wassers gibt man 0,8 ccm kupferfreie 33%ige Natronlauge und 20 Tropfen 0,1%ige Diamidoanthrachinonsulfosäurelösung in 3% Natronlauge. Färbt sich die Flüssigkeit rot, so ist das Wasser kupferfrei, tritt Blaufärbung ein, so ist Kupfer vorhanden. Aus dem Grad der Blaufärbung kann man auf die Menge des anwesenden Kupfers schließen.

b) Mit Ammoniak. Befeuchtet man den Glührückstand von 100 ccm Wasser mit Ammoniak, so tritt bei mehr als 0,5 mg/Liter Kupfer eine Blaufärbung ein.

Quantitative Bestimmung.

a) Colorimetrische Verfahren. α) Mit Pyridin und Rhodan nach SPAKU⁶. 500 ccm der Wasserprobe werden in einem Schütteltrichter mit 10 Tropfen Schwefelsäure versetzt und gut durchgeschüttelt. Hierauf gibt man 20 ccm

¹ Vgl. Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/2, S. 1407. Berlin: Julius Springer 1935.

² OLSZEWSKI: Das neue Chlor-Kupfer-Silberungsverfahren und seine Bedeutung für die Badewasserreinigung. Das Bad 1930, Nr. 6. — Chlorsilberung des Schwimmbekkenwassers in Verbindung mit Chlorkupferung. Gesundh.-Ing. 1930, 53, 728.

³ SCHOORL: Untersuchung von Leitungswasser auf kleine Mengen Kupfer und Blei. Zeitschr. analyt. Chem. 1932, 88, 325.

⁴ I. G. Farbenindustrie Höchst a. M.

⁵ UHLENHUT: Chem.-Ztg. 1910, 34, 887. — C. 1910, 2, 914.

⁶ SPAKU: Analyst 1924, 49, 275. — Vgl. auch CZENSNY: Kupferhaltige Abwässer, ihre Wirkung und ihr Nachweis im Vorfluter. Vom Wasser 1934, 8, I, 163. — KROKE: Kupfer-nachweis im Trink- und Badewasser. Vom Wasser 1934, 8, I, 169.

10%ige Ammoniumrhodanidlösung und 3 ccm Pyridin zu und mischt wieder gut durch. Nach Zusatz von 55 ccm Chloroform wird der Gesamtinhalt gut durchgeschüttelt (etwa $1\frac{1}{2}$ Minuten lang). Nach Absetzen der Kupfer-Chloroformschicht filtriert man 50 ccm der Flüssigkeit durch ein trockenes Filterblatt in ein Colorimeterrohr und vergleicht mit Kupferstandardlösungen (*R. Nr. 56*) von bekanntem Gehalt, die ebenso behandelt wurden, oder man nimmt Vergleichslösungen aus Kupfersulfat, Kaliumbichromat und Schwefelsäure nach der Tabelle 12, S. 188.

β) Mit Dithizon nach FISCHER¹. Nach Ansäuerung mit Schwefelsäure wird das Wasser mit einer Lösung von etwas Dithizon in Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt und mit genau so behandelten Standardlösungen colorimetriert.

Blei stört bei dieser Methode nicht.

γ) Mit Kaliumferrocyanid und Kaliumcyanid nach WINKLER². Eisen wird durch Seignettesalz unwirksam gemacht. Silber (oder Blei) läßt sich nach der Feststellung des Kupfers mit Natriumsulfid ermitteln (vgl. S. 200).

100 ccm des zu untersuchenden Wassers (eventuell nach Konzentration durch Eindampfen) versetzt man mit 3—4 Tropfen (bei sehr hartem Wasser 7—12 Tropfen) Seignettesalzlösung und 2 Tropfen Ammoniak³. Ebenso wird eine gleiche Menge silber- (oder blei-) freien Wassers derselben Herkunft behandelt. Nach 2 Minuten setzt man beiden Proben 1 Tropfen 5%ige Kaliumferrocyanidlösung hinzu und träufelt aus einer Bürette so lange Kupfersulfatlösung (*R. Nr. 56*) ein, bis die Färbung der beiden Flüssigkeiten gleich ist. Nach weiteren 1—2 Minuten fügt man zu den rötlichen Flüssigkeiten 2 Tropfen 10%ige Kaliumcyanidlösung hinzu, wodurch die Färbung ins Grünlich-Gelbe umschlägt. Diese Färbung ist noch besser sichtbar als die rötliche und muß in beiden Proben gleich sein.

Nun fügt man zu den beiden Flüssigkeiten 10 ccm alkalische Ammoniumchloridlösung (*R. Nr. 10*) und 2—3 Tropfen Natriumsulfidlösung (*R. Nr. 67*) hinzu. Die nur Kupfer enthaltende Flüssigkeit entfärbt sich. Ist Silber (oder Blei) zugegen, so wird die Flüssigkeit bräunlich. Der farblosen Flüssigkeit wird die zur Farbgleichheit notwendige Menge Silber- (oder Blei-) standardlösung (*R. Nr. 85a* und *R. Nr. 20*) hinzugeträufelt.

b) Gewichtsanalytisches Verfahren. Mit 5,7-Brom-o-Oxychinolin⁴. Nach L. W. HAASE⁵ verwendet man so viel Wasser, daß der Kupfergehalt 5 mg/Liter nicht übersteigt, füllt mit destilliertem Wasser auf 200 ccm auf und gibt 1 ccm N.-Salzsäure und 10 Tropfen Perhydrol zu. Dann kocht man bei kleiner Flamme bis zur Entfärbung. Von Ausscheidungen wird abfiltriert. Dann gibt man 15 ccm 0,5%ige Lösung des Brom-o-Oxychinolins in 5 N.-Salzsäure zu, digeriert auf dem Wasserbad bis zur Zusammenballung des Niederschlages, filtriert durch einen GOOCH-Tiegel und wäscht mit destilliertem Wasser nach. Nach 3stündiger Trocknung bei 140—145° C wird der Niederschlag getrocknet und gewogen. 1 mg Dibrom-Kupfer-o-Oxychinolat entspricht 0,0954 mg Cu.

Prüfung eines Wassers auf Kupferlösungsvermögen. Wie auf Bleilösungsvermögen (vgl. S. 147).

¹ FISCHER u. LEOPOLDI: Zeitschr. angew. Chem. 1934, 47, 90. — Vgl. auch URBACH: Stufenphotometrische Trinkwasseranalyse. Wien: Emil Haim 1937.

² WINKLER: Über den Nachweis und die colorimetrische Bestimmung des Bleies, Kupfers und Zinks im Leitungswasser. Zeitschr. angew. Chem. 1913, 26, I, 38.

³ Nitrit oder Hypochlorit stören in ammoniakalischer Lösung nicht. Nur bei längerem Stehen der zum Farbvergleich dienenden Proben tritt, auch wenn kein Kupfer zugegen ist, eine blaßgelbliche Färbung auf.

⁴ Fa. Heyl & Co. (früher Fränkel & Landau), Oberschöneweide bei Berlin.

⁵ HAASE: Zeitschr. analyt. Chem. 1929, 78, 113.

Angabe der Ergebnisse. Es werden auf Zehntel Milligramm, bei Anwendung von 1000 ccm Wasser auf Hundertstel Milligramm abgerundete Zahlen angegeben.

Beispiel: Kupfer (Cu): 0,1 bzw. 0,14 mg/Liter.

Umrechnungszahlen. mg/Liter Cu⁺⁺ (Kupriion) = Millival/Liter Cu⁺⁺ × 31,785 = mg/Liter CuO × 0,799.

61. Nickel.

Nickel findet sich in Abwässern von Galvanisieranstalten, von Erzhalde und zuweilen in Beizereiabwässern.

Qualitativer Nachweis. Gibt man zu einem nickelhaltigen, alkalisch gemachten Wasser etwas Dimethylglyoxim, so tritt zunächst beim Kochen eine gelbliche Färbung ein und beim Erkalten krystallisieren rosarote Nadeln aus.

Quantitative Bestimmung. Nach MEINCK¹ verwendet man eine Wasserprobe mit einem Nickelgehalt von 0,05—0,1 mg/Liter, verdünnt auf 300 ccm, neutralisiert und versetzt in der Siedehitze mit einer 3fachen Menge Dimethylglyoxim in 1%iger alkoholischer Lösung als dem Nickelgehalt entspricht. Dann gibt man vorsichtig Ammoniak in geringem Überschuß zu (Geruch). Man filtriert durch einen GOOCH-Platintiegel, wäscht mit heißem Wasser, trocknet bei 110° C und wägt. 1 mg Nickeldimethylglyoxim entspricht 0,2031 mg Ni.

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

Beispiel: Nickel (Ni): 5 mg/Liter.

62. Silber.

Silber ist zur Zeit neben Chlor in der Wasserreinigungstechnik das am meisten eingebürgerte Entkeimungsmittel^{2a}. In einer experimentellen Arbeit^{2b} habe ich die Wirkung der Silbersalze und des Katadynsilbers dargelegt. Näheres siehe Abschnitt Beurteilung, S. 319.

Für die Entkeimung ist die gebräuchlichste Silberzugabe 25—200 γ pro Liter Wasser. Für die Untersuchung des behandelten Wassers auf seinen Silbergehalt ist meist eine Einengung nach Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure notwendig. (Bestimmung neben Kupfer S. 150 und 200.)

Qualitativer Nachweis mit p-Dimethylamidobenzylidenrhodanin (*R. Nr. 29*) nach FEIGL³.

Man engt das mit Salpetersäure angesäuerte Wasser auf ungefähr $\frac{1}{100}$ seines Volumens ein, neutralisiert mit Ammoniak, überschichtet im Reagensglas nach EGG⁴ mit etwas Äther, gibt 0,2 ccm der *Reagenslösung Nr. 29* zu und schüttelt durch. Bei Gegenwart von Silber erscheint an der Trennungsoberfläche Äther-Wasser ein rotes Häutchen des Silberrhodaninsalzes, das in Äther unlöslich ist, während die Farbbase sich ausschütteln läßt.

¹ MEINCK: Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1932, 8, 99.

² a) vgl. unter anderen WERNER: Versuche zur Frage der Wasserentkeimung durch oligodynamische Silberwirkung. Inaug.-Dissertation Dresden 1933. — b) OLSZEWSKI: Die Desinfektion von Wasser mit Silbersalzen und Katadynsilber: Vom Wasser 1929, 3, 91.

³ FEIGL: Nachweis des Silbers. Zeitschr. analyt. Chem. 1928, 74, 380.

⁴ EGG: Zur Mikrobekämpfung des Silbers in oligodynamischen Wässern. Schweiz. med. Wschr. 1929, 59, 84.

Quantitative Bestimmung.

a) **Colorimetrisches Verfahren.** Die FEIGLSche Reaktion ist von JENDRASSIK und Sz. PAPP¹ umgestaltet worden, die etwas verändert nach meinen Versuchen sich gut für die Wasseranalyse eignet.

Man dampft 1 Liter Wasser nach Zusatz von 1 ccm 25%iger Salpetersäure auf 100 ccm (bei sehr geringem Silbergehalt auf 50 ccm) ein und neutralisiert mit Ammoniak. Dann stellt man sich mit Hilfe einer Silberstandardlösung (*R. Nr. 85 a*) eine Skala von 20, 30, 40—60 γ her und füllt entweder mit destilliertem Wasser oder besser noch mit silberfreiem Wasser derselben Herkunft wie das Untersuchungswasser auf 50 ccm auf. Man gibt dann in das 1. Röhrchen 0,2 ccm der (*R. Nr. 29*), in das nächste 0,3 ccm, dann 0,4 ccm usw. Von der eingegengten neutralisierten Wasserprobe nimmt man ebenfalls 50 ccm und fügt 0,2 ccm (*R. Nr. 29*) zu und vergleicht mit dem 1. Röhrchen. Ist die Färbung in der Wasserprobe stärker, so gibt man 0,1 ccm (*R. Nr. 29*) zu und vergleicht mit dem 2. Röhrchen. Ist der Farbton wieder dunkler, so gibt man nochmals 0,1 ccm (*R. Nr. 29*) usw., bis das richtige Röhrchen im Farbton gefunden ist. Man hat nun den ungefähren Silbergehalt festgestellt.

Zur Feinbestimmung engt man silberfreies Wasser derselben Herkunft auf die gleiche Weise ein wie die zu untersuchende Probe, gibt gleich die richtige Menge Silberstandardlösung und Reagens Nr. 29 zu und vergleicht mit den verbliebenen 50 ccm der eingegengten zu untersuchenden Wasserprobe nach Zusatz der gleichen Reagensmenge.

b) **Elektrometrisches Verfahren.** Bei einer unter fortwährendem Rühren erfolgten elektrometrischen Potentialtitration² erfährt beim Ende der Titration das Gleichgewichtspotential der Reaktion eine plötzliche Änderung, einen Potentialsprung. Hierdurch wird das Ende der Titration angezeigt. Zeigt die Differenz also zwischen zwei Ablesungen ein Maximum, um dann wieder geringer zu werden, so muß der Titrationsendpunkt zwischen den beiden Ablesungen liegen.

50 ccm des Untersuchungswassers, bei geringen Silbermengen nach Einengung, gibt man in ein Becherglas, in das ein Rührer und eine Kalomel-elektrode als Bezugselektrode tauchen. Als Indicatorelektrode dient eine Silbersulfidelektrode³. Man verändert die Meßbrücke so lange, bis Ruhelage eintritt und läßt dann unter fortwährendem Rühren 0,5 ccm Kaliumjodidlösung (*R. Nr. 45*) zutropfen, kompensiert und wiederholt dies, bis man den Potentialsprung erhält.

Berechnung. Zugesezte Kubikzentimeter Kaliumjodidlösung $\times 20 \times 10 = \gamma$ Ag je Liter.

Angabe der Ergebnisse. Es werden auf Hunderstel Milligramm (= 10 Gamma) abgerundete Zahlen angegeben.

Beispiel: Silber (Ag): 60 γ /Liter = 0,06 mg/Liter.

63. Menschliche und tierische Ausscheidungen⁴.

a) Nachweis von Indican.

Der Nachweis von Indican weist auf menschliche und tierische Ausscheidungsstoffe hin, da es nur im Harn und Blut der Säugetiere gefunden wurde. Das

¹ JENDRASSIK u. PAPP: Silberbestimmung in katadynisierten Weinen und sonstigen flüssigen Lebensmitteln. *Z.* 1935, **69**, 369.

² Näheres siehe ERICH MÜLLER: Die elektrometrische Maßanalyse. Dresden: Theodor Steinkopff 1932.

³ Die Silbersulfidschicht auf der Elektrode wird elektrolytisch hergestellt. Als Anode und Kathode nimmt man Silberdrähte, die in Natriumsulfidlösung tauchen. Die dazu benötigte Spannung beträgt 2 Volt. Nach 5 Minuten wird die Anode abgespült, in verdünnter Silbernitratlösung und dann in destilliertes Wasser gelegt, in dem sie auch aufbewahrt wird. ⁴ Siehe auch S. 320.

Verfahren von JOLLES¹ ist auch von AUSTEN² angewendet worden. Es gelang ihm ohne Eindampfen ein Nachweis von Harn in Verdünnung 1:100, selbst in 3 Wochen alten Proben.

Vorbehandlung. Störend wirkt Nitrit. Man gibt, nachdem 3 Liter Untersuchungswasser auf 250 ccm eingedampft wurden, für je 100 mg Nitrit 3 g MOHR'SCHES SALZ (Ferroammoniumsulfat) hinzu.

Ausführung. Man dampft weiter auf 10 ccm ein, filtriert und gibt 1 ccm einer 5%igen Thymollösung und 10 ccm einer rauchenden Salzsäure, die 5 g Eisenchlorid im Liter enthält, zu.

An Stelle der Thymollösung kann man auch eine 5%ige alkoholische α -Naphthollösung zugeben.

Man schüttelt öfter um und fügt nach 15 Minuten 5 ccm Chloroform zu und extrahiert durch öfteres, nicht zu starkes Schütteln. Bei der Thymolprobe färbt sich das Chloroform rötlich-violett und bei der Naphtholprobe bläulich-violett, wenn Indican vorhanden ist. Die Prüfung soll möglichst bald nach der Entnahme erfolgen.

b) Nachweis von Indol und Skatol.

Nach RUDOLFS und CHAMBERLIN³ wird die Abwasserprobe zum Übertreiben des Indols und Skatols mit Wasserdampf destilliert, bis sich in der Vorlage 500 ccm befinden. Man säuert mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure an und extrahiert mit 120 ccm Äther. Der Auszug wird zunächst mit 2½%iger Natronlauge und dann mit verdünnter Salzsäure (10 ccm konzentrierte Salzsäure + 200 ccm Wasser) gewaschen. Dann wird der Äther unter Zusatz von 10 ccm destilliertem Wasser auf dem Wasserbad verjagt, wobei die Temperatur nicht wesentlich höher als der Siedepunkt des Äthers steigen darf. 5 ccm dieser Lösung werden mit 0,5 ccm einer 2%igen alkoholischen Lösung von Paradimethylbenzaldehydlösung und 1 ccm verdünnter Salzsäure (6 ccm konzentrierte Salzsäure + 200 ccm Wasser) versetzt und auf dem Wasserbad unter kräftigem Schütteln 20 Sekunden lang erhitzt und dann 30 Sekunden lang in Eis gekühlt. Darauf wird mit 1 ccm Chloroform extrahiert. Die Bestimmung erfolgt durch colorimetrischen Vergleich des Auszuges mit auf gleiche Weise behandelten Indol- und Skatollösungen von bekanntem Gehalt.

Während im rohen Abwasser bis zu 0,38 γ Skatol und 0,25 γ Indol im Liter gefunden werden, betragen die Mengen im mechanisch geklärten Abwasser 0,25 γ bzw. 0,12 γ . Im Ablauf biologischer Anlagen werden beide Stoffe nur noch in Spuren nachgewiesen.

c) GRIESSCHE REAKTION⁴.

Ein sorgfältig ausgespülter Mischzylinder mit Glasstopfen wird mit dem zu untersuchenden Wasser gefüllt und etwas Natronlauge sowie einige Körnchen nicht zu alter Diazobenzolsulfosäure (sonst muß das Präparat mit Alkohol ausgewaschen und im Vakuum getrocknet werden) zugegeben. Das Gemisch wird kräftig durchgeschüttelt. Verunreinigte Stoffe können durch Gelbfärbung nach-

¹ JOLLES: Über den Nachweis sehr geringer Mengen von Indican (indoxylschwefelsaures Kalium) im Wasser als Beitrag zur hygienischen Wasserbegutachtung. Ber. Dtsch. pharm. Ges. 1920, **30**, 421. Ref. Wasser u. Abwasser 1921/22, **16**, 58.

² AUSTEN: Über den chemischen Nachweis fäkaler Verunreinigungen im Wasser. Wasser u. Gas 1925, **15**, 484.

³ RUDOLFS u. CHAMBERLIN: Indole and scatole in sewage. (Indol und Skatol im Abwasser.) Ind. engin. Chem. 1932, **24**, 111. Ref. Wasser u. Abwasser 1932, **30**, 277.

⁴ TILLMANS: Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser, S. 63. Halle a. Saale: Wilhelm Knapp 1915.

gewiesen werden. Die Probe versagt bei Gegenwart von Phenolen. Ein ganz sauberes Arbeiten ist unerlässlich.

TILLMANS¹ hat in der zweiten Auflage seines Buches die Reaktion nicht wieder aufgenommen. Sie ist nicht spezifisch für menschliche und tierische Ausscheidungen, sondern durch sie werden Phenol, Kresol, Skatol und andere Stoffe, die stets in Verwesungsprodukten vorkommen, nachgewiesen.

Ein fast gleiches Verfahren ist der Nachweis von FOX und GAUGE² (vgl. S. 163) mit diazotierter Sulfanilsäure (p-Amidobenzolsulfosäure), der nach DONALDSON und FURMANN³ die empfindlichste Probe auf Phenol ist. Die Empfindlichkeit beträgt nach HILPERT und GILLE (vgl. S. 163) 0,04 mg/Liter m-Kresol. CZENSNY⁴ Versuche haben gezeigt, daß man dieses Verfahren besser der Fäkalreaktion vorbehält, die man unter denselben Bedingungen wie die Phenolbestimmung, nur mit einer etwa 10fach stärkeren Lösung, ausführt.

THERIAULT⁵ fand, daß der unangenehme Chlorphenolgeschmack im Leitungswasser nicht immer auf Verunreinigungen des Wassers durch gewerbliche Abwässer schließen läßt, da auch häusliche Abwässer Phenol in Mengen von 0,001—0,002 mg/Liter enthalten. THERIAULT schlägt daher vor, neben dem Colititer den Phenolgehalt eines Oberflächenwassers für Verunreinigungen durch menschliche Abwässer zu benutzen, sofern eine Beeinflussung durch phenolhaltige gewerbliche Abwässer nicht stattgefunden hat. Nach meinem Dafürhalten ist aber der Nachweis keiner Beeinflussung, z. B. bei städtischen Abwässern, nur schwer zu führen, da auch durch Generatoranlagen usw. Phenole in das Kanalnetz gelangen können.

Die GRIESSCHE⁶ Reaktion ist nach meinen Erfahrungen mit großer Vorsicht zu beurteilen und kann nur dann bewertet werden, wenn auch andere bakteriologische und chemische Untersuchungen auf eine fäkale Verunreinigung hinweisen.

64. Öl, Fett, Seife.

Ein fett- oder ölhaltiges Wasser sieht besonders bei niedriger Temperatur mehr oder weniger opalisierend aus. An der Oberfläche schimmert es oft bläulich-rot. Fetthaltiges Wasser ist weißlich getrübt. An den Wandungen der Flasche haftet das Fett leicht an. Fett ist in fast allen Abwässern enthalten, besonders reichlich in Abwässern der Margarinefabriken, von Schlachthöfen usw.

Qualitativer Nachweis. Durch Schütteln mit Äther tritt bei Fettgehalt eine Klärung ein. Bei Seifengehalt erfolgt die Klärung erst ein nach Abspaltung der Fettsäuren durch Säure.

Quantitative Bestimmung. Die durch das Extrahieren mit Äther aus dem Abwasser gewinnbare Masse ist kein reines Neutralfett und keine reine, freie Fettsäure, sondern sie enthält neben den genannten Substanzen noch eine Reihe von schlecht oder gar nicht näher bestimmbar Bestandteilen (Harze, Wachse, schwere Kohlenwasserstoffe, Cholesterin usw.). Die Bestimmung des Gehaltes des Abwassers an „Ätherextrakt“ gibt aber trotzdem bisweilen wertvolle Anhaltspunkte für die Wahl und Rentabilität besonderer Abwasserreinigungsverfahren. Siehe auch S. 181.

a) Bestimmung nach Ausflockung. Will man sich schnell über den Fettgehalt orientieren, so schüttelt man das (Ab-)Wasser mit etwas 2%iger Alu-

¹ TILLMANS: Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser. Halle a. Saale: Wilhelm Knapp 1932.

² FOX u. GAUGE: Journ. chem. Int. 1920, **39**, 260.

³ DONALDSON u. FURMANN: Quantitative Studien über Phenole bei der Wasserversorgung. Journ. Amer. Water Works Assoc. 1927, **18**, 608. Ref. Wasser u. Abwasser 1927/28, **24**, 234.

⁴ CZENSNY: Neues zur Frage der Phenolbestimmung. Vom Wasser 1934, **8**, 110.

⁵ THERIAULT: Chemical aspects of stream pollution by phenols. (Die Flußwasser-Verunreinigung durch Phenole vom chemischen Standpunkt.) Ind. engin. Chem. 1929, **21**, 343—346. Ref. Wasser u. Abwasser 1930, **27**, 254.

⁶ Siehe Fußnote 4, S. 153.

miniumsulfatlösung aus, läßt absetzen, gießt vom Bodensatz ab, schüttelt den Bodensatz mit Äther aus, nimmt einen aliquoten Teil des Äthers, verdunstet diesen und wägt.

Für genauere Bestimmungen gibt man nach FARLAN und MEARS¹ in 1 bis 5 Liter (Ab-)Wasser (je nach dem Fettgehalt) 5—10 ccm Eisenlösung (*R. Nr. 33*), erhitzt bis nahe zum Sieden, setzt Ammoniak im Überschuß hinzu, kocht noch einige Minuten, filtriert den Niederschlag (der sämtliches Fett enthält) nach kurzem Absetzen durch ein mit Äther ausgewaschenes Filter ab, wäscht 3—4mal mit heißem Wasser nach und trocknet bei 100° C².

Das getrocknete Filter oder der mit Sand eingetrocknete Schlamm³ wird im SOXHLETSchen Extraktionsapparat der Entfettung mittels Äther oder Petroläther (Siedepunkt etwa 50° C) unterzogen. Nach Verdampfung des Äthers wird der Extraktionskolben 1 Stunde lang im Trockenschrank bei 100° C getrocknet und dann gewogen. Die Gewichtszunahme ergibt den Ätherextrakt. Für genauere Bestimmungen empfiehlt es sich, den Aschegehalt des Extraktes zu ermitteln und in Abzug zu bringen. Man rechnet auf 1 Liter bzw. 100 oder 1000 g angewandte Schlammsubstanz um.

Soll der Gehalt an Fett und Seife getrennt ermittelt werden, verrührt man die extrahierte Substanz mit destilliertem Wasser, säuert mit verdünnter Phosphorsäure an, verdampft bis zur Trockne, trocknet im Trockenschrank nochmals nach und unterwirft abermals die Substanz der Extraktion. Der nun erhaltene Ätherextrakt entspricht den gebundenen, nicht flüchtigen Fettsäuren.

b) **Bestimmung nach Eindampfung.** Nach JORDAN⁴ dampft man 500 ccm bis 3 Liter auf ein kleines Volumen ein und trocknet dann, nach Beimischung von reinem Seesand und so viel 25%iger Phosphorsäure, bis zur sauren Reaktion völlig ein. Man extrahiert im Soxhlet und bestimmt den Gesamtätherextrakt wie unter a).

65. Rohfaser, Cellulose, Lignin.

Unter Rohfaser⁵ versteht man den bei einer bestimmten Behandlung mit verdünnten Säuren und Alkalien von bestimmtem Gehalt verbleibenden Rückstand von Futter- und Lebensmitteln. Dieser Definition entspricht am besten die Vorschrift des WEENDER-Verfahrens⁶. Die Rohfaser setzt sich in der Hauptsache zusammen aus Cellulose⁷, unoxydierbar durch schwache Oxydationsmittel und Lignin (verholzte Membranen), oxydierbar durch schwache Oxydationsmittel.

a) Rohfaser.

Das WEENDER-Verfahren⁶ kann für die Untersuchung von Abwässern umgestaltet werden, um einen ungefähren, praktisch meist genügenden Anhalt für die im Abwasser enthaltene Rohfaser zu erhalten.

250—1000 ccm des zu untersuchenden Abwassers verdampft man auf dem Wasserbad zur Trockne, extrahiert 1/2 Stunde lang im SOXHLETSchen

¹ FARLAN u. MEARS: C. 1905, 76, II, 1049.

² Die flüchtigen Fettsäuren gehen bei dieser Bestimmung in Verlust, ihre Bestimmung ist aber für den vorliegenden Zweck auch meist bedeutungslos.

³ Schlammproben (30—150 g) werden mit reinem Sand gut gemischt, auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht, bei 100° nachgetrocknet und zerrieben (siehe S. 181).

⁴ JORDAN: Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1932, 8, 78.

⁵ Näheres s. GROSSFELD: Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/2, S. 936. Berlin: Julius Springer 1935.

⁶ Siehe Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/2, S. 940. Berlin: Julius Springer 1935.

⁷ Näheres s. HESS: Die Chemie der Zellulose und ihrer Begleiter. Leipzig: Akadem. Verlagsgesellschaft 1928.

Extraktionsapparat durch Äther (vgl. Kapitel Öl, Fett, Seife, S. 155) und verwendet den gepulverten Extraktionsrückstand. Siehe S. 181.

b) Lignin.

α) Nachweis mit Kobaltrhodanid. Nach PEYER¹ mischt man eine Lösung von 9 g Kobaltnitrat in 6 ccm Wasser und eine Lösung von 2,5 g Kaliumrhodanid in 2,5 ccm Wasser. Blaufärbung zeigt Lignin an.

Verholzte Membranen (Lignin) färben sich mit dem Reagens sofort blau.

β) Nachweis mit Phloroglucin. Mit einer 1%igen Lösung von Phloroglucin in konzentrierter Salzsäure ergibt Lignin eine Rotfärbung.

Nach EBELING² dampft man, je nach der Stärke des Ligningehaltes, 200 bis 300 ccm filtriertes Wasser bis auf 0,5—1 ccm ein. Die Anwesenheit von Zellstofffabrikabwässern macht sich häufig schon durch eine gelbliche Verfärbung beim Eindampfen bemerkbar. Vor dem Ende des Eindampfens tritt häufig ein schwach vanilleartiger Geruch auf. Nach dem Erkalten filtriert man und gibt Phloroglucinlösung (1 g Phloroglucin in 50 ccm Alkohol und Zusatz von 25 ccm konzentrierte Salzsäure) hinzu. Eine sofort oder innerhalb von $\frac{1}{4}$ Stunde eintretende kirschrote Färbung zeigt Lignin an. Die Färbung blaßt nach kurzer Zeit ab. Bei Abwesenheit von Lignin macht sich dagegen nach einiger Zeit eine gelbliche bis gelb-rötliche Färbung bemerkbar.

γ) Nachweis durch Absorptionsspektralanalyse. HAUPT³ hat darauf hingewiesen, daß der Kaliumpermanganatverbrauch kein absoluter Gradmesser für die verschiedenen organischen Verunreinigungen ist und daß er beim Vorhandensein von Kocherlaugen aus Zellstoffabriken viel zu hohe Werte im Verhältnis zu anderen organischen Stoffen anzeigt.

Es ergab sich somit die Notwendigkeit, den Gehaltsbestimmungen von ligninsulfonsaurem Calcium (Kocherlaugen und Abläufe aus Sulfitcellulosefabriken) ein unterscheidendes Meßverfahren gegenüberzustellen und die Absorptionsspektralanalyse hierfür weiter auszubauen.

DEMMEING⁴ hat mit einem Spektrographen für Chemiker mit Quarzoptik der Firma Zeiss, Jena, Untersuchungen an Wasserproben von verschiedenen Stellen der Mulde ausgeführt, um den natürlichen Abbau der Sulfitcellulose zu verfolgen. Statt der, wie üblich, angebrachten Kohlen wurden Wolframstäbchen eingesetzt, da die Benutzung des Wolframspektrums sich wegen seiner weit ins Ultraviolett reichenden dichten Linienfolge als sehr geeignet erwies.

Absorptionsspektren des Lignins gibt MOHLER⁵ und Absorptionsspektren der Sulfitablauge und der technischen Ligninsulfonsäure K. HESS⁶ an.

Nach LÖWE⁷ ist verunreinigtes Flußwasser, besonders bei Verfolgung des Verschwindens der schädlichen Bestandteile, ein sehr gutes Objekt für die Anwendung der Absorptionsspektroskopie. (Emissionsspektralanalyse S. 133.)

66. Huminstoffe.

Wenn keine Verunreinigung des Wassers festzustellen ist, so deutet neben der gelblichen bis gelblich-bräunlichen Färbung ein hoher Kaliumpermanganat-

¹ PEYER: Apoth.-Ztg. 1929, 44, 334.

² EBELING: Neue Ergebnisse bei der fischereilichen und chemischen Untersuchung und Beurteilung von Zellstofffabrikabwässern. Vom Wasser 1931, 5, 192.

³ HAUPT: Die Permanganatzahl bei der Beurteilung der Zellstofffabrikabwässer. Vom Wasser 1936, 10, 60.

⁴ DEMMEING: Anwendung der Absorptionsspektralanalyse für die Untersuchung und Überwachung von verunreinigtem Oberflächenwasser. Vom Wasser 1936, 11, 220.

⁵ MOHLER: Lösungsspektren. Jena: Gustav Fischer 1937.

⁶ Siehe Fußnote 7, S. 155. ⁷ LÖWE: Vom Wasser 1936, 11, 235.

verbrauch auf Huminstoffe. Die Huminstoffe entstehen im Boden aus abgestorbenem, vorwiegend pflanzlichem Ausgangsmaterial durch biologische und chemische Umsetzungen und haben einen hohen Kohlenstoffgehalt. Man teilt sie ein in Huminsäuren, Humoligninsäuren und Humine. SOUCI¹ gibt eine Anleitung für die präparative Darstellung der Huminsäuren und für die analytische Bestimmung der einzelnen Torfbestandteile.

Bei einem hohen Gehalt an Huminstoffen kann das Wasser einen schwach bis stark dumpfig-moorigen Geruch und einen eigenartig faden, bei höherem Gehalt erdigen bis torfigen Geschmack annehmen. Ein an Huminstoffen sehr reiches Wasser ist für den Hausgebrauch und für manche gewerbliche Zwecke wenig geeignet. Siehe auch S. 133 und 304.

Meist sind die Wässer technisch schwer zu entfärben². Namentlich die Enteisung derartiger Wässer macht Schwierigkeiten. Wird Aluminiumsulfat als Fällungsmittel zur Reinigung zugesetzt, so ist die zuzugebende Menge, worauf auch SARTORIUS³ hinweist, abhängig von den mehr oder minder ausgeprägten Schutzkolloideigenschaften der vorhandenen Huminstoffe sowie der ausreichenden Anwesenheit fällungsbegünstigender Verbindungen, z. B. Calciumbicarbonat. Bestimmte Reaktionen auf Huminstoffe sind nicht bekannt. Man muß sich daher mit der Färbung und der Ausfällung durch Flockungsmittel begnügen.

Qualitativer Nachweis. Tritt bei einem gelb gefärbten Wasser nach Zusatz von Lauge eine Verdunkelung des Farbtones ein, so kann bei Abwesenheit von Schwermetallen auf Huminstoffe geschlossen werden.

Quantitative Bestimmung. a) Colorimetrisches Verfahren. Die bei dem qualitativen Nachweis entstehende Farbvertiefung kann mit einer von ODÉN⁴ angegebenen, annähernd 0,001 äquivalent-normalen Huminstandardlösung (*R. Nr. 40*) nach Verdünnen mit destilliertem Wasser verglichen werden.

Bei Abwesenheit von Schwermetallen fällt man nach meinen Versuchen aus 500 ccm Wasser die Huminstoffe mit 5—10 ccm 2%iger Aluminiumsulfatlösung in der Siedehitze aus, läßt auf 40° abkühlen und dekantiert. Den Niederschlag wäscht man mit destilliertem Wasser, dekantiert nochmals und löst ihn in der nötigen Menge 33%iger Natronlauge. Dann füllt man auf 50 ccm auf und colorimetriert mit der verdünnten Huminstandardlösung (*R. Nr. 40*).

b) Maßanalytisches Verfahren. Durch Zugabe von 2%iger Aluminiumsulfatlösung werden, wie unter a) angegeben, die Huminstoffe gefällt und abfiltriert. Der Kaliumpermanganatverbrauch vor und nach der Ausfällung (s. Kapitel Kolloide, S. 35) gibt einen ungefähren Anhalt für die Huminstoffe, wenn keine anderen störenden, auf Kaliumpermanganat wirkenden Stoffe im Wasser enthalten sind.

67. Phenole.

Phenole und deren Homologen entstehen bei der Trockendestillation organischer Substanzen, z. B. des Holzes, der Braunkohle und der Steinkohle. Sie sind daher in Abwässern von Holzdestillationsanlagen, in Braunkohlenschwelereien, Braunkohlengasgeneratoranlagen, in Steinkohlencokereien, Gaswerken, Teerfabriken usw. enthalten. Auch Montanwachs- und ähnliche Fabriken

¹ SOUCI: Die Chemie des Moores mit besonderer Berücksichtigung der Huminsäuren usw. Stuttgart: Ferdinand Enke 1938.

² Vgl. SIERP: Trink- und Brauchwasser. Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. VIII/1, S. 72. Berlin: Julius Springer 1939.

³ SARTORIUS: Zur Frage der Entfärbung humushaltiger Grundwässer. Vom Wasser 1937, 12, 152.

⁴ ODÉN: Die Huminsäuren. 2. Aufl. Dresden: Theodor Steinkopff 1922.

können phenolhaltige Abwässer abgeben. Daneben können Phenole auch in Verwesungsprodukten organischer Stoffe in Spuren vorkommen, z. B. in faulem dem Flußschlamm (vgl. S. 171).

Nach Angaben¹ sind in Abwässern von Nebenproduktenanlagen der Steinkohlensecheln im wesentlichen Phenol zu 55% und Kresol zu 45% enthalten, während höhere Homologe weniger anwesend sind. Das Phenol-Kresolverhältnis ist von der Beschaffenheit der zum Verkoken kommenden Kohlen, dem Verkokungsverfahren und des zur Verwendung kommenden Ammoniakrohwassers abhängig. In den Abwässern von Braunkohlenschwelereien ist Carbonsäure nur in verhältnismäßig geringen Mengen enthalten, dagegen treten die höheren Phenole (Resorcin und Brenzcatechin) nach MEINCK und HORN² besonders hervor. Auch innerhalb der einzelnen Abwasserarten ändert sich nach den jeweiligen Verhältnissen der Betriebe das Verhältnis der Phenole zueinander.

Trotz der Aufarbeitung stark phenolhaltiger Abwässer³ gelangt ein kleiner Teil immer noch in den Vorfluter, deren Fische einen Carbolgeschmack annehmen. Wird ein phenolhaltiges Oberflächen- oder Grundwasser für die Abgabe von Trinkwasser mit Chlor behandelt, so tritt schon in kleinsten Verdünnungen ein Chlorphenolgeschmack ein. Siehe S. 320.

Man kann die im Wasser und Abwasser vorhandenen Phenole einteilen in mit Wasserdampf flüchtige und mit Wasserdampf nichtflüchtige Phenole.

Bei der Destillation in saurer Lösung sind mit Wasserdampf flüchtig: Phenol, Kresol, Thymol, Brenzcatechin und Spuren von Naphthol.

Mit Wasserdampf nichtflüchtig sind: Naphthol, Reste von Brenzcatechin, Hydrochinon, Resorcin, Pyrogallol und Phloroglucin.

Eine scharfe Trennung ist jedoch nach MEINCK und HORN² nicht möglich. So gehen z. B. Naphthole, die zu den nichtflüchtigen Phenolen gehören, doch in geringen Mengen in Wasserdampf mit über. Das gleiche gilt von Resorcin und von Hydrochinon.

Dies trifft besonders zu, wenn man die Wasserdampfdestillation aus saurem Medium ausführt, da dann nach ENGELHARDT⁴ die Tension der Hydroxyverbindungen höher ist als in neutralen oder sogar alkalischen Lösungen. Auch wird bei höheren Konzentrationen die Flüchtigkeit der Naphthole und Dioxybenzole eine höhere.

Nach ENGELHARDT⁴ kann bezweifelt werden, ob die nicht oder weniger mit Wasserdampf flüchtigen Phenole für die Beurteilung der Reinheit von Brauch- und Abwasser die gleiche Rolle spielen wie die flüchtigen Phenole, da im Wasser vorhandene Polyoxyverbindungen wohl leichter biologisch abgebaut werden als die eigentlichen Phenole.

Qualitativer Nachweis.

Vorbehandlung. Man schüttelt die angesäuerte Untersuchungsprobe mit Benzol aus und schüttelt dann die Benzollösung mit alkalischem destilliertem Wasser gut durch, wodurch die Phenole in die wäßrige Phase eintreten. Oder man entfernt den Schwefelwasserstoff aus der Abwasserprobe durch Zusatz von etwas Cadmiumnitratlösung und filtriert.

¹ Vom Wasser 1934, 8, 112.

² MEINCK u. HORN: Betrachtungen zur Phenolbestimmung in Wasser und Abwasser. Vom Wasser 1934, 8, I, 116.

³ SIERP u. FRÄNSEMEIER: Der biologische Abbau von Phenolen. Vom Wasser 1934, 8, I, 85. — SIERP: Gewerbliche Abwässer. Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. VIII/1, S. 613. Berlin: Julius Springer 1939.

⁴ ENGELHARDT: Zur Phenolbestimmung in Wasser und Abwasser. Zeitschr. angew. Chem. 1934, 47, 763.

Ausführung. Zur Bereitung des Diazoreagenzes gibt man in ein Becherglas eine Messerspitze p-Nitranilin, 20 ccm Wasser, 50 ccm verdünnte Schwefelsäure (1:4) und einen Natriumnitritkrystall. In ein Reagensglas gibt man dann in genau einzuhaltender Reihenfolge 3 Tropfen Diazoreagens, 20 ccm des vorbehandelten Wassers und 5 Tropfen konzentrierte Natronlauge und führt mit einer gleichen Menge phenolfreien Wassers einen blinden Versuch zum Vergleich aus.

Nach HORN¹ zeigt sich bei Anwesenheit von Spuren Phenol eine kaffeebraune bis dunkelrote Färbung und bei größerem Gehalt ein braunroter Niederschlag.

Blutrote Färbung	zeigt an 1 Teil Phenol in	25000 Teilen H ₂ O
Granatrote Färbung	zeigt an 1 Teil Phenol in	250000 Teilen H ₂ O
Milchkaffeebraune Färbung	zeigt an 1 Teil Phenol in	1000000 Teilen H ₂ O
Hell-cremeartige Färbung	zeigt an 1 Teil Phenol in	5000000 Teilen H ₂ O.

Weitere qualitative Prüfungen der verschiedenen Phenolhomologen gibt GRONOVER² an.

Quantitative Bestimmung.

Vorbehandlung.

Bei der Entnahme ist die Probe zu konservieren, um die biologischen Abbauvorgänge und die chemische Zersetzung zurückzudrängen. Meist gibt man Natriumhydroxyd in Tabletten zu. (Soweit Carbonsäure in Frage kommt, kann man unter Umständen auch Chloroform nehmen). Siehe auch S. 9 (oben).

Die Vorbehandlung ist namentlich bei Abwässern notwendig, bei geringem Phenolgehalt (Fluß- oder Brunnenwasser) angebracht. Man dampft ein oder mehrere Liter unter reichlichem Zusatz von Natronlauge vorsichtig ein und säuert den noch flüssigen Rückstand nach dem Abkühlen mit verdünnter Schwefelsäure an oder man extrahiert eine größere Menge Wasser mit Benzol-Chinolingemisch (s. unten).

a) Für den Gesamtphenolgehalt. ROSIN und JUST³ haben das Verfahren von ULRICH und KATHER⁴ etwas abgeändert.

Zu 50 ccm Schwelwasser (bei geringem Phenolgehalt nach Anreicherung, s. oben) gibt man in einen Scheidetrichter 0,5 ccm 15%ige Schwefelsäure und 20 ccm Benzol-Chinolingemisch (80 Volumteile Benzol und 20 Volumteile Chinolin) und schüttelt 1—2 Minuten lang durch. Das Ausschütteln wiederholt man noch 3mal. Der vereinigte Benzol-Chinolinextrakt wird in einem neuen Scheidetrichter einmal mit 20 und 2mal mit 10 ccm 10%iger Natronlauge ausgeschüttelt. Ist die Natronlauge beim dritten Ausschütteln noch nicht farblos, so schüttelt man nochmals mit 10 ccm Natronlauge. Die Lauge verdünnt man auf ein bestimmtes Quantum, prüft auf ungefähren Gehalt (s. qualitativer Nachweis) und verdünnt dann zweckentsprechend weiter, z. B. auf 1 Liter. Die Phenolbestimmung führt man nach der Bromierungsmethode oder der Nitranilinmethode durch (s. unten).

Nach SHAW⁵ werden für Abwässer mit einem Phenolgehalt von 1—75 mg je Liter 800 ccm Wasser mit Schwefelsäure angesäuert und im Scheidetrichter

¹ HORN: Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1932, 8, 70.

² GRONOVER: Ausmittlung der Gifte. Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/2, 1311—1316. Berlin: Julius Springer 1935.

³ ROSIN u. JUST: Über Bestimmung und Extraktion der Phenole in den Abwässern der Braunkohlenschwelereien. Zeitschr. angew. Chem. 1929, 42, 963, 984, 1002.

⁴ ULRICH u. KATHER: Die Bestimmung der Phenole im Roh- und Ammoniakwasser der Kokereien und Gasanstalten. Zeitschr. angew. Chem. 1926, 39, 229.

⁵ SHAW: Die Bestimmung der Phenole in wäßriger Lösung. Ind. engin. Chem. 1931, 3, 273. Ref. Wasser u. Abwasser 1932, 30, 305.

1mal mit 125 ccm und 2mal mit je 75 ccm Äther extrahiert. Der vereinigte Auszug wird 3mal mit je 8 ccm 10%iger Natronlauge und 1mal mit destilliertem Wasser gewaschen. Aus der wäßrigen Lösung der Phenolate entfernt man die Ätherteile durch gelindes Sieden, füllt auf 50 ccm auf und bestimmt die Phenole durch Bromierung.

b) Für den Gehalt an flüchtigen Phenolen. KRES¹ hat nach dem Vorschlag von HEIDUSCHKA und RÖMISCH² folgende Vorschrift ausgearbeitet:

In einen 500-ccm-Destillationskolben gibt man 100 ccm filtriertes Untersuchungswasser, 50 ccm Kupfersulfatlösung (100 g/Liter $\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$) und säuert mit 20%iger Schwefelsäure schwach an, so daß das Kupferhydroxyd gerade in Lösung geht. Dann destilliert man bis etwa 20 ccm ab, gibt 50 ccm Wasser zu und destilliert nochmals bis 15 ccm Restflüssigkeit ab. Das Destillat wird auf 500 ccm aufgefüllt und der Phenolgehalt bestimmt. Statt Kupfersulfat kann man auch Silbernitrat nehmen. Siehe ferner S. 200.

KASATSCCHKOW, KRASSOWITZKAJA und TEMIR³ empfehlen ein ähnliches von SHAW⁴ ausgearbeitetes Verfahren und geben 5%ige Silbernitratlösung zu.

MÜNZ⁵ gibt folgende Vorschrift:

Nach Zusatz genügender Mengen ammoniakalischer Kupfersulfatlösung bis zur bleibenden Blaufärbung wird das Ammoniak nach Zusatz von Natronlauge weggekocht und die Phenole unter Kochen bis fast zur Trockne im Kohlen säurestrom überdestilliert. Im Destillat wird das Phenol bestimmt.

KLEMPF und RITTER⁶ halten die von MÜNZ⁵ ausgearbeitete Methode für die brauchbarste zur Bestimmung der Phenole im Ammoniakwasser und in Abwässern der Kokereien.

e) Für den Gehalt an nichtflüchtigen Phenolen. Der Destillationsrückstand wird mit Natronlauge alkalisch gemacht, mit destilliertem Wasser etwas verdünnt und im Scheidetrichter mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherschicht enthält die Fette. Dann wird mit Schwefelsäure angesäuert und 5—6mal ausgeäthert. In den Äther gehen nunmehr die Phenole über. Der ätherische Auszug wird nach dem Trocknen über Natriumsulfat in einer Platinschale vom Äther befreit und nach HORN⁷ als Rohphenol gewogen. Man nimmt den Rückstand mit Wasser auf, macht mit Natronlauge alkalisch, füllt auf 200 oder 500 ccm auf und bestimmt nach 2stündiger Bromeinwirkung die Phenole. Siehe auch S. 200.

Ausführung.

a) Bromierung nach KOPPESCHAAR⁸. In einen ERLÉNMEYER-Kolben mit eingeschliffenem Stopfen gibt man zu 50 ccm des vorbehandelten Untersuchungswassers 30 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Bromatlösung und 50 ccm einer $\frac{1}{20}$ N.-Bromidlösung, macht durch 10 ccm 10%ige Schwefelsäure das Brom frei und schließt den Kolben. Nach 1—2 Stunden setzt man 20 ccm 10%ige Kaliumjodidlösung hinzu und titriert nach 10 Minuten mit Stärke und $\frac{1}{10}$ N.-Natriumthiosulfatlösung. Subtrahiert man von den zugegebenen Kubikzentimetern

¹ KRES: Über die Bestimmung von Phenolen in Gas- und Schmelzwässern. Brennstoff-Chem. 1930, 11, 369.

² HEIDUSCHKA u. RÖMISCH: Beiträge zur Phenolfrage der Abwässer. Gesundh.-Ing. 1930, 53, 53.

³ KASATSCCHKOW, KRASSOWITZKAJA u. TEMIR: Bestimmung von Phenolen in Kokereibwässern der Benzolfabriken. Ukrain. Chem. Journ. Techn. Teil 1930, 5, 205. Bespr. Zeitschr. analyt. Chem. 1931, 87, 66—67. Ref. Wasser u. Abwasser 1932, 30, 150.

⁴ SHAW: Zeitschr. analyt. Chem. 1930, 81, 325.

⁵ MÜNZ: Schnellmethoden zur Bestimmung von Benzol und Phenol in Ammoniak- und Abwässern. Brennstoff-Chem. 1931, 12, 3.

⁶ KLEMPF u. RITTER: Ber. ges. Kohlentechn. 1930, 3, 202.

⁷ Siehe Fußnote 1, S. 159.

⁸ KOPPESCHAAR: Zeitschr. analyt. Chem. 1876, 15, 213. — Ber. Dtsch. chem. Ges. 1890, 23, 2753. — Ferner KEPPLE: Über die maßanalytische Bestimmung der Kresole usw. mit Brom. Arch. Hygiene 1908, 28, 338.

Bromatlösung die zur Titration verbrauchten Kubikzentimeter Thiosulfatlösung, so erhält man durch Multiplikation mit 1,57 die Phenole als Phenol-Carbonsäure, mit 1,8 als Kresol, mit 1,83 als einfachste Vertreter der zweiwertigen Phenole und mit 2,1 als dreiwertige Phenole, ausgedrückt in Milligramm/Liter.

Bei der Vorbehandlung durch Destillation sind die höheren Phenole nur zum geringen Teil bestimmbar. Die Bromaufnahme ist von der Bromierungsdauer abhängig¹. Nach MEINCK und HORN² wird eine 2stündige Bromierungsdauer im allgemeinen als ausreichend angesehen. Siehe ferner S. 200.

Manchmal finden auch Nebenreaktionen statt (Bildung von Bromadditionsverbindungen oder höher substituierten Produkten), die Abweichungen von den berechneten Werten des Bromverbrauchs zur Folge haben. MEINCK und HORN² geben eine Tabelle über die Bromaufnahme verschiedener Phenole nach 2stündiger Bromierung. Es wurden stets Lösungen von 10 mg des betreffenden Phenols in 100 ccm angewendet.

	Gefunden	Abweichung in %		Gefunden	Abweichung in %
Phenol	10,2	+ 2	Brenzcatechin	10,5	+ 5
m-Kresol	9,9	— 1	Hydrochinon	1,28	— 87,2
o-Kresol	11,5	+ 15	Pyrogallol	8,7	— 13
1,4,5-Xylenol	11,7	+ 17	Phloroglucin	16,6	+ 66
1,2,4-Xylenol	9,4	— 6	α -Naphthol	10,3	+ 3
Resorcin	11,7	+ 17	β -Naphthol	12,1	+ 21

SCOTT³ gibt folgende Modifikation:

Man füllt von der nach der Vorbehandlung erhaltenen Lösung eine Menge, die etwa 0,02 g Phenol enthält, in eine 500-ccm-Stöpselflasche und verdünnt mit destilliertem Wasser auf 200 ccm. Man gibt 25 ccm Bromidlösung (250 g/Liter KBr) und 10 ccm Salzsäure (1 + 1) zu und stellt die Flasche in ein auf 25° C gehaltenes Wasserbad, bis die Lösung die Temperatur angenommen hat. Darauf fügt man 25 ccm Kaliumbromatlösung (3 g/Liter KBrO₃) zu und läßt die Probe dann bei 25° C genau 60 Minuten (eventuell, um mit der vorgeschlagenen 2stündigen Bromierungszeit in Übereinstimmung zu kommen, 120 Minuten). Nach dieser Zeit versetzt man mit 25 ccm Kaliumjodidlösung (200 g/Liter KJ) und läßt unter zeitweiligem Umschütteln 30 Minuten bei 25° C stehen. Das in Freiheit gesetzte Jod wird mit Stärke und $\frac{1}{10}$ N.-Natriumthiosulfatlösung titriert. Das durch die Bromid—Bromatlösung entwickelte Brom wird ebenfalls mit Thiosulfatlösung titriert. Die Differenz beider Titrationen wird, wie oben angegeben, mit den Faktoren multipliziert.

Die Bromierung ist die beste Methode, vor allem bei Mengen über 30 mg/Liter Phenol.

b) Bestimmung nach FOLIN und DENIS⁴. 50 ccm Destillat versetzt man mit 1 ccm Reagens (*R. Nr. 39*) für jedes Milligramm/Liter Phenol und fügt 5 ccm gesättigte Natriumcarbonatlösung hinzu. Man colorimetriert mit gleichbehandelten Kresolstandardlösungen (*R. Nr. 55*). Siehe auch S. 200.

CZENSNY⁵ hat das Verfahren weiter ausgebaut und das Reagens etwas abgeändert. In einer späteren Arbeit⁶ gibt er die große Empfindlichkeit, sowie das Ansprechen auf Chlorphenole und die annähernd gleiche Farbtonung bei den verschiedenen Phenolhomologen

¹ Siehe Fußnote 3, S. 159. ² Siehe Fußnote 2, S. 158.

³ SCOTT: Application of a bromine method in determination of phenol and cresol. (Benutzung einer Bromierungsmethode zur Bestimmung von Phenol und Kresol.) *Ind. engin. Chem.* 1931, **3**, 67—70. Ref. Wasser und Abwasser 1932, **29**, 84.

⁴ FOLIN u. DENIS: *Journ. biol. Chemistry* 1912, **12**, 239.

⁵ CZENSNY: Nachweis von Verunreinigungen der Fischgewässer durch Teer und phenolhaltige Abwässer. *Vom Wasser* 1929, **3**, 206.

⁶ CZENSNY: Neues zur Frage der Phenolbestimmung. *Vom Wasser* 1934, **8**, 108.

an, stellt aber eine Reihe von Nachteilen gegenüber: z. B. das Ansprechen auf reduzierende Stoffe (Harze, Eiweiß, Zellstoffabwässer usw.), die auch durch die Destillation nicht restlos zurückgehalten werden, die Umständlichkeit des Verfahrens und die nicht ganz konstante Empfindlichkeit des Reagenzes.

c) p-Nitranilinverfahren nach HINDEN¹. Die Vorschrift ist von SPLITTGERBER und NOLTE² abgeändert worden.

Die mit Ätznatron versetzte Wasserprobe destilliert man nach Zusatz von Phosphorsäure oder man verfährt wie unter Vorbehandlung angegeben.

In ein Colorimeterrohr von 100 ccm Inhalt füllt man 20 ccm Nitranilinlösung (*R. Nr. 70*), kühlt mit Eis und setzt so viel zerriebenes Natriumnitrit hinzu, bis gerade Entfärbung eintritt. Dann gibt man 20 ccm des Destillates oder der Ausschüttelung (s. Vorbehandlung) und 30 ccm N.-Sodalösung zu. Nach 10 Minuten wird die bei Anwesenheit von Phenol aufgetretene Färbung mit ebenso behandelten Vergleichslösungen bestimmten Gehaltes an m-Kresol colorimetriert. Bei einem höheren Phenolgehalt als 1 mg/Liter muß entsprechend verdünnt werden. Bei niedrigerem Phenolgehalt als 0,05 mg/Liter ist vor Anstellung der Reaktion das vorher alkalisch gemachte Wasser einzudampfen oder eine größere Menge für die Vorbehandlung zu nehmen.

Die nach dieser Methode erhaltenen Werte entsprechen praktisch der Menge der wasserdampfvlüchtigen Phenole, da die mehrwertigen Phenole erst in 10- bis 20facher Menge, verglichen mit Kresol, eine Nitranilinreaktion geben.

MEINCK und HORN³ fanden bei Phenol die Kupplungsfarbe am stärksten. Sie nimmt ab über o- und m-Kresol bis zu Xylenol, Brenzcatechin und Resorcin.

CZENSNY⁴ fügte in das p-Nitranilmolekül 1 Atom Brom und rückte dadurch die Farbtönungen von Phenol und Kresol näher.

Das m-Nitranilin erwies sich nach CZENSNY hinsichtlich Farbtönung und Empfindlichkeit bei Phenol und p-Kresol nicht mehr so stark unterschiedlich als p-Nitranilin. Auch die Diazotierung kann in weiten Grenzen schwanken.

Bereitung der Diazoniumlösung: Man gibt zu 50 ccm Reagensgebrauchslösung (*R. Nr. 69*) etwa 10 mg festes Natriumnitrit und läßt 5 Minuten stehen.

Ausführung der Prüfung. Man gibt zu 50 ccm des vorher mit einem Tropfen Salzsäure schwach angesäuerten Destillates 5 ccm Diazoniumlösung und neutralisiert unter Umschütteln in etwa 1½—2 Minuten mit 2 ccm N.-Sodalösung. Dann fügt man auf einmal 5 ccm 20%ige Natronlauge zu und colorimetriert mit ebenso behandelten Kresolstandardlösungen (*R. Nr. 55*). Bei störenden Sulfidcelluloseabwässern muß mit Benzol oder Benzol-Chinolin ausgeschüttelt werden (s. Vorbehandlung). Die Empfindlichkeit reicht bis 0,01 mg je Liter, bei über 1 mg/Liter muß entsprechend verdünnt werden. Über die Empfindlichkeit der Farbtöne gibt CZENSNY⁴ folgende Übersicht:

	Färbung	
	mit p-Nitranilin	mit m-Nitranilin
Phenol 0,2 mg/Liter . o-Kresol 0,2 mg/Liter	gelborange rotorange, noch etwas röter als Kresolgemisch	grünliches Gelb gelb mit leichtem Orangestich
m-Kresol 0,2 mg-Liter p-Kresol 1,0 mg/Liter	rotorange rot mit violetterm Stich	reines Gelb rötliches Orange wie m-Kresol = p-Nitranilin

¹ HINDEN: Zur Bestimmung der Phenole im Roh- und konzentrierten Gaswasser. Mitt. aus dem Laboratorium der Stadt Zürich. Monats-Bull. Schweiz. Ver. Gas-Wasserfachmänner 1923, 7, 169.

² NOLTE: Phenolbestimmung im Flußwasser. Chem.-Ztg. 1933, 57, 654.

³ Siehe Fußnote 2, S. 158.

⁴ Siehe Fußnote 6, S. 161.

Die p-Nitranilinprüfung wird besonders in den Flußwasseruntersuchungsämtern ausgeführt¹.

d) Bestimmung mit Sulfanilsäure. Die Sulfanilsäure ist zum Phenolnachweis von FOX und GAUGE² und später von DONALDSON und FURMANN³ empfohlen worden. HILPERT und GILLE⁴ fanden als Empfindlichkeitsgrenze bei m-Kresol 0,04 mg/Liter, bei Resorcin 0,07 mg/Liter, bei o-Kresol 0,08 mg/Liter, bei Phenol 0,1 mg-Liter und bei Naphthol 0,2 mg/Liter.

50 ccm des bei der Vorbehandlung gewonnenen Destillates werden mit 2,5 ccm der diazotierten Sulfanilsäurelösung (*R. Nr. 88*) versetzt. Eine gelb-orange Färbung zeigt Phenole an.

e) Bestimmung nach GIBBS. BAYLIS⁵ führt das Verfahren nach GIBBS⁶ ohne Destillation aus und bringt die zu untersuchende Flüssigkeit auf einen pH-Wert von 9,6—10 und gibt 2,6-Dibromchinonchlorimid hinzu. Spuren von Phenol (0,05 mg/Liter) ergeben Indolphenolblau.

Nach MEINCK und HORN⁷ gibt das GIBBSsche Phenolreagens mit p-Kresol, 1,2,4-Xylenol, β -Naphthol, Brenzcatechin, Hydrochinon, Pyrogallol und Phloroglucin keine Färbung. Am schwächsten ist die Fällung bei Phenol und α -Naphthol. Die Farbe des o-Kresols ist dagegen 5mal und die des m-Kresols 4mal stärker als die des Phenols.

Bestimmung der Chlorphenole. Wenn man die Chlorphenole nach den für Phenole angegebenen Verfahren bestimmt, so erhält man viel zu niedrige Werte. Hierauf beruhen viele irrtümliche Angaben in der Literatur. Nach SPLITTGERBER und NOLTE⁸ muß Chlorphenol erst mit Wasserstoff mit Hilfe eines Nickelkatalysators behandelt werden, ehe man die Phenolbestimmung ausführt.

Nach KELBER⁹ wird zunächst der Nickelkatalysator durch Erhitzen von basischem Nickelcarbonat im Wasserstoffstrom bei 310—320° C und Erkaltenlassen im Kohlensäurestrom hergestellt. Er kann gut verschlossen aufbewahrt werden.

Es werden dann nach SPLITTGERBER und NOLTE⁸ auf 250 ccm Wasser 1—3 g Nickelkatalysator zugesetzt und nach Zugabe von etwas Alkohol und Natronlauge unter Umschütteln Wasserstoff eingeleitet. Dann wird vom Nickelpulver abfiltriert und nach den angegebenen Verfahren auf Phenole untersucht.

Ist in der Wasserprobe außer Chlorphenol noch Phenol, Kresol usw. enthalten, so werden die Phenole vor der oben angegebenen Behandlung (Hydrogenisation) für sich wie üblich bestimmt.

Angabe der Ergebnisse. MEINCK und HORN⁷ heben die Schwierigkeiten hervor, die bei den verschiedenen Homologen des Phenols durch unterschiedliche Bromaufnahme und unterschiedliche Färbung bei den colorimetrischen Verfahren auftreten. Sie schlagen daher zur Kennzeichnung der Phenole die Begriffe Flüchtigkeitzahl und Gesamtphenolwert vor, unter Verzicht auf die Angabe in Milligramm/Liter. Eine Zahlenangabe wird aber in manchen Fällen meines Erachtens doch wünschenswert sein, besonders wenn einwandfrei angegeben wird, auf welcher Phenolart die Zahlenangabe beruht.

¹ Bericht über die analytischen Methoden der Wasseruntersuchung der mit der Flußwasserüberwachung betrauten Beamten und Chemiker. Berlin 1931.

² FOX u. GAUGE: Journ. chem. Ind. 1920, 39, 260.

³ DONALDSON u. FURMANN: Quantitative Studien über Phenole bei der Wasserversorgung. Journ. Amer. Water Works Assoc. 1937, 18, 608.

⁴ HILPERT u. GILLE: Über die Bestimmung kleiner Phenolmengen in wäßrigen Lösungen. Angew. Chem. 1933, 46, 326.

⁵ BAYLIS: An improved method for phenol determinations. Journ. Amer. Water Works Assoc. 1928, 19, 597.

⁶ GIBBS: The indophenol test. (Der Nachweis mit Indolphenol.) Journ. biol. Chem. 1927, 72, 649.

⁷ Siehe Fußnote 2, S. 158.

⁸ SPLITTGERBER u. NOLTE: Untersuchung des Wassers. In ABDERHALDEN: Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, S. 413. Berlin: Urban & Schwarzenberg 1931.

⁹ KELBER: Die katalytische Hydrogenisation organischer Verbindungen mit unedlen Metallen bei Zimmertemperatur und die Entfernung von Halogen aus organischen Halogenverbindungen. Ber. Dtsch. chem. Ges. 50, 307.

1 deutscher Härtegrad =	7,14 mg Ca oder 10,0 mg CaO
1 „ „	= 4,28 mg Mg oder 7,14 mg MgO
1 „ „	= 14,3 mg SO ₃ oder 17,1 mg SO ₄ .

Berechnet man alle übrigen Werte ebenfalls auf Calciumoxyd¹, so erhält man eine Analyse aus Härtegraden, die, weil sie auf einer Grundzahl beruht, eine Übersicht von untereinander vergleichbaren Mengenverhältnissen der Bestandteile eines Wassers ermöglicht.

Darüber hinaus konnte man aber auch bei der Angabe in Säure- und Baseanhydriden eine Kontrolle der ermittelten Werte ausführen. Bei Wässern, die nur kleine Mengen von Magnesiumsalzen enthalten, addiert man sämtliche Einzelbestandteile mit der gebundenen Kohlensäure (die Hälfte der Bicarbonatkohlensäure). Da das Chlor meist an Alkalien gebunden ist und die dem Chlor äquivalente Menge Sauerstoff bei der Angabe als Oxyd zuviel in Rechnung gesetzt wurde, ist der Chlorgehalt mit 8 zu multiplizieren und durch 35,5 zu dividieren (Faktor 0,225). Der so erhaltene Wert ist von der Summe der Einzelbestandteile abzuziehen. Diese Summe stimmt oft ziemlich genau mit dem Abdampfrückstand, der eine Stunde lang bei 180° C getrocknet wurde, überein.

Nach NEU² geht aber Magnesiumbicarbonat beim Eindampfen in ein basisches Carbonat über, das das Wasser sehr festhält und es auch bei 180° C noch nicht abgibt. Auch Magnesiumchlorid unterliegt beim Eindampfen unter Verlust von Salzsäure der Hydrolyse und geht teilweise in Magnesiumoxychlorid über, das das Wasser ebenfalls sehr festhält. Die Kontrollberechnung ist beim größeren Magnesiumgehalt somit nicht mehr anwendbar.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, an Stelle des Abdampfrückstandes die Richtigkeit der Analyse mit Hilfe der Bestimmung der elektrolytischen Leitfähigkeit oder mit der des Interferometers nachzuprüfen. Beide Bestimmungsarten (vgl. S. 31 und 33) sprechen auf die einzelnen Salze, die im Wasser enthalten sein können, aber verschieden an (vgl. auch S. 35).

Bei Eisen und Mangan hat sich die Angabe als Kation (Eisen- und Manganion) fast vollkommen durchgesetzt. Aber auch sonst findet man die Angabe der Ergebnisse in Ionenform immer mehr, wenn auch in einzelnen Fällen, aus den oben angeführten praktischen Gesichtspunkten heraus, die Werte für Calcium und Magnesium noch als Oxyde angegeben werden. Für die Angabe der Analysen in Ionen hat sich besonders GRÜNHUT³ eingesetzt. Auch PRECHT⁴ schlägt in Übereinstimmung mit dem Reichsgesundheitsrat bei sämtlichen neuen Wasseruntersuchungen die Ionenangabe in Milligramm/Liter vor. GRÜNHUT⁵ empfiehlt bei der Anordnung der Analysenergebnisse die Einhaltung einer stets gleichen Reihenfolge.

Abdampfrückstand.

Kationen: K⁺, Na⁺, NH₄⁺, Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, Zn⁺, Fe⁺⁺, Mn⁺⁺, Cu⁺⁺, Pb⁺⁺.

Anionen: NO₂⁻, NO₃⁻, Cl⁻, SO₄⁻, HPO₄⁻, CO₃⁻.

Nichtelektrolyte: H₂SiO₃.

Gelöste Gase: CO₂, H₂S, O₂.

Kaliumpermanganatverbrauch.

Gesamthärte, vorübergehende Härte, bleibende Härte.

¹ Durch Division der Werte in Milligramm/Liter mit dem Äquivalentgewicht und Multiplikation mit 2,8, z. B. $17,1 \text{ mg/Liter SO}_4 = \frac{17,1 \times 2,8}{48} = 1$; s. auch Umrechnungstabelle 15, S. 189.

² NEU: Beiträge zur Wasseruntersuchung. Inaug.-Dissertation Frankfurt a. Main 1930.

³ GRÜNHUT: Untersuchung und Begutachtung von Wasser und Abwasser. Leipzig. Akadem. Verlagsgesellschaft 1914.

⁴ PRECHT: Die Wasseruntersuchungen sind einheitlich nach der Ionentheorie zu berechnen. Kali 1916, 10, 71.

⁵ GRÜNHUT: Trinkwasser und Tafelwasser. S. 545. Leipzig: Akadem. Verlagsgesellschaft 1920.

Hierauf folgen Angaben über die Beschaffenheit des Abdampfrückstandes und sein Verhalten beim Glühen und über die Reaktion des Wassers gegen Methylorange und Phenolphthalein.

Zur Nachprüfung der Ergebnisse einer Vollanalyse gibt GRÜNHUT¹ die Sulfatkontrolle an (vgl. S. 30).

Bei Mineralwässern ist durch das deutsche Bäderbuch die Angabe in Kationen und Anionen restlos durchgeführt.

THIEL² sagt mit Recht, daß sich immer häufiger das Bedürfnis zeigt, Analysenangaben in einer Form zu machen, die vorhandene Äquivalentbeziehungen sogleich erkennen läßt und zu verwerten gestattet. Zu diesem Zweck stellt man das Analysenergebnis in Werteinheiten, z. B. in Grammäquivalenten, für 1 Liter Flüssigkeit dar.

Bereits HUNDESHAGEN³ setzte sich für ein mehr wissenschaftlicheres Äquivalent als das Härteäquivalent ein und schlug den Übergang zu den Milligramm-äquivalenten je Liter Wasser mit dem abgekürzten Zeichen val bzw. mval vor.

GRÜNHUT¹ empfahl dann bei der Analyse von Trink- und Tafelwasser die Angabe der Untersuchungsergebnisse in Grammäquivalenten entsprechend Millival/Liter, da man auf diese Weise unter sich vergleichbare Werte erhält. Multipliziert man die Millivalwerte mit den Äquivalentgewichten des betreffenden Stoffes oder der Oxydverbindung, so erhält man die Ionenwerte oder die Oxydwerte in Milligramm je Liter. Multipliziert man die Millivalwerte mit 2,8, so erhält man die Stoffe in deutschen Härtegraden. Umgekehrt entspricht ein Grad 0,36 Millival Härtebildner.

Gerade weil die Berechnung in Härtegraden wissenschaftlich nicht haltbar ist, will LEICK⁴ auch in die technische Praxis namentlich bei Untersuchungen von Kesselspeisewasser die Angabe in val bzw. mval einführen. Er geht unter anderem von folgender Erwägung aus:

Bei der Anwendung von 100 ccm Wasser zur Analyse und $\frac{1}{10}$ N.-Lösungen zur Titration ist die Zahl der Millival für 1 Liter gleich dem Verbrauch an Kubikzentimeter der $\frac{1}{10}$ N.-Lösung.

Meines Erachtens ist dies für die Praxis durchaus zu begrüßen, besonders, wenn man sich für die Multiplikation mit den verschiedenen Stoffen Tabellen oder Nomogramme anfertigt.

SULFRIAN⁵ glaubt, daß der Begriff Millinorm eindeutiger als Millival sei. THIEL⁶ setzt sich dagegen nachdrücklich für Millival und die Abkürzung mval ein.

Es ist zu hoffen, daß die Ausdrucksweise Millival (mval) sich immer mehr einbürgern wird. Sie ermöglicht eine Kontrolle der Analyse durch Addition der Werte für die Anionen einerseits und die Kationen andererseits. Hierauf machen GRÜNHUT¹, TILLMANS⁷ und LEICK⁴ aufmerksam. Die Kationenäquivalentsumme und die Anionenäquivalentsumme müssen nahezu identisch sein. Ist Kalium und Natrium nicht gesondert bestimmt worden, so nimmt man das Natriumäquivalent. Da nach TILLMANS⁷ die Kieselsäure fast immer in kolloidaler Form im Wasser vorhanden ist, wird sie bei dieser Berechnung nicht berücksichtigt.

¹ Siehe Fußnote 6, S. 30.

² THIEL: KÜSTERS logarithmische Rechentafel für Chemiker. Berlin: Walter de Gruyter & Co.

³ HUNDESHAGEN: Zeitschr. öffentl. Chemie 1907, H. 23.

⁴ LEICK: Zeitschr. angew. Chem. 1931, 44, 100. Ref. Wasser u. Abwasser 1931, 28, 202 u. 293.

⁵ SULFRIAN: Millinorm oder Millival für die Wasseranalyse. Zeitschr. angew. Chem. 1931, 44, 206.

⁶ THIEL: Zeitschr. angew. Chem. 1931, 44, 206.

⁷ TILLMANS: Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser, S. 57. Halle a. Saale: Wilhelm Knapp 1932.

Nach MAUCHA¹ stehen die ökologischen Verhältnisse der Gewässer nicht mit den absoluten, sondern mit den relativen Konzentrationen der chemischen Bestandteile im Zusammenhang. Es ist daher eine Darstellungsweise der Analysenergebnisse notwendig, die einen unmittelbaren Vergleich der chemischen Zusammensetzung von verschiedenen Wasserproben gestattet. Er bildet ebenfalls die Millivalwerte der Kationen einerseits und der Anionen andererseits. Die Summe der Versuchsfehler, die einen positiven oder negativen Wert annehmen kann, addiert er als Korrektur zu der Zahl der Natriumäquivalente. Nachdem er auf diese Weise die Äquivalentsumme ausgeglichen hat, drückt er die Äquivalente der einzelnen Ionen als Prozente dieser Summe — also als Äquivalent- oder Millivalprozente — aus.

In manchen Fällen ist die Angabe in Millivalprozenten nach meinem Dafürhalten für eine vergleichende Beurteilung der Zusammensetzung verschiedener Proben als sehr zweckentsprechend anzusehen.

Zur graphischen Darstellung empfiehlt MAUCHA¹ ein Sechzehneck von 200 qmm Inhalt, das durch eine Linie in zwei gleiche Teile geteilt wird. Die linke Hälfte enthält die Äquivalenz der Anionen, die rechte die der Kationen. Die in Millivalprozenten ausgedrückten Mengen erhalten proportionale Flächen. Es läßt sich so auf den ersten Blick die Zusammensetzung eines Wassers ersehen.

Nach MCKINNEY² reichen die üblichen Methoden der Wasseruntersuchung nicht aus zur Erkennung der Zusammengehörigkeit der einzelnen Ionen, besonders von schwach dissoziierten Säuren und deren Salzen. Er berechnet die wahre Ionenaktivität.

DOLE³ wies an Hand von Beispielen nach, daß die einzelnen Forscher die Ergebnisse ihrer Untersuchungen ganz verschieden bewerten und hält es daher für angebracht, die gefundenen Werte nicht auf Salze umzurechnen, sondern so lange in Ionen anzugeben, bis eine einheitliche Grundlage festgelegt ist.

VON WEIMARN⁴ schlug vor, den Mineralgehalt in Form des Trockenrückstandes anzugeben. Dieser besteht aus Salzen, die beim Verdampfen des Wassers je nach ihrer Löslichkeit ausfallen.

Die früher übliche Berechnung der Analysendaten auf Salze richtete sich tatsächlich nach dem Zusammentreten der einzelnen Komponenten zu auskrystallisierenden Salzen während des Abdampfens. Es scheiden sich der Reihenfolge nach aus: Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Calciumsulfat, Magnesiumsulfat, Natriumchlorid, Magnesiumchlorid und eventuell Magnesiumnitrat. Reichen Carbonationen und Sulfationen nicht zur völligen Fällung des Calciumions aus, dann wird der Eindampfrückstand nach ZINK und HOLLANDT⁵ überdies noch Calciumchlorid und Calciumnitrat enthalten.

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

¹ MAUCHA: Graphische Darstellung von Wasseranalysen. Hidrologiai Közlöny (Zeitschr. Hydrologie) Budapest 1934, 13, 119—124. Ref. Wasser u. Abwasser 1934, 32, 327.

² MCKINNEY: Interpretation of water analysis. (Auswertung von Wasseranalysen.) Ind. engin. Chem. 1931, 3, 192—197. Ref. Wasser u. Abwasser 1932, 29, 173.

³ DOLE: Hypothetische Erwägungen bei Wasseranalysen. Journ. Ind. a. engin. Chem. 1914, 6, 710—714. Bespr. C. 1915, 1, 570. Ref. Wasser u. Abwasser 1916, 10, 125.

⁴ VON WEIMARN: Vorschlag zur Wiedergabe der Resultate der chemischen Analyse von natürlichen Wässern. Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 1914, 46, 752—753. Bespr. C. 1914, 1, 913. Ref. Wasser u. Abwasser 1916, 10, 125.

⁵ ZINK u. HOLLANDT: Beiträge zur Wasseranalyse. Bestimmung des Magnesiumchlorids. Zeitschr. angew. Chem. 1924, 37, 674.

Nach GRÜNHUT¹ ist jegliche irgendwie geartete Berechnung von Salzen zu unterlassen, da sie unwissenschaftlich ist und überdies irreführend wirkt.

ZINK und HOLLANDT² wollen die Ionen zu undissoziierten Salzen vereinigen, wie sie sich aus dem Gleichgewicht ergeben würden. Sie nehmen z. B. in einem bestimmten Wasser an, daß die Millivalwerte (mg Äquivalente) von Mg⁺⁺, Ca⁺⁺ und Na⁺ im Verhältnis von 3,347 zu 4,075 zu 6,879 stehen. Nach diesem Verhältnis teilen sie die Anionen, z. B. HCO₃['], SO₄['] und Cl['], auf die Kationen auf. Auch diese Berechnung ist naturgemäß willkürlich. Jedes Wasser, das z. B. Na- und Hydrocarbonationen enthält, müßte nach dieser Verhältnisberechnung stets etwas Natriumbicarbonat enthalten, was wohl nicht immer zutreffend ist.

Da jede Salztabelle unbedingt Willkürlichkeiten enthalten muß, so kommen zu ihrer Aufstellung namentlich Zweckmäßigkeitsgründe in Betracht. Nach den Vorschlägen des Deutschen Bäderbuches ist J['], F['] und HS['] auf Natriumsalz zu berechnen, Ammonium stets als Chlorid. Wenn Fe⁺⁺ vorkommt, wird es als Sulfat Fe₂(SO₄)₃ in Rechnung gestellt. Ist Al⁺⁺⁺ zugegen, so wird es zunächst als Phosphat gebunden gedacht, und zwar je nach Maßgabe des vorhandenen Phosphations — HPO₄['] oder H₂PO₄['] — als Al₃(HPO₄)₃ oder als Al(H₂PO₄)₃. Reichen die Phosphationen hierzu nicht aus, so wird der Rest des Al⁺⁺⁺ als Sulfat Al₂(SO₄)₃ verrechnet. Bleiben jedoch noch Phosphationen übrig bzw. ist Al⁺⁺⁺ gar nicht vorhanden, so wird der Rest (bzw. die ganze Menge), ebenso wie die Arsenationen, an Ca⁺⁺ gebunden zu CaHPO₄ bzw. Ca(H₂PO₄)₂ und CaHAsO₄ bzw. Ca(H₂AsO₄)₂.

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

NO ₃ [']	K [']
Cl [']	Na [']
SO ₄ [']	Ca ⁺⁺
HCO ₃ [']	Mg ⁺⁺

Bei Gegenwart von Carbonat- und Hydroxylion sind außerhalb dieser Reihenfolge Fe⁺⁺ und Mn⁺⁺ sowie sonstige Schwermetallionen im voraus an HCO₃['] zu binden.

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

Nach dieser Berechnungsart wird Magnesiumsulfat nur dann gefunden, wenn besonders viele Mg-Ionen neben vielen SO₄-Ionen vorhanden sind und Ca(HCO₃)₂ in größeren Mengen nur dann, wenn der Gehalt an HCO₃-Ionen den Mg-Ionengehalt wesentlich übersteigt.

Zu beachten ist, daß die Löslichkeit z. B. von Calciumcarbonat und von Calciumsulfat durch andere Ionen sehr erhöht wird³. Es kann also tatsächlich unter Umständen mehr Calciumsulfat gelöst im Wasser enthalten sein, als der Löslichkeit im reinen Wasser entspricht.

E. Anhang.

I. Untersuchung des Schlammes (insbesondere des Klärschlammes).

Die Untersuchung des in einer Kläranlage anfallenden Schlammes ist wegen der Eigenart des Materials umständlicher als die des Wassers. Die Untersuchung soll sich beschränken auf das in dem betreffenden Fall Wichtige. Es ist unter anderem die Beschaffenheit und die Zusammensetzung des Klärschlammes in den verschiedenen Behandlungsstadien, z. B. im frischen Zustand, nach den einzelnen Ausfaulzeiten, im entwässerten sowie im ausgefaulten Zustand usw., festzustellen. Die Untersuchung ergibt dann, ob das Behandlungsverfahren

¹ Siehe Fußnote 5, S. 165.

² ZINK u. HOLLANDT: Beiträge zur Wasseranalyse. Berechnung der Salze. Zeitschr. angew. Chem. 1925, 38, 445.

³ a) KRONKA: Untersuchung und Wertbestimmung von Mineralwässern in ABDERHALTEN Handb. d. biolog. Arbeitsmethoden Abt. IV, Teil 8, S. 2039. Berlin: Urban & Schwarzenberg 1928. — b) PTA: Kohlensäure und Kalk. Stuttgart: E. Schweizerbart 1933. — c) HEINSEN: Über den Einfluß von Bodenverschmutzungen auf die Carbonathärte des Grundwassers. Inaug.-Dissertation Braunschweig 1934.

den erwünschten Erfolg hat und ob irgendwelche, den örtlichen Verhältnissen entsprechende Verbesserungen angebracht erscheinen. Besonders wichtig ist neben der grobsinnlichen Beschaffenheit (Aussehen, Geruch), der eventuellen mikroskopischen Untersuchung und der Schnelligkeit des Absetzens, die Feststellung des Gehaltes an Wasser, namentlich des schlammeigenen Wassers. Außerdem ist die Kenntnis der Zusammensetzung der Trockensubstanz in mineralische und organische Stoffe sowie zur Beurteilung des Faulungsgrades, das Verhältnis der mineralischen zu den organischen Stoffen notwendig.

Ein gutes Bild für die Beschaffenheit des Schlammes gibt die Gasproduktion je Gramm organischer Trockensubstanz sowie die direkte Bestimmung des Calorigehaltes. Für die Beurteilung der wasserbindenden Eigenschaften, aber auch für eventuelle technische Verwertung, kommt der Fettgehalt in Betracht. Da die stinkende Zersetzung nur auf Schwefelverbindungen zurückzuführen ist, ist die Kenntnis des Schwefelgehaltes von Interesse, während der p_H -Wert allgemein über die Natur des Abwassers und das einzuschlagende Verfahren Aufschluß gibt. Cellulose ist für die landwirtschaftliche Verwertung nutzlos. Hierfür kommt in der Hauptsache die Bestimmung des Stickstoffes, des Kalis und der Phosphorsäure in Frage. Aber auch die Humussubstanz ist neben den dungwertigen Stoffen infolge ihrer bodenverbessernden Eigenschaften von Bedeutung¹.

Der Schlamm aus gewerblichen Abwässern ist auf die hauptsächlich in Betracht kommenden Stoffe zu prüfen. Ganz besonders ist auf die Möglichkeit der Rückgewinnung wertvoller Substanzen, z. B. Fett, Kupfer usw., zu achten.

Werden häusliche oder gewerbliche, noch mit Sink- und Schwebestoffen behaftete Abwässer in Vorfluter geleitet, so kann sich je nach der Absetzgeschwindigkeit Faulschlamm bilden. Auch beim Vermischen von kolloidhaltigem Abwasser mit Flußwasser sowie beim Einleiten alkalischer Wässer, metallhaltiger Wässer (besonders Eisen), teer- oder fetthaltiger Abwässer können Ausscheidungen erfolgen. Normaler Flußschlamm kann auch beim Einleiten von Nebenflüssen zur Ablagerung kommen. Von besonderer Bedeutung sind die Schlammablagerungen auf der Fluß- oder Seensohle².

Neben den auf S. 12 für die Schlammmentnahme angegebenen Apparaten kommen für solche Fälle Schlammbohrer oder Schlammstecher in Betracht, da mit ihnen sowohl ein Profilstich ausgeführt als auch die Höhe der Schlamm-schicht festgestellt werden kann.

Die im Magdeburger Flußwasseruntersuchungsamt benutzten Bohrer bestehen aus je sechs oder mehr einzelnen Röhren von 40 mm Durchmesser, die durch einen Bajonettverschluß miteinander verbunden werden. Das unterste Rohr hat, um stark bohren zu können, eine Stahlkrone und das oberste Rohr einen verstärkten Metallmantel mit einem Loch, durch das zur besseren Handhabung ein Metallstab gesteckt wird³.

NIPKOW benutzt eine starke Glasröhre, die senkrecht durch Beschwerung in den Seeboden eingestochen wird. Durch ein oben an der Röhre aufgeschliffenes Ventil wird der enthaltene Sedimentpfropfen beim Rückzug des Rohres am Herausgleiten verhindert. Man läßt den Sedimentzylinder dann sorgfältig aus der Röhre gleiten, schneidet ihn der Länge nach an und breitet das Material seitlich aus. Es sind dann gegenseitig deutlich abgesetzte Schichten, Jahresschichten mit andersartigen Zwischenlagen zu erkennen. Die oberste Schicht ist meist typischer Faulschlamm.

¹ Vgl. Vom Wasser 1931, 5, 267: Wie untersucht man Abwasserkläranlagen?

² STREETER: Natural stream purification as applied to practical measures of stream pollution control. (Die natürliche Selbstreinigung in ihrer Anwendung von Maßnahmen zur Beseitigung der Flußverunreinigungen.) Sewage Works Journ. 1938, 10, 747—753. Ref. Wasser u. Abwasser 1938, 36, 348.

³ Hersteller Fa. Otto, Werkstatt für Feinmechanik, Hildesheim.

⁴ NIPKOW: Mitteilungen über Untersuchungen des Schlammabsatzes im Zürichsee. Zeitschr. Hydrologie, Aarau 1920 u. 1928.

Ein einzelner, bei großer Seetiefe entnommener Schlammzylinder mit Geschick durchmikroskopiert entwickelt nach MINDER¹ einen regelrechten historischen Abriß über die Eutrophierungsgeschichte eines Sees.

Außer der primären Verschlammung, die durch Absinken von Schwebestoffen zustande kommt, besteht eine sekundäre, durch Absterben der durch die Verunreinigungen hervorgerufenen Flora und Fauna. Die im ganzen Jahr zugeleiteten städtischen und gewerblichen Abwässer tragen im Winter zur Pilz- und im Sommer zur Schlammbildung bei. Bei mangelhafter Klärung vermögen sie auch im Sommer Pilz- und Schlammbildung hervorzurufen. Über die Beziehungen nährstoffhaltiger Abwässer zur Verkräutung und mit ihr zur Verlandung von Vorflutern gibt unter anderem HERBERT BEGER² Auskunft. Den Einfluß der Verkräutung auf den Selbstreinigungsvorgang eines Flusses schildert LIEBMANN³.

HÖLL⁴ bezeichnet als Schlick Ablagerungen anorganischer Natur und als Schlamm mehr oder weniger feinen amorphen Detritus. Der natürliche Belebtschlamm ist eine Abart des Ufer- oder Litoralschlammes. HÖLL⁴ unterscheidet hier von ferner den Uferschlamm, Grundschlamm, Tiefenschlamm und Faulschlamm. Der Belebtschlamm ist in chemischer und physikalischer Hinsicht mit dem aktivierten Schlamm (künstlicher Belebtschlamm), der in den Abwasserkläranlagen erzeugt wird, vergleichbar. Eine andere Schlammeinteilung gibt SCHIEMENZ⁵.

Die Zersetzungsvorgänge im Litoralschlamm sind nach VON GONZENBACH⁶ aërob-anaërob gemischt. Das Verhalten des Stickstoffes und des Schwefels deutet auf einen weitgehenden aëroben Abbau der Plasmastoffe der Organismenleichen. Für einen Rest an Sauerstoff sprechen auch die Schlammwürmer. Cellulose und Huminstoffe sind widerstandsfähiger und verursachen den Überschuß an Glühverlust gegenüber dem Tiefenschlamm. Der Tiefenschlamm hat ein starkes Reduktionsvermögen (hoher biochemischer Sauerstoffbedarf). Der Gehalt an Gesamtschwefel und Sulfidschwefel ist hierin 8—9mal größer als im Litoralschlamm, wo durch Oxydation des Schwefels meist Sulfat in Lösung geht. Der Gesamtstickstoffgehalt ist im Tiefenschlamm häufig doppelt so groß wie im Litoralschlamm. Nur der geringste Teil des Eiweißstickstoffes ist bis zu Ammoniak und Aminosäure abgebaut. Nitrat ist kaum vorhanden im Gegensatz zum Litoralschlamm, in dem es sich als Oxydationsendprodukt neben Ammoniak und Aminosäuren befindet. Entsprechend den anaëroben Verhältnissen der Tiefe ist die Konzentration an organischem Kohlenstoff größer als im Litoralschlamm.

BREEST⁷, BANDT⁸, SCHULZE-FORSTER⁹ und OHLE¹⁰ berichten über die

¹ MINDER: Der Zürichsee als Eutrophierungsphänomen. Geologie der Meere und Binnengewässer, Bd. 2, S. 284. Berlin: Gebr. Borntraeger 1938.

² BEGER: Die Beziehungen nährstoffhaltiger Abwässer zur Verkräutung von Vorflutern. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1933, 9, 297.

³ LIEBMANN: Über den Einfluß der Verkräutung auf den Selbstreinigungsvorgang in der Saale unterhalb von Hof. Vom Wasser 1939, 14.

⁴ HÖLL: Über Schlammablagerungen, insbesondere über das Vorkommen von Belebtschlamm und seine Eigenschaften. Zentralbl. Bakter., II. Abt. 1930, 81, 198.

⁵ SCHIEMENZ: Fischerei-Ztg. 1936, 39, 721. — Vgl. auch SIERP: Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. VIII/1, S. 24. Berlin: Julius Springer 1939.

⁶ VON GONZENBACH: Wissenschaftliche Erforschung des Zürichsees, Zürich 1929—1933. Selbstverlag der Wasserversorgung der Stadt Zürich 1936.

⁷ BREEST: Über die Beziehungen zwischen Teichwasser, Teichschlamm und Untergrund. Arch. Hydrobiol. 1924, 15.

⁸ BANDT: Untersuchungen über die chemischen Wechselwirkungen zwischen Bodenschlamm und Wasser. Gesundh.-Ing. 1933, 56, 150.

⁹ SCHULZE-FORSTER: Ablagerung zersetzlichen Schlammes in gestauten Gewässern. Gesundh.-Ing. 1937, 60, 207.

¹⁰ OHLE: Die Bedeutung der Austauschvorgänge zwischen Schlamm und Wasser für den Stoffkreislauf der Gewässer. Vom Wasser 1938, 13, 87.

Wechselwirkung zwischen Wasser und Schlamm, die in erster Linie durch das Gleichgewicht zwischen Oxydation und Reduktion reguliert werden.

Die Grenzschicht zwischen Boden und Wasser oder, anders ausgedrückt, das bodennahe Wasser, ist nach OHLE¹ von ausschlaggebender Bedeutung für den Phosphorhaushalt, ja den gesamten Stoffhaushalt eines Gewässers.

In der bodennahen Wasserschicht herrschen der für die Adsorptionen wesentliche Feinstdetritus sowie Kolloidsole und -gele vor und vermitteln den Stoffaustausch zwischen Wasser und Schlamm. Hierbei üben die Bakterien eine bedeutsame Mitwirkung aus².

VON GONZENBACH³ vertritt die Ansicht, daß meist eine negativ-hygienische Bedeutung dem Tiefschlamm nicht zukommt, da er unter normalen Verhältnissen nicht aufgewirbelt wird, außer bei Schlammrutschungen an steilen Böschungen.

Von Schlammproben, die unter Wasser entnommen wurden, gießt man vorsichtig das Wasser ab, ohne feine Teilchen, die eventuell mitberücksichtigt werden müssen, fortzuschlämmen. Dann gibt man den Schlamm durch ein 5 mm weites Sieb, um grobe Stoffe, wie Steine, ganze Blätter, Holz usw. zu beseitigen. Über die beseitigten Stücke sind Notizen zu machen, ebenso ob tierische Organismen (Würmer, Zuckmückenlarven usw.) im Schlamm enthalten sind. Ferner ist sofort auf das Aussehen und den Geruch sowie Schwefelwasserstoff (s. dort) zu prüfen.

Zum Versand der Schlammproben verwendet man weithalsige Glasstopfenflaschen oder Steintöpfe, die mit durch Pergamentpapier geschützte Stopfen geschlossen und tunlichst in Eis verpackt werden. Es ist zu beachten, daß die Flaschen möglichst luftfrei mit dem Schlamm gefüllt werden, um eine Oxydation zu vermeiden. Wegen der leichten Zersetzlichkeit ist die Untersuchung bald zu beginnen. Als Konservierungsmittel kommt fast nur das beim Abwasser gebräuchliche Formalin in Betracht (vgl. S. 17).

Natriumbenzoat, Schwefelsäure und Ätznatron, die auch von MEINCK⁴ angegeben werden, kommen dagegen nur bei einigen Bestimmungen in Frage, da sie sonst die Untersuchung erschweren.

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

MEINCK⁴ gibt folgende Beispiele für Untersuchungen von Klärschlamm an:

a) Einfache Untersuchungen: Äußere Beschaffenheit, Reaktion (pH-Wert), Entwässerungsfähigkeit und Fäulnisfähigkeit. — Erforderliche Menge 2 kg.

b) Umfangreiche Untersuchungen: Wie unter a), außerdem Trockenrückstand, Glühverlust und Gesamtstickstoff. — Erforderliche Menge 3 kg.

c) Untersuchung für landwirtschaftliche Zwecke: Ammoniak, Kali, Gesamtphosphorsäure, Trockenrückstand, Glühverlust und Gesamtstickstoff. — Erforderliche Menge 2 kg.

WASER und BLÖCHLIGER⁵ untersuchten die Grundschlammproben aus dem Zürichsee auf: 1. Struktur (homogen oder nichthomogen), Farbe, Geruch, Konsistenz, 2. Bestimmung

¹ OHLE: Eine Selbstauslösevorrichtung zur Entnahme von bodennahen Wasserproben in Seen. Arch. Hydrobiol. 1932, 23, 690.

² WUNDER, UTERMÖHL u. OHLE: Untersuchungen über die Wirkung von Superphosphat bei der Düngung großer Karpenteiche. Zeitschr. Fischerei 1935, 38, 601.

³ Siehe Fußnote 6, S. 170.

⁴ MEINCK: Die Schlammuntersuchung. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Luft-hygiene 1934, 10, 128.

⁵ WASER u. BLÖCHLIGER: Untersuchung des Zürichsees 1936—1938. Zürich: Buchdruckerei Stäfa A.G. 1939.

Überblick über die Zusammen-

Art bzw. Zustand des Klärschlammes	Zeitraum der Probenentnahme	Anzahl der Proben	Temperatur	pH-Wert	Wassergehalt
			Grad		%
Frisch angefallen	1932/33	20	15,0	6,8	94,0
Unbeheizte Behälter	April/Nov. 1932	25	14,2	7,4	89,7
Beheizte Behälter	Juni/Nov. 1932	20	24,0	7,6	88,5
Entwässert stichfest	1932/33	3	—	7,6	68,8
Schwimmschlamm aus Faulbehältern	April/Sept. 1932	24	—	7,5	86,6

der Organismen, 3. Wassergehalt (Haftwasser), 4. Trockenrückstand, 5. Glühverlust, 6. Reaktion, pH-Wert, 7. Sulfid, 8. Fäulnisfähigkeit, 9. Gasproduktion, 10. Eisen.

Die Angabe der Befunde wird mit Ausnahme des Wassergehaltes meist in Prozenten der Trockensubstanz (bei 100° C) angegeben.

Bei Gutachten, die nicht nur für den Gebrauch von Fachleuten bestimmt sind, ist es oft notwendig, die Stoffe nicht nur auf die Trockensubstanz, sondern auch auf den wasserhaltigen Schlamm zu beziehen, um falsche Vorstellungen für eine eventuelle Schlammverwertung zu verhüten¹.

Bei sehr kleinen Mengen und in besonderen Fällen, z. B. wenn man sich über die Giftwirkung von Phenolen und anderen giftigen Substanzen im Schlamm ein Bild machen will, ist die Angabe in Milligramm je Kilogramm zweckmäßiger.

Die Grenzwerte für die Schädigungen des Belebtschlammes liegen nach HEIDUSCHKA und GÖBEL² für SO₄ bei 840 mg/Liter, für Na₂S bei 1250 mg/Liter, für CuSO₄ bei 37,6 mg je Liter und für Cl bei 19 mg/Liter. Näheres hierüber bringt STERP³.

Der belebte Schlamm läßt sich an manche bactericide Stoffe gewöhnen.

Grobsinnliche Prüfung.

Die grobsinnliche Prüfung ist möglichst bereits bei der Entnahme durchzuführen und im Protokoll zu vermerken.

a) Farbe. Enthält der Schlamm Eisensulfid, so hat er eine schwärzliche Farbe, wenn sie nicht durch Kohleteilchen usw. hervorgerufen wurde.

Sulfidbildung deutet auf eine faulige Zersetzung und ist für einen Klärschlamm normal, während eine helle Farbe ein Anzeichen für eine anormale saure Gärung sein würde.

Der Schlamm kann außerdem durch tonige Stoffe braun gefärbt oder teerig sein.

b) Geruch. Ein Durchschütteln und eventuell gelindes Erwärmen ist für die Geruchsprüfung oft angebracht (vgl. S. 20).

Teer würde sich durch einen ausgeprägten Teergeruch bemerkbar machen, während ein schwach teerartiger Geruch charakteristisch für einen normalen Faulschlamm ist. Ein typisch übler Geruch deutet auf irgendeine unerwünschte Zersetzung. Unter Umständen kann der Geruch auch auf irgendeine gewerbliche Verunreinigung hindeuten.

c) Konsistenz. Der Schlamm kann dünnflüssig oder zäh sein und alle möglichen Reste, z. B. Pilzfragmente, erkennbar werden lassen. Beim Durchsieben kann man die Bestandteile oft genauer erkennen. Ein Sieb von 1 mm Maschenweite wird oberflächlich im Wasser hin- und herbewegt, wodurch die feinen

¹ Siehe Fußnote 1, S. 169.

² HEIDUSCHKA u. GÖBEL: Untersuchungen über die Beeinflussung von Belebtschlamm durch die in industriellen Abwässern vorkommenden Bestandteile. Chem.-Ztg. 1932, 56, 589.

³ STERP: Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. VIII/1, S. 448. Berlin: Julius Springer 1939.

setzung von Klärschlammarten¹.

Drainierfähiges Wasser	Nicht-drainierfähiges Wasser	Trockenmasse	Im drainierten Schlamm		In der Trockenmasse				Organische Substanzen, bezogen auf sandfreie Trockenmasse
			Haft-H ₂ O	Trockenmasse	Minerale Stoffe insgesamt	Sand und Ton	Organische Stoffe	Rohfett (Ätherextrakt)	
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
58,5	35,5	6,0	85,5	14,5	37,7	18,3	62,3	—	76,2
49,8	39,9	10,3	79,4	20,6	52,6	32,1	47,4	5,0	69,8
46,8	41,7	11,5	78,4	21,6	60,3	38,4	39,7	2,5	64,4
—	68,8	31,2	—	31,2	56,5	35,2	43,5	4,6	67,2
26,0	60,6	13,4	82,0	18,0	36,9	17,9	63,1	13,1	72,6

Teilchen durch das Wasser abgeschwemmt werden und die größeren im Sieb zurückbleiben.

In faulem Schlamm finden sich Larven verschiedener Insektenarten, Zuckmückenlarven und Würmer, im weniger faulen Schlamm Asseln sowie Flohkrebse und im Schlamm aus häuslichen Abwässern Fruchtekerne, Kaffeesatz, Kartoffelschalen, Streichhölzer usw.

Mikroskopische Untersuchung.

Die mikroskopische Untersuchung gibt namentlich bei einer gewissen Übung ein Bild über den Zustand und die Zusammensetzung des Schlammes. Pflanzliche und tierische Fragmente deuten auf seine Herkunft. In einem in voller Fäulnis befindlichen Schlamm sind andere Organismen als in einem bereits ausfallenden. Nach AGERSBERG und HATFIELD² ist die Flora und Fauna der Faulräume einfach zusammengesetzt. Der Schlamm in der Vorbelüftung besteht vorwiegend aus Zoogloea und Sphaerotilus. Zunehmende Belüftung begünstigt die Bildung von kleinen Flagellaten und Ciliaten.

Betreffs der Beschaffenheit des belebten Schlammes ist ARDERN³ der Ansicht, daß in einem schlechten, belebten Schlamm besonders Flagellaten und Amöben vorkommen, dagegen verhältnismäßig wenig Ciliaten. Der befriedigende Schlamm enthält wenig Flagellaten und Amöben, dagegen schon vorwiegend Ciliaten. Schlamm in guter Verfassung weist sehr wenig Flagellaten und Amöben auf, während Ciliaten vorherrschen. Eingehend hierüber referiert SIERP⁴.

Durch die Gegenwart von 8 mg/Liter Dextrose wird z. B. das Wachstum von Sphaerotilus stark begünstigt. Siehe ferner S. 247.

Die Flora und Fauna der Tropfkörper besteht vorwiegend aus Protozoen der mesosaprogenen Zone.

Nach BÖTTCHER⁵ entstehen bei Unterbelüftung Organismen von β - meso- bis polysaprogenen Charakters, wozu ein Aufblähen des Schlammes durch Fadenpilze kommt. Bei Überbelüftung sind Organismen oligosaprogenen Charakters und ein Aufblähen des Schlammes durch Protozoenentwicklung zu beobachten.

Spezifisches Gewicht.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes ist nur unter Umständen von Interesse. Man wägt eine Weithalsflasche von 50—100 ccm Inhalt zunächst leer, dann mit destilliertem

¹ Nach MERKEL: Untersuchungsergebnisse im Betrieb der städtischen Abwasserkläranlagen Nürnberg-Nord. Vom Wasser 1933, 7, 221.

² AGERSBERG u. HATFIELD: The biology of a sewage treatment plant. (Die Biologie einer Abwasserkläranlage.) Sewage Works Journ. 1929, No 1, 411. Ref. Wasser u. Abwasser 1930, 27, 283.

³ ARDERN u. LOCKETT: Laboratory tests for ascertaining the conditions of actividad sludge. (Laboratoriumsuntersuchungen zur Feststellung der Beschaffenheit des Belebtschlammes.) The Surveyor 1936, Nr. 2305, 475—476. Ref. Wasser u. Abwasser 1936, 34, 180.

⁴ SIERP: Häusliche und städtische Abwässer. Untersuchung des Schlammes. Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. VIII/1, 442. Berlin: Julius Springer 1939.

⁵ BÖTTCHER: Erfahrungen mit der Wiederbelüftung des Belebtschlammes auf dem Groß-Klärwerk Berlin-Stahnsdorf. Gesundh.-Ing. 1936, 59, 67.

Wasser und schließlich mit Schlamm gefüllt. Das Gewicht des Schlammes dividiert durch das Gewicht des destillierten Wassers ergibt das Spez. Gewicht.

Absetzgeschwindigkeit.

VIEHL¹ läßt Wasser-Schlammgemische aus dem Belüftungsbecken einer Belebtschlamm-anlage in 1,2 cm weiten und 44 cm langen Glasröhren absitzen. Der Schlamm sedimentierte in den engen Röhren um so schneller, je mehr das Rohrgeneigt war, bis er bei einem Winkel von 45° begann, auf der Schrägfläche hängen zu bleiben. Bei diesem Neigungswinkel war die Sedimentation nach 20 Minuten beendet, während bei schwerem Schlamm (von der mechanischen Vorreinigung) der Absetzvorgang bereits nach 7 Minuten annähernd beendet war.

Nach JAKUSCHOFF² kann durch die photoelektrische Methode zur Bestimmung der Schwebstoffführung und zur Untersuchung der Schlammproben bei genügender Genauigkeit eine wesentliche Vereinfachung erreicht werden. Siehe ferner S. 26.

Die schlechten Eigenschaften des Schlammes lassen sich nach ARDERN und LOCKETT³ bei der Überwachung von Anlagen durch die Untersuchung der Absetzfähigkeit feststellen. Es ist aber zu beobachten, daß sich auch ein ausgesprochen schlechter und fauliger Schlamm oft rasch absetzt. Dieser macht sich aber schon durch seinen stinkenden Geruch bemerkbar.

Wassergehalt und Trockensubstanz.

Nach MOHLMANN⁴ beträgt der Wassergehalt des Belebtschlammes 98,5—99%, des frischen Schlammes der Vorklärung 95% und des ausgefaulten Schlammes der Vorklärung 88—90%.

a) **Gesamtwassergehalt.** Während TILLMANS⁵ für die Bestimmung des Gesamtwassergehaltes die Trocknungstemperatur von 105° C und 5—10 g des gut durchmischten Schlammes verwendet, nehmen SPLITZGERBER und NOLTE⁶ die gleiche Temperatur, aber 25—100 g des feuchten Schlammes, und JORDAN⁷ 100 g bei einer Trocknungstemperatur von 100° C. Die Trocknungszeit bis zur Gewichtskonstanz dauert bei allen dreien 4—6 Stunden.

Hierzu ist zu bemerken, daß beim Eindampfen die im Schlammwasser gelöste Kohlensäure, ferner die aus Bicarbonaten und aus Ammoniumcarbonat abspaltbare Kohlensäure entweicht. Außerdem entweichen auch Ammoniumverbindungen und Schwefelwasserstoffe. Bei einer Trocknung über 100° C ist ferner mit einer Verschmelzung von einigen organischen Stoffen zu rechnen, so daß dadurch der Fehler durch Gewichtsverlust noch größer wird.

In eine gewogene Quarz- oder Porzellanschale gibt man 50 g Feuchtschlamm, verdünnt mit etwas Wasser, trocknet zunächst auf dem Wasserbad und dann im Wasserdampftrockenschrank bis zur möglichsten Gewichtskonstanz und erhält so die Trockensubstanz des Schlammes. Nach dem Erkalten wägt man und stellt nochmals in den Trockenschrank. Wenn keine Gewichtskonstanz erreicht wird, so wiederholt man das Trocknen in Abständen von je ½ Stunde so lange, bis in den gleichen Trockenzeiten der Schlamm gleichviel an Gewicht verliert. Die Differenz aus der angewandten Schlammmenge und dem Trockenrückstand = Wassergehalt.

Da im Innern des Schlammes noch häufig etwas Feuchtigkeit zurückbleibt, kann man auch ein mit Schlamm und Xylol (das mit Wasser gesättigt ist) gefülltes Kölbchen mit einem Kühleraufsatz verbinden und das Xylol mit den Wasserdämpfen überdestillieren. Der Wassergehalt des Schlammes kann dann in einem Meßröhrchen abgelesen werden⁸.

¹ VIEHL: Die Absetzgeschwindigkeit des Klärschlammes. *Gesundh.-Ing.* 1932, 55, 294.

² JAKUSCHOFF: Photoelektrometrische Methode zur Untersuchung der Schwebstoffführung in Wasserläufen. *Wasserkr. u. Wasserwirtsch.* 1932, 27, 152.

³ Siehe Fußnote 3, S. 173.

⁴ MOHLMANN: Vgl. IMHOFF: Übersicht über die Abwasserreinigung in den Vereinigten Staaten. *Gesundh.-Ing.* 1935, 58, 267.

⁵ TILLMANS: Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser. S. 202. Halle a. Saale: Wilhelm Knapp 1932.

⁶ SPLITZGERBER u. NOLTE: Untersuchung des Wassers. In ABDERHALDENs Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. IV, Teil 15. Berlin: Urban & Schwarzenberg 1931.

⁷ JORDAN: Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1934, 10, 141.

⁸ Die Bestimmung des Wassergehaltes im Klärschlamm. *Gesundh.-Ing.* 1933, 56, 417.

b) Drainierfähiges Wasser. Ein Abwasserschlämme enthält kolloide Stoffe, die Wasser adsorbieren. Das Kolloid-Wassergleichgewicht kann durch Zugabe von Elektrolyten, Änderung des p_H -Wertes oder durch Altwerdenlassen gestört werden. Man kann die wasser-zurückhaltenden Eigenschaften von dem in kurzer oder langer Zeit ausgefaulten Schlamm dadurch zum Ausdruck bringen, daß man die Schlammproben durch verschieden lange Zeiten einem gleichen Druck aussetzt¹. Bei gleichem Druck hält der jüngere Schlamm das Wasser zäher fest (Haftwasser s. unten).

Wird Schlamm auf ein vorher angefeuchtetes Papierfilter gebracht, so läuft das nicht schlammeigene Wasser ab. JORDAN² nimmt ein Faltenfilter von 24 cm Durchmesser und 200 ccm gut durchgerührten Schlamm. Die nach 1 Stunde abgelaufene Wassermenge auf 1 Liter umgerechnet ergibt das drainierfähige Wasser in Kubikzentimeter je Stunde.

Für viele Fälle der Praxis ist es angebracht, den Wassergehalt nach 7stündiger Drainierung zu bestimmen.

Die Drainierfähigkeit eines ausgefaulten Schlammes steht nach PEARSON und BUSWELL³ im umgekehrten Verhältnis zu seiner Reife und kann zu deren Beurteilung herangezogen werden. Nach ARDERN und LOCKETT⁴ birgt diese Untersuchung aber etwas Unsicheres, da Fett Wasser zurückhält. Ein Schlamm, der wenig Fett enthält und schwer zu entwässern ist, ist schlecht. Schlecht drainierbarer Belebtschlamm zeigt nach WELDERT⁵ Blähschlamm Eigenschaften.

c) Schlammeigenes Wasser (Haftwasser). Nach Entfernung des drainierfähigen Wassers führt man die Bestimmung wie beim Gesamtwassergehalt angegeben aus.

Entwässertes, ausgefaultes Schlamm eignet sich nach RUMSEY⁶ als Brennstoff, da bei einem Wassergehalt von 30% ein gutes Feuer aufrechterhalten werden konnte.

Der Gehalt an schlammeigenem Wasser läßt Rückschlüsse auf den Gehalt eines Schlammes an hochmolekularen, kolloiden Stoffen zu.

WASER, HUSMANN und BLÖCHLIGER⁷ ziehen daher die Bestimmung des prozentualen Gehaltes an schlammeigenem Wasser für ihre Untersuchungen mit hinzu. Ebenso berücksichtigen WASER und BLÖCHLIGER⁸ das schlammeigene Wasser für ihre umfangreichen Untersuchungen im Zürichsee.

Bestimmung des Glührückstandes.

Man verwendet zur Veraschung PILZ-Brenner⁹. Sobald die Substanz beim Erhitzen verkohlt ist, zieht man die Kohle mit Wasser aus, filtriert durch ein Filter mit bekanntem Aschengehalt, gibt das Filter und die ungelöste Kohle in die Schale zurück, trocknet auf dem Wasserbade ein und glüht, bis die Kohle verascht ist. Die aus der Kohle ausgelaugte Flüssigkeit gibt man wieder zu, durchfeuchtet mit Ammoniumcarbonat, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne ein, glüht schwach und wägt. Gewichtsverlust = Glühverlust, der als organische Substanz anzusprechen ist (vgl. S. 28 und 30).

¹ ALTHAUSEN u. BUSWELL: Bound-water changes during sludge digestion. (Gebundenes Wasser und Veränderung während der Schlammfäulung.) Sewage Works Journ. 1932, 4, 28. Ref. Wasser u. Abwasser 1932, 30, 28.

² JORDAN: Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1934, 10, 139.

³ PEARSON u. BUSWELL: "Sludge ripeness studies" (Untersuchungen über die Reife von Schlamm). Analytical Edition of Industr. and Engin. Chem. 1931, 3, 359. Ref. Wasser- u. Abwasser 1932, 29, 188.

⁴ Siehe Fußnote 3, S. 173.

⁵ WELDERT: Einiges über das biologische Schlammverfahren. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1926, 2, 101.

⁶ RUMSEY: The utilization of byproducts of sewage disposal. (Die Nutzbarmachung von Nebenerzeugnissen bei Kläranlagen.) Water Works and Sewerage 1933, 24. Ref. Wasser u. Abwasser 1933, 31, 280.

⁷ WASER, HUSMANN u. BLÖCHLIGER: Untersuchungen an der Limmat. Vom Wasser 1937, 12, 181.

⁸ Siehe Fußnote 5, S. 171.

⁹ Vgl. BÖMER u. WINDHAUSEN: Mineralstoffe. Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/2, S. 1029. Berlin: Julius Springer 1935.

Für Reihenuntersuchungen empfiehlt sich die Verwendung von Veraschungsöfen¹ (vgl. S. 30).

Mineralisationsgrad.

Rechnet man das Verhältnis mineralische Stoffe (Glührückstand) zu organischen Stoffen (Glühverlust) wie 1 : x aus, so sind in einem ausgefaulten Klärschlamm die organischen Stoffe meist nicht höher als die mineralischen, im Gegenteil überwiegen oft die mineralischen. Den Ausfauleffekt rechnet man aus der Gegenüberstellung der Zahlen für den eingebrachten Frischschlamm und den ausgefaulten Schlamm aus, z. B. Frischschlamm (mineralische Stoffe: organische Stoffe) 1 : 2,21 und ausgefaulter Schlamm 1 : 0,68, so beträgt die durch den Faulvorgang bewirkte Mineralisation $2,21/0,68 = 3,25$ (= Mineralisationsfaktor). Je größer der Mineralisationsfaktor als 1 ist, desto besser ist der Schlamm ausgefault².

p_H-Wert.

Die Bestimmung zeigt an, ob ein für einen normalen Faulungsprozeß günstiger p_H-Bereich und ob eine Beeinflussung durch gewerbliche Abscheidungen vorliegt.

a) **Bestimmung im Schlammwasser.** Man nimmt das aus dem Schlamm austretende Wasser und prüft mit dem Universalindicator Merck (vgl. S. 37) oder mit einem anderen Universalindicator.

b) **Bestimmung im Schlamm direkt.** α) Colorimetrisch. Die Bestimmung erfolgt mit Indicatorpapieren (vgl. S. 38) oder mit dem Foliencolorimeter³ nach WULFF⁴. Die Folie wird in den Schlamm gelegt und nach dem Abwischen mit Vergleichsfolien der p_H-Wert festgestellt.

β) Elektrometrisch. Man kann den p_H-Wert auch potentiometrisch bestimmen (vgl. S. 38).

Nach RUDOLFS⁵ ist der vorteilhafteste Bereich für Zersetzungsvorgänge 7,3—7,6, da diese Spanne für die Methangärung am besten zuträglich ist. Nach KEEFER und KRATZ⁶ enthält ein Schlamm mit dem p_H-Wert 6,8 mehr organische Substanzen als mit einem p_H-Wert von 7,2—7,6, obgleich die gleiche Gasmenge gewonnen wurde⁷.

Weitere Angaben über p_H-Wert und Schlammbauung gibt SIERP⁸.

Organischer Kohlenstoff.

Während die nasse, saure Verbrennung mit Chromsäure und Schwefelsäure beim Abwasser meist nicht zu empfehlen ist, kann sie für die trockene Schlammsubstanz benutzt werden⁹ (vgl. S. 56).

Zunächst stellt man sich die in der Abb. 7 angegebene Apparatur zusammen:

A = Zersetzungskölbchen, G = doppelt durchbohrter Gummistopfen, T = Scheidetrichter, K = mit Ätzkali beschicktes Rohr, R = Rückflußkühler, P₁ = PELIGOTSche Röhre mit konzentrierter ausgekochter Schwefelsäure, P₂ = PELIGOTSche Röhre mit einer Lösung von 20 g Silbersulfat in 50 ccm heißer konzentrierter Schwefelsäure, P₃ = PELIGOTSche Röhre mit konzentrierter ausgekochter Schwefelsäure, C = Kaliapparat mit 50% iger

¹ Hersteller: Fa. Bergmann u. Altmann, Berlin NW 7; Fa. W. C. Heraeus, Hanau.

² Laboratoriumsversuche über den anaeroben Abbau des Klärschlammes. *Gesundh.-Ing.* 1928, 48, 461.

³ Hersteller: Fa. F. u. M. Lautenschläger, München.

⁴ WULFF: Sieben Jahre technische p_H-Messung mit der Indicatorfolie. *Chem. Fabrik* 1933, 6, 441.

⁵ RUDOLFS: Improving sewage sludge digestion. *Public Works* 1927. Recent results from separate sludge digestion, experiments. *Publ. Works* 1927. Effect of temperature on Sewage sludge digestion. *Ind. a. engin. Chem.* 1927, 19, 241. Vgl. *Vom Wasser* 1928, 2, 244.

⁶ KEEFER u. KRATZ: Digesting sewage sludge at its optimum p_H and temperature. *Engin. News-Rec.* 1929, 102, 103. Ref.: *Wasser u. Abwasser* 1929, 26, 283.

⁷ Vgl. HEILMANN: Der Bau eines Nachfaulraumes für Klärschlamm und die Möglichkeit der Beförderung der Schlammausfaulung. *Vom Wasser* 1929, 3, 203.

⁸ SIERP: *Handbuch der Lebensmittelchemie*, Bd. VIII/1, S. 331. Berlin: Julius Springer 1939.

⁹ Die Kohlenstoffbestimmung in Abwässern und im Klärschlamm. *Zeitschr. analyt. Chem.* 1933, 91, 259.

Kalilauge, $U = U$ -Rohr, dessen eine dem Kaliapparat zugekehrte Hälfte Chlorcalcium und dessen andere Hälfte Natronkalk enthält, Aspirator = eine gefüllte Wasserflasche, deren Abfluß durch Schraubenquetschhahn regulierbar ist.

Zu 1 g Schlammrockensubstanz gibt man in das Kölbchen A 10 ccm Chromsäureanhydridlösung (400 g/Liter CrO_3) und bei geschlossenem Ausflußhahn in den Scheidetrichter T 50 ccm konzentrierte Schwefelsäure. Dann stellt man den Aspirator ein, so daß langsam Blasen in den Kaliapparat treten, und läßt vorsichtig Schwefelsäure in den Kolben A ein, wobei die Luftblasen im Kaliapparat zählbar sein müssen. Ist die ganze Schwefelsäure zugegeben, so erwärmt man mit kleiner Flamme und erhält 15 Minuten im Sieden. Unter langsamem Abkühlen des Kölbchens läßt man noch Luft durch den Apparat streichen, und zwar so lange, bis insgesamt 2 Liter Luft durchgesaugt sind. Gewichtszunahme des Kaliapparates = Kohlensäure, die in Kohlenstoff umgerechnet wird.

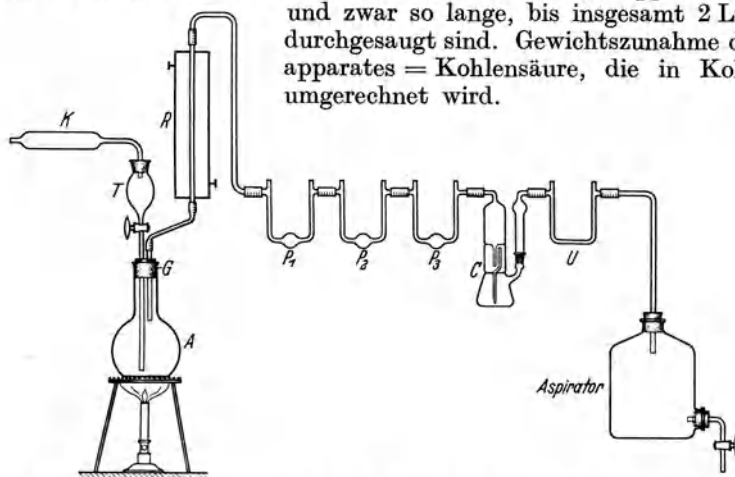


Abb. 7. Bestimmung des organischen Kohlenstoffes im Schlamm (saure Oxydation).

Meist ist in einem Klärschlamm aus häuslichen Abwässern der Gehalt an Carbonatkohlenstoff gegenüber dem organischen Kohlenstoff sehr gering, so daß der ermittelte Kohlenstoffgehalt dem Gehalt an organischem Kohlenstoff sehr nahe kommt. Enthält der Schlamm ausnahmsweise viel Carbonate, so kann die in ihnen enthaltene Kohlensäure nach dem Verfahren von WINKLER mit Säure und Zink (vgl. S. 49) in der Kälte ausgetrieben und in Abzug gebracht werden. Zieht man diese Kohlensäure von der durch Chromsäuredestillation erhaltenen ab, so erhält man auf C umgerechnet den organischen Kohlenstoff.

Gesamtstickstoff.

Wie bei Phosphor dient die Stickstoffbestimmung zur Ermittlung des Düngwertes und zur Feststellung des Stickstoffgehaltes im Gewässerschlamm.

Man wiegt etwas Schlamm im Wäagegläschen und spült mit destilliertem Wasser in einen KJELDAHL-Kolben. Dann schließt man auf und bestimmt den Stickstoffgehalt (vgl. S. 58).

Ammoniak sowie Nitrit- und Nitratstickstoff werden nach Aufschwimmen des Schlammes in destilliertem Wasser bestimmt (vgl. S. 63 u. S. 66 oben).

Biochemischer Sauerstoffbedarf.

Diese Feststellung erscheint nach SIERP¹ richtiger als die Methylenblauprobe. In der von SIERP und FRÄNSEMAYER² angegebenen Apparatur³ wird Belebtschlamm mit Sauerstoff in innige Berührung gebracht und die Sauerstoffaufnahme volumetrisch gemessen (vgl. S. 77 unten).

¹ Siehe Fußnote 8, S. 176, jedoch dort S. 442.

² SIERP u. FRÄNSEMAYER: Fortschritt in der Kenntnis des biochemischen Sauerstoffbedarfes. Techn. Gemeindebl. 1931, 34, 233. ³ Hersteller: Fa. W. Feddeler, Essen.

Nach STERP¹ hat ein in gutem Zustand befindlicher Schlamm stets eine gleichmäßige Sauerstoffaufnahme, die er zu seiner Atmung nötig hat.

ANDERSEN² bestimmt täglich den Gehalt an gelöstem Sauerstoff in den Lüftungsbecken sowie den biochemischen Sauerstoffbedarf und ungelöste Stoffe in der ganzen Anlage.

Die Untersuchung des biochemischen Sauerstoffbedarfes kann man nach ARDERN und LOCKETT³ nicht immer anwenden, um die Güte eines Schlammes festzustellen, da sowohl guter als auch schlechter Schlamm einen niedrigen Sauerstoffbedarf haben können, je nachdem die organischen Stoffe aerob oder anaerob abgebaut wurden.

Schwefel.

Die qualitative Prüfung auf Schwefelwasserstoff ist möglichst an Ort und Stelle oder nach Abbildung mit Natriumhydroxyd auszuführen, und zwar bei Klärschlamm als auch bei Vorfluterschlamm, da sie eventuell durch schwefelhaltige industrielle Abläufe verunreinigt sind. Der Schwefelwasserstoff kommt im Klärschlamm sehr oft in unlöslicher Form als Eisensulfid vor. Überhaupt kommen im Klärschlamm dieselben Verbindungen wie im Abwasser vor, daneben aber auch noch molekularer Schwefel. Da bei der Destillation eventuell auch andere jodreduzierende Stoffe überdestilliert werden, ist Schwefel möglichst in der Sulfatform zu bestimmen.

a) Gesamtschwefel. Nach JORDAN⁴ gibt man zu etwa 100 g des mit Natriumhydroxyd konservierten Schlammes in eine Platinschale etwas konzentrierte Kaliumnitratlösung und Kalilauge. Man dampft zur Trockne ein und erhitzt bis zum Glühen. Nach dem Erkalten kocht man den Rückstand mit verdünnter Salzsäure auf, gibt etwas Salpetersäure zu und dampft zur Abscheidung der Kieselsäure zur Trockne ein. Dann nimmt man nochmals mit verdünnter Salzsäure auf, filtriert und fällt den in Sulfatform vorliegenden Schwefel als Bariumsulfat aus. 1 mg Bariumsulfat = 0,1373 mg/Liter Schwefel (vgl. S. 101 unten).

b) Schwefelwasserstoff und Hydrosulfid. Qualitativ prüft man auf Schwefelwasserstoff mit Bleiacetatpapier (vgl. unter Fäulnisfähigkeit). Schwefelwasserstoff und Sulfid bestimmt man entweder in mehr qualitativer Form nach VIEHL⁵ oder quantitativ nach FARNSTEINER, BUTTENBERG und KORN⁶.

20 g des frischen Schlammes versetzt man in einem Weithalskolben mit 25 ccm destilliertem Wasser, 2 Stückchen Marmor (etwa 5 g) und langsam durch einen Scheidetrichter mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure. Das sich entwickelnde Gas leitet man in eine PELIGOTSche Röhre mit drei Absorptionskugeln, die mit einer Waschflasche verbunden ist. Das PELIGOTSche Rohr wurde vorher mit einer Lösung von 2 g Brom in 100 ccm gesättigter Sodaauslösung gefüllt. In der Waschflasche befindet sich nur Sodaauslösung. Unter Erhitzen destilliert man langsam etwa die Hälfte der Flüssigkeit unter Kühlung der PELIGOTSchen Röhre ab. Nach der Destillation säuert man den Inhalt der PELIGOTSchen Röhre in einem Becherglas mit Salzsäure an, kocht auf und fällt das gebildete Sulfat mit Bariumchlorid aus. Man kann aber auch ein anderes, auf S. 95 u. 96 angegebenes Verfahren anwenden.

Fäulnisfähigkeit.

Die Probe für Fäulnisfähigkeit kommt vor allem für Schlamm aus Vorflutern in Betracht. Man füllt eine Weithalspulverflasche von 250 ccm Inhalt

¹ Siehe Fußnote 8, S. 176, jedoch dort S. 441.

² ANDERSEN: Activated sludge control at Rockville centre and the prevention of bulking. (Belebtschlammkontrolle in Rockville und die Verhinderung des Blähens.) Sewage Works Journ. 1936, 8, 784–792. Ref. Wasser u. Abwasser 1937, 35, 88. ³ Siehe Fußnote 3, S. 173.

⁴ JORDAN: Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1934, 10, 145.

⁵ VIEHL: Ein Verfahren zur Bestimmung von Sulfidschwefel. Chem.-Ztg. 1934, 58, 1041.

⁶ FARNSTEINER, BUTTENBERG u. KORN: Leitfaden für die chemische Untersuchung von Abwasser, S. 48. München: R. Oldenbourg 1903. — Vgl. auch SPLITTGERBER u. NOLTE: Untersuchung des Wassers. Aus ABDERHALDEN: Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Bd. IV, Teil 15, S. 530. Berlin: Urban & Schwarzenberg 1931.

zu $\frac{2}{3}$ mit Schlamm, verschließt mit einem durchbohrten Korkstopfen und bewahrt die Flasche vor Licht geschützt auf. Durch den Korken wird ein Glasröhrchen bis dicht unter das untere Ende des Stopfens eingeführt¹. In das Glasröhrchen wird ein 3,5 mm breiter Streifen Bleiacetatpapier eingehängt (vgl. S. 97). Man stellt die Flasche 10 Tage bei 22° C unter Luftabschluß und beobachtet die Schwärzung. Bei wasserarmem oder in Zersetzung befindlichem Schlamm verdünnt MEINCK² die Schlammprobe im Verhältnis 1:10 mit sauerstofffreiem destilliertem Wasser. Saurer oder alkalischer Schlamm ist vorher zu neutralisieren.

Nach KOLKOWITZ u. SIERP³ hat die Methylenblauprobe (vgl. S. 177) bei der Prüfung des Zustandes des Belebtschlammes nicht zu einwandfreien Ergebnissen geführt.

WASER und BLÖCHLIGER⁴ bestimmen dagegen die Fäulnisfähigkeit mit Methylenblau bei ihren Schlammuntersuchungen am Zürichsee.

Die Gasproduktion.

Die Gasproduktion beruht auf einem Abbau organischer Verbindungen unter Wärmeabgabe. Es wird aber nur ein Teil der organischen Substanz zerstört. Nach Laboratoriumsversuchen von RUDOLFS⁵ ist ungefähr 75% des anfallenden Gases auf die Zersetzung von Fettstoffen (Ätherextrakt) zurückzuführen. WASER, HUSMANN und BLÖCHLIGER⁶ geben für die untersuchten, abgelagerten Schlammstoffe der Limmat die Gasproduktion je Gramm organischer Schlamm-trockensubstanz an.

Über die Zusammensetzung der Faulgase besteht eine große Literatur. Nach SOHLER⁷ enthält das Stuttgarter Faulgas 73,5% Methan, 14,0% Kohlensäure, 4,8% Wasserstoff, 4,7% Stickstoff und einen Heizwert von 800 WE. — Mittelwerte bringt SIERP⁸.

Die Untersuchung auf die Gasproduktion führt man nach SIERP⁹ folgendermaßen aus:

Der zu untersuchende Frischschlamm wird zur Entfernung der groben Bestandteile durch ein grobmaschiges Sieb gegeben und im Verhältnis 1+1 mit einem in guter Zersetzung befindlichen Faulschlamm gemischt. Der Wassergehalt und der Gehalt an organischen Stoffen wird vom Frisch- und Faulschlamm festgestellt. 600 g der Mischung werden in einen 1-Liter-Kolben eingewogen. Der mit einem Gassammelrohr und Niveaugefäß versehene Kolben wird bei Zimmertemperatur beobachtet. Gut faulender Schlamm soll aus 1 g eingebrachter organischer Substanz des Frischschlammes mindestens 200 ccm Gas entwickeln. In einem zweiten Apparat bestimmt man die Gasentwicklung der zur Impfung benutzten 300 g Faulschlamm, die mit 300 g Wasser verdünnt wurden. Diese Menge ist in Abzug zu bringen.

Nach PEARSON und BUSWELL¹⁰ ist als Unterlage für die Bestimmung des Reifezustandes des Schlammes die Gasproduktion in 24 Stunden zu verwenden.

Da der Wert des Gases in seinem Caloriengehalt ruht, ist eine direkte calorimetrische Bestimmung notwendig, da die Berechnung aus der Zusammensetzung des Gases fehlerhaft ist. Mit ausreichender Genauigkeit läßt sich die Bestimmung bequem im Gascalorimeter¹¹ nach GRAEFE¹² ausführen.

¹ Vgl. MEINCK: Bildliche Wiedergabe des Fäulnisvorganges bei zersetzungsfähigem Abwasser. *Gesundh.-Ing.* 1936, 59, 406. ² Siehe Fußnote 4, S. 171.

³ SIERP: Das Belebtschlammverfahren. Aus BRIX, IMHOFF u. WELDERT: Die Stadtentwässerung in Deutschland. Bd. 2, S. 314. Jena: Gustav Fischer 1934.

⁴ Siehe Fußnote 5, S. 171.

⁵ RUDOLFS: Gas yield from sewage sludge. (Gasanfall von Abwasserschlamm.) *Sewage Works Journ.* 1932, 4, 444. Ref. Wasser u. Abwasser 1932, 30, 220.

⁶ Siehe Fußnote 7, S. 175.

⁷ SOHLER: Die wirtschaftliche Bedeutung der Klärgasgewinnung auf der Stuttgarter Hauptkläranlage. *Gesundh.-Ing.* 1928, 51 134.

⁸ SIERP: Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. VIII/1, S. 343. Berlin: Julius Springer 1939. ⁹ Siehe Fußnote 8 jedoch S. 329. ¹⁰ Siehe Fußnote 3, S. 175.

¹¹ Hersteller: Fa. Hugo Keyl, Dresden, Modell Nr. 13.

¹² GRAEFE: Ein Gascalorimeter. *Braunkohle* 1924, Nr. 16.

Beispiel:

Raumtemperatur	19,0°
Anfangstemperatur des Calorimeterwassers	17,2°
Endtemperatur „ „	21,1°
Differenz	3,9°

Verbrannt: 1 Liter Gas

Verbrennungswert des Gases:

$$3,9 \cdot 1000 = 3900 \text{ WE. bei } 19^\circ \text{ und } 740 \text{ mm Druck.}$$

Der Wert kann dann auf 0° und 760 mm Druck umgerechnet werden.

Gesamtposphor und Phosphat.

Die Untersuchung kommt in Betracht für die Ermittlung des Düngwertes von Klärschlamm sowie für die Feststellung des Phosphorgehaltes¹ von Gewässerschlamm, der auch durch gewerbliche Einläufe beeinflusst werden kann.

a) Gesamtposphor. Man pulverisiert den getrockneten Schlamm, füllt davon je nach dem zu erwartenden Phosphorgehalt in ein Schiffchen aus Jenaer Glas, gibt dies in einen KJELDAHL-Kolben und schließt mit konzentrierter Schwefelsäure unter tropfenweiser Zugabe von Perhydrol nach OHLE² auf (vgl. S. 107). Dann bestimmt man den Phosphorgehalt entweder colorimetrisch oder gewichtsanalytisch (vgl. S. 110).

b) Gelöstes anorganisches Phosphat. Das gelöste anorganische Phosphat kann man im Schlamm (durch Auswaschen mit destilliertem Wasser und darauffolgender Filtration), wie auf S. 108 angegeben, bestimmen.

Bei der Untersuchung der Sedimente sind die verschiedenen Arten der Phosphorverbindungen zu beachten. BREEST³ unterscheidet molekular gelösten, kolloidal gelösten und organisch gebundenen Phosphor. Nach OHLE⁴ kommt außerdem noch suspendiert gebundener Phosphor hinzu.

Arsen.

25 g der feuchten Schlammprobe werden getrocknet und zunächst in der Kälte und dann auf dem Wasserbad mit 30—35 ccm Schwefelsäure-Salpetersäuregemisch (10 ccm konzentrierte Schwefelsäure werden mit 90 ccm rauchender Salpetersäure unter Umrühren vermischt) behandelt und eingedampft. Es wird entweder eine Salpeterschmelze ausgeführt oder im KJELDAHL-Kolben mit Hydrazinsulfat aufgeschlossen. Die Arsenbestimmung erfolgt dann wie beim Wasser (vgl. S. 112) angegeben.

Eisen- und Mangangehalt.

Zur Bestimmung des Eisen- und Mangangehaltes im Schlamm erhitzt man den Glührückstand mit der 5fachen Menge Kaliumbisulfat, und zwar so lange, bis keine Schwefeldämpfe mehr entweichen. Man löst die Schmelze in angesäuertem destilliertem Wasser auf und bestimmt, wie auf den S. 133 und 137 angegeben, den Eisen- und Mangangehalt.

Bei Gewässerschlamm ist nach OHLE⁴ auf Eisen und Mangan besonders zu prüfen, da sie am Stoffkreislauf teilnehmen. In carbonatreichen Gewässern, also unter alkalischen Bedingungen, wird das Mangan weniger als Sulfid gefällt und löst sich leichter aus dem Schlamm als das Eisen, während in kalkarmen, sauren Gewässern das Eisen weniger als Sulfid zur Ausfällung kommt.

In Salzsäure Unlösliches (Sand, Ton usw.).

Da im Glührückstand Eisen usw. sich schwer in Salzsäure löst, geht man zweckmäßig vom Trockenrückstand aus.

2 g Trockenrückstand digeriert man in einem Meßkolben 3 Stunden lang auf dem Wasserbad mit 100 ccm 10%iger Salzsäure, füllt auf 200 ccm auf und filtriert durch ein aschefreies Filter. Den ausgewaschenen Rückstand

¹ Siehe Fußnote 2, S. 171.

² OHLE: Zur Vervollkommnung der hydrochemischen Analyse. III. Die Phosphorbestimmung. Zeitschr. angew. Chem. 1938, 51, 906.

³ BREEST: Studien über die Phosphorsäure im Boden und im Wasser. Int. Mitt. Bodenkunde 1921, 11, 111.

⁴ Siehe Fußnote 10, S. 170.

trocknet man und wägt nach dem Glühen. Bei gewerblichen Abläufen können auch noch andere Stoffe zur Wägung gelangen.

Bestimmung des Ätherextraktes (Fett).

Die Bestimmung des Fettgehaltes ist wichtig bei städtischen Kläranlagen und bei den Schlammrückständen gewerblicher Betriebe. Durch die Extraktion mit Äther werden aber auch Teer, Harze, schwere Kohlenwasserstoffe usw. gelöst. (Siehe S. 154.)

Bestimmung des Ätherextraktes mit Seifen.

Man zerreibt den getrockneten Schlamm, übergießt ihn mit destilliertem Wasser, säuert mit Salzsäure schwach an, dampft zur Trockne ein, zerreibt, trocknet im Wasserdampftrockenschrank und bringt den Rückstand in eine Extraktionshülse¹. Dann extrahiert man mit Äther im SOXHLET-Apparat. Durch die Ansäuerung werden die Seifen in Fettsäuren gespalten. (Vgl. S. 155.)

Bestimmung des Ätherextraktes ohne Seife.

Man extrahiert den wasserfreien Schlamm direkt mit Äther und trocknet den Ätherextrakt etwa 1 Stunde lang bei 103—105°. Will man den verseifbaren Teil ungefähr feststellen, so genügt die Bestimmung der Verseifungszahl. Für das in Abwässern in Frage kommende Fett kann eine mittlere Verseifungszahl² von 195 angenommen werden.

Beispiel: Gefundene Verseifungszahl = 145. Dann ist $\frac{195}{100} = \frac{145}{x}$; $x = \frac{145 \cdot 100}{195}$
= 74,3% verseifbares Fett.

Cellulose³ und Schlammhumus.

Unter Schlammhumus versteht man die humusbildende organische Substanz, d. h. diejenigen Stoffe organischer Herkunft, die nach Abzug teils wertloser, teils schädlicher Stoffe verbleiben.

5 g des feingepulverten Extraktionsrückstandes (siehe Ätherextrakt) kocht man in einer mindestens 500 ccm fassenden halbkugelförmigen Porzellanschale mit 250 ccm Schwefelsäure (12,5 g H₂SO₄ im Liter) genau 1/2 Stunde, läßt klar absetzen, gießt vorsichtig vom Bodensatz in ein Absetzglas, kocht noch zweimal mit je 100 ccm destilliertem Wasser aus und gießt jedesmal vom Bodensatz in das Absetzglas ab.

Zu dem Rückstand der Porzellanschale fügt man 250 ccm Kalilauge (12,5 g KOH im Liter) und kocht wiederum 1/2 Stunde. Die geklärte Flüssigkeit gießt man in ein zweites Absetzglas, kocht zweimal mit je 100 ccm destilliertem Wasser aus und gibt das abgesetzte Wasser ebenfalls in das zweite Absetzglas.

Man läßt die Flüssigkeit in den Absetzgläsern über Nacht stehen, bringt das Abgesetzte zusammen in einen Jenaer Glasfilter-Tiegel, fügt den Rückstand aus der Porzellanschale hinzu, wäscht mit heißem Wasser aus, trocknet und wägt.

Das Gewogene ergibt den Gehalt an Rohfaser (Cellulose) und kann als für den Boden unbrauchbar angesehen werden. Die humöse organische Substanz ist durch Behandlung mit Schwefelsäure und Kalilauge aufgeschlossen und in Lösung gebracht worden. Es ist zweckmäßig, das Bestimmungsergebnis auf die Trockensubstanz zu beziehen.

¹ Z. B. Fa. Schleicher u. Schüll, Düren.

² TILLMANS: Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser, S. 208. Halle: Wilhelm Knapp 1932. ³ Siehe S. 155.

Phenole.

Zu 20 g der mit Natriumhydroxydtabletten versetzten Probe fügt man nach CZENSNY¹ so lange Extraktionslösung² zu, bis ein dünner Brei vorliegt, zu dem man nacheinander unter Umrühren 10 Tropfen Perhydrol zugibt. Dann gibt man die Mischung in einen Meßzylinder und füllt mit Extraktionslösung auf 200 ccm auf. Nach längerem Stehen mit zeitweiligem Umschütteln filtriert man nach dem Absetzen 50 ccm (= 5 g Schlamm) ab und bestimmt hierin die Phenole (vgl. S. 162).

Sonstige Untersuchungen.

TILLMANS³ hat über die Bestimmung des Kalis und SANDER⁴ über die Bestimmung des Calciums, Magnesiums, Natriums und Kaliums sowie der Alkalität und Acidität Vorschriften herausgegeben, zu denen es keiner weiteren Darlegungen bedarf.

II. Hilfstabellen.

Tabelle 1. Berechnung der Carbonathärte und der freien zugehörigen Kohlensäure (vgl. S. 47, 53 und 127).

Alkalität mval	Carbonat- härte d°	Kohlensäure		Alkalität mval	Carbonat- härte d°	Kohlensäure	
		gebunden mg/Liter	zugehörig mg/Liter			gebunden mg/Liter	zugehörig mg/Liter
0,05	0,14	1,1	—	3,0	8,40	66,0	6,3
0,1	0,28	2,2	—	3,1	8,68	68,2	6,9
0,2	0,56	4,4	—	3,2	8,96	70,4	7,6
0,3	0,84	6,6	—	3,3	9,24	72,6	8,4
0,4	1,12	8,8	—	3,4	9,52	74,8	9,2
0,5	1,40	11,0	0,1	3,5	9,80	77,0	10,1
0,6	1,68	13,2	0,2	3,6	10,08	79,2	11,1
0,7	1,96	15,4	0,3	3,7	10,36	81,4	12,2
0,8	2,24	17,6	0,4	3,8	10,64	83,6	13,4
0,9	2,52	19,8	0,5	3,9	10,92	85,8	14,7
1,0	2,80	22,0	0,6	4,0	11,20	88,0	16,0
1,1	3,08	24,2	0,7	4,1	11,48	90,2	17,4
1,2	3,36	26,4	0,8	4,2	11,76	92,4	18,9
1,3	3,64	28,6	0,9	4,3	12,04	94,6	20,5
1,4	3,92	30,8	1,0	4,4	12,32	96,8	22,2
1,5	4,20	33,0	1,2	4,5	12,60	99,0	24,0
1,6	4,48	35,2	1,4	4,6	12,88	101,2	26,0
1,7	4,76	37,4	1,6	4,7	13,16	103,4	28,0
1,8	5,04	39,6	1,8	4,8	13,44	105,6	30,0
1,9	5,32	41,8	2,0	4,9	13,72	107,8	32,2
2,0	5,60	44,0	2,2	5,0	14,00	110,0	34,5
2,1	5,88	46,2	2,5	5,1	14,28	112,2	37,0
2,2	6,16	48,4	2,8	5,2	14,56	114,4	39,6
2,3	6,44	50,6	3,1	5,3	14,84	116,6	42,3
2,4	6,72	52,8	3,5	5,4	15,12	118,8	45,0
2,5	7,00	55,0	3,9	5,5	15,40	121,0	48,0
2,6	7,28	57,2	4,3	5,6	15,68	123,2	51,0
2,7	7,56	59,4	4,7	5,7	15,96	125,4	54,0
2,8	7,84	61,6	5,2	5,8	16,24	127,6	57,3
2,9	8,12	63,8	5,7	5,9	16,52	129,8	60,5

¹ CZENSNY: Nachweis von Verunreinigungen der Fischgewässer durch teer- und phenolhaltige Abwässer. Vom Wasser 1929, 3, 216.

² Extraktionslösung: Man beschickt einen Meßkolben mit etwa 300 ccm destilliertem Wasser, fügt 40 ccm verdünnte Natronlauge, 0,5 ccm Phosphorsäure, 10 ccm Sodalösung und 10 Tropfen Perhydrol (konzentriert) hinzu und füllt mit destilliertem Wasser auf 1 Liter auf.

³ Siehe Fußnote 3, S. 68.

⁴ SANDER: Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1934, 10, 145 u. 151.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Alkalität mval	Carbonat- härte d°	Kohlensäure		Alkalität mval	Carbonat- härte d°	Kohlensäure	
		gebunden mg/Liter	zugehörig mg/Liter			gebunden mg/Liter	zugehörig mg/Liter
6,0	16,80	132,0	63,8	7,5	21,00	165,0	122,2
6,1	17,08	134,2	67,2	7,6	21,28	167,2	126,7
6,2	17,36	136,4	70,7	7,7	21,56	169,4	131,2
6,3	17,64	138,6	74,3	7,8	21,84	171,6	135,8
6,4	17,92	140,8	78,0	7,9	22,12	173,8	140,5
6,5	18,20	143,0	81,7	8,0	22,40	176,0	145,0
6,6	18,48	145,2	85,5	8,1	22,68	178,2	150,0
6,7	18,76	147,4	89,4	8,2	22,96	180,4	155,0
6,8	19,04	149,6	93,3	8,3	23,24	182,6	160,0
6,9	19,32	151,8	97,2	8,4	23,52	184,8	165,0
7,0	19,60	154,0	101,0	8,5	23,80	187,0	170,0
7,1	19,88	156,2	105,0	8,6	24,08	189,2	175,0
7,2	20,16	158,4	109,3	8,7	24,36	191,4	180,0
7,3	20,44	160,6	113,5	8,8	24,64	193,6	185,0
7,4	20,72	162,8	117,8	8,9	24,92	195,8	190,0

Tabelle 2. Berechnung der aggressiven Kohlensäure nach LEHMANN und REUSS (vgl. S. 54).

s	G	s	G	s	G	s	G	s	G	s	G	s	G
1	1	33	32,2	65	59,6	97	82,7	129	102,1	161	118,6	193	133,2
2	2	34	33,1	66	60,4	98	83,3	130	102,6	162	119,1	194	133,7
3	3	35	34,0	67	61,2	99	84,0	131	103,2	163	119,6	195	134,0
4	4	36	34,9	68	62,0	100	84,6	132	103,7	164	120,1	196	134,4
5	5	37	35,9	69	62,8	101	85,3	133	104,3	165	120,6	197	134,8
6	6	38	36,8	70	63,5	102	85,9	134	104,8	166	121,0	198	135,2
7	7	39	37,7	71	64,3	103	86,5	135	105,4	167	121,5	199	135,7
8	8	40	38,6	72	65,0	104	87,2	136	105,9	168	122,0	200	136,0
9	9	41	39,5	73	65,8	105	87,6	137	106,5	169	122,5	210	141,6
10	10	42	40,3	74	66,5	106	88,4	138	106,9	170	123,0	220	145,6
11	11	43	41,2	75	67,3	107	89,1	139	107,5	171	123,4	230	149,8
12	12	44	42,1	76	68,0	108	89,7	140	108,1	172	123,9	240	153,8
13	13	45	43,0	77	68,8	109	90,4	141	108,6	173	124,3	250	157,5
14	13,9	46	43,9	78	69,5	110	90,9	142	109,1	174	124,7	260	161,2
15	14,9	47	44,7	79	70,3	111	91,6	143	109,6	175	125,2	270	164,9
16	15,9	48	45,6	80	71,0	112	92,8	144	110,2	176	125,7	280	168,5
17	16,9	49	46,5	81	71,7	113	99,2	145	110,7	177	126,2	290	171,9
18	17,8	50	47,3	82	72,4	114	93,4	146	111,2	178	126,6	300	175,3
19	18,8	51	48,2	83	73,1	115	94,0	147	111,7	179	127,0	310	178,8
20	19,8	52	49,0	84	73,8	116	94,6	148	112,2	180	127,5	320	182,1
21	20,8	53	49,9	85	74,5	117	95,1	149	112,5	181	127,9	330	185,0
22	21,7	54	50,7	86	75,2	118	95,8	150	113,2	182	128,4	340	188,3
23	22,7	55	51,6	87	75,9	119	96,3	151	113,7	183	128,8	350	191,3
24	23,7	56	52,4	88	76,6	120	97,0	152	114,2	184	129,2	360	194,2
25	24,6	57	53,2	89	77,3	121	97,6	153	114,7	185	129,7	370	197,3
26	25,6	58	54,0	90	78,0	122	98,1	154	115,3	186	130,2	380	199,9
27	26,5	59	54,8	91	78,7	123	98,6	155	115,8	187	130,6	390	202,8
28	27,5	60	55,7	92	79,3	124	99,2	156	116,3	188	131,0	400	205,7
29	28,4	61	56,5	93	80,0	125	99,8	157	116,6	189	131,4		
30	29,4	62	57,2	94	80,8	126	100,4	158	117,3	190	131,9		
31	30,3	63	58,1	95	81,4	127	100,9	159	117,6	191	132,3		
32	31,2	64	58,8	96	82,1	128	101,5	160	118,1	192	132,7		

Tabelle 3. p_H -Indicatoren nach CLARK und LUBS (vgl. S. 37).

Handelsname	Konzentration %	Farbumschlag	p_H -Intervall
a) Thymolblau (saures Intervall)	0,04	rot-gelb	1,2— 2,8
b) Bromphenolblau	0,04	gelb-blau	3,0— 4,6
c) Methylrot	0,02	rot-gelb	4,4— 6,0
d) Bromkresolpurpur	0,04	gelb-purpur	5,2— 6,8
e) Bromthymolblau	0,04	gelb-blau	6,0— 7,6
f) Phenolrot	0,02	gelb-rot	6,8— 8,4
g) Kresolrot	0,02	gelb-rot	7,2— 8,8
h) Thymolblau	0,04	gelb-blau	8,0— 9,6
i) Thymolphthalein	0,04	farblos-blau	9,3—10,5

Es werden alkoholische Lösungen bei i) mit 50%igem Alkohol bereitet und so viel $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge zugesetzt, bis ein Umschlag in die Zwischenfarbe erfolgt, z. B. bei e) grün und bei i) ganz schwach bläulich.

Tabelle 4. Kontrolllösungen von SÖRENSEN mit bestimmtem p_H -Wert (vgl. S. 38).

Zusammensetzung der Mischungen			p_H -Wert
1	ccm Citratlösung (R. Nr. 27)	+ 9,0 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure	1,173
2	ccm „ „	+ 8,0 ccm „ „	1,418
3	ccm „ „	+ 7,0 ccm „ „	1,925
3,3	ccm „ „	+ 6,67 ccm „ „	2,274
4,0	ccm „ „	+ 6,0 ccm „ „	2,972
4,5	ccm „ „	+ 5,5 ccm „ „	3,364
4,75	ccm „ „	+ 5,25 ccm „ „	3,529
5,0	ccm „ „	+ 5,0 ccm „ „	3,692
5,5	ccm „ „	+ 4,5 ccm „ „	3,948
6,0	ccm „ „	+ 4,0 ccm „ „	4,158
7,0	ccm „ „	+ 3,0 ccm „ „	4,447
8,0	ccm „ „	+ 2,0 ccm „ „	4,652
9,0	ccm „ „	+ 1,0 ccm „ „	4,830
9,5	ccm „ „	+ 0,5 ccm „ „	4,887
9,9	ccm prim. Phosphatl. (R. Nr. 75)	+ 0,1 ccm sek. Phosphatl. (R. Nr. 76)	4,976
9,75	ccm „ „	+ 0,25 ccm „ „	5,305
9,5	ccm „ „	+ 0,5 ccm „ „	5,600
9,0	ccm „ „	+ 1,0 ccm „ „	5,910
8,0	ccm „ „	+ 2,0 ccm „ „	6,239
7,0	ccm „ „	+ 3,0 ccm „ „	6,468
6,0	ccm „ „	+ 4,0 ccm „ „	6,643
5,0	ccm „ „	+ 5,0 ccm „ „	6,813
4,0	ccm „ „	+ 6,0 ccm „ „	6,976
3,0	ccm „ „	+ 7,0 ccm „ „	7,146
2,0	ccm „ „	+ 8,0 ccm „ „	7,347
1,0	ccm „ „	+ 9,0 ccm „ „	7,648
0,5	ccm „ „	+ 4,5 ccm „ „	7,863
5,5	ccm Borat (R. Nr. 21)	+ 4,5 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure	7,939
5,75	ccm „ „	+ 4,25 ccm „ „	8,137
6,0	ccm „ „	+ 4,0 ccm „ „	8,289
6,5	ccm „ „	+ 3,5 ccm „ „	8,506
7,0	ccm „ „	+ 3,0 ccm „ „	8,678
7,5	ccm „ „	+ 2,5 ccm „ „	8,799
8,0	ccm „ „	+ 2,0 ccm „ „	8,908
8,5	ccm „ „	+ 1,5 ccm „ „	9,007
9,0	ccm „ „	+ 1,0 ccm „ „	9,087
9,5	ccm „ „	+ 0,5 ccm „ „	9,168
9,0	ccm Borat (R. Nr. 21)	+ 1,0 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge	9,360
8,0	ccm „ „	+ 2,0 ccm „ „	9,503
7,0	ccm „ „	+ 3,0 ccm „ „	9,676
6,0	ccm „ „	+ 4,0 ccm „ „	9,974

Tabelle 5. Nomogramm zur Berechnung des p_H -Wertes nach NACHTIGALL (vgl. S. 40 und 53).

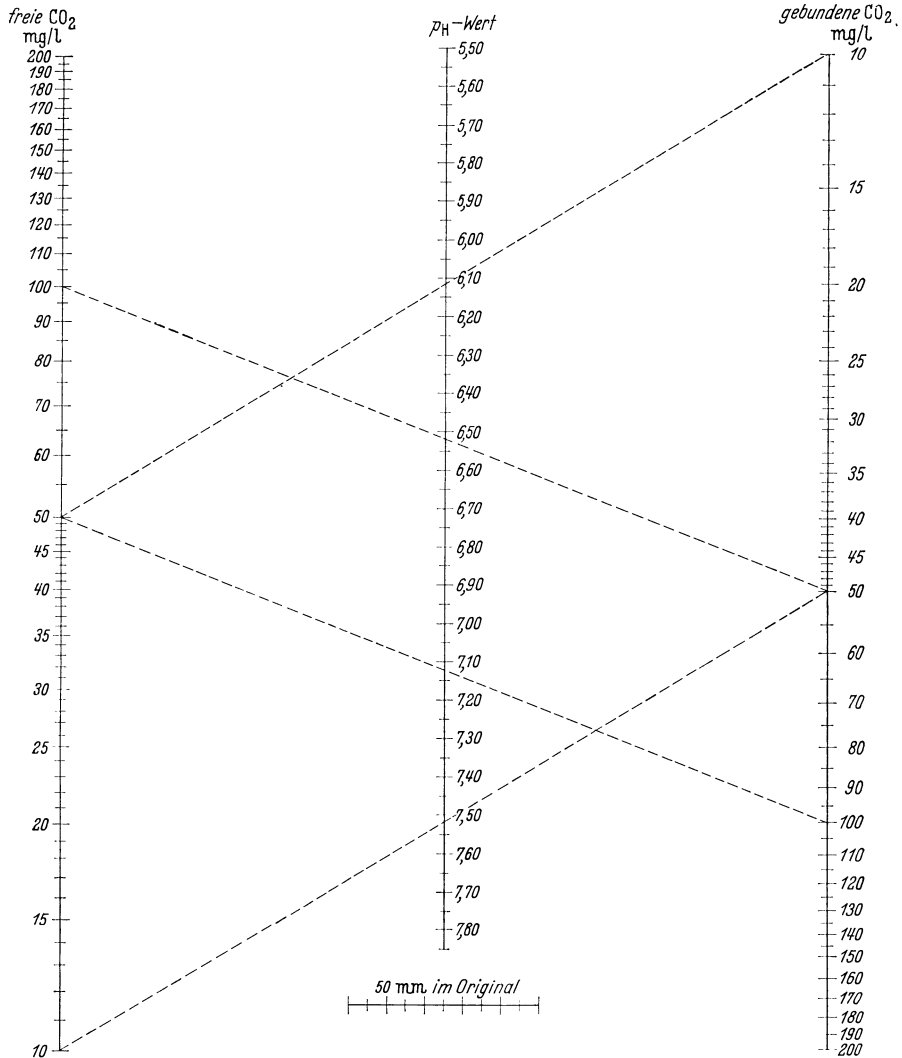


Tabelle 6. Berechnung des p_H -Wertes nach OLSZEWSKI¹ und O. MAYER² (vgl. S. 40).

x	pH	x	pH	x	pH	x	pH	x	pH	x	pH
1	8,20	12	7,44	32	7,02	52	6,81	72	6,66	92	6,56
2	8,05	14	7,38	34	6,99	54	6,79	74	6,65	94	6,55
3	7,90	16	7,32	36	6,97	56	6,77	76	6,64	96	6,54
4	7,80	18	7,27	38	6,94	58	6,76	78	6,63	98	6,53
5	7,75	20	7,22	40	6,92	60	6,74	80	6,62	100	6,52
6	7,70	22	7,18	42	6,90	62	6,73	82	6,61	110	6,48
7	7,65	24	7,14	44	6,88	64	6,72	84	6,60	120	6,44
8	7,60	26	7,11	46	6,86	66	6,70	86	6,59	130	6,41
9	7,56	28	7,08	48	6,84	68	6,69	88	6,58	140	6,38
10	7,52	30	7,05	50	6,82	70	6,68	90	6,57	150	6,35

¹ Siehe Fußnote 4, S. 141.

² Gas- und Wasserfach 1933, 76, 251.

Tabelle 6 (Fortsetzung).

x	PH	x	PH	x	PH	x	PH	x	PH	x	PH
160	6,32	260	6,11	360	5,97	460	5,86	620	5,73	820	5,61
170	6,29	270	6,09	370	5,95	470	5,85	640	5,72	840	5,60
180	6,27	280	6,08	380	5,94	480	5,84	660	5,70	860	5,59
190	6,24	290	6,06	390	5,93	490	5,83	680	5,69	880	5,58
200	6,22	300	6,05	400	5,92	500	5,82	700	5,68	900	5,57
210	6,20	310	6,03	410	5,91	520	5,81	720	5,66	920	5,56
220	6,18	320	6,02	420	5,90	540	5,79	740	5,65	940	5,55
230	6,16	330	6,00	430	5,89	560	5,77	760	5,64	960	5,54
240	6,14	340	5,99	440	5,88	580	5,76	780	5,63	980	5,53
250	6,12	350	5,98	450	5,87	600	5,74	800	5,62	1000	5,52

Tabelle 7a. Berechnung des Sättigungsindexes nach LANGEЛИER (Tabelle 7a—7c.)

 $P_{K'_2} - P_{K_s}$ (vgl. S. 41).

Ionenstärke	Gesamt-salzgehalt in mg/l	25° C			$(P_{K'_2} - P_{K_s})$							
		$P_{K'_2}$	$P_{K'_s}$	$\frac{P_{K'_2}}{P_{K'_s}}$	0°	10°	20°	50°	60°	70°	80°	90°
0,0000	0	10,26	8,32	1,94	2,20	2,09	1,99	1,73	1,65	1,58	1,51	1,44
0,0005	20	10,26	8,23	2,03	2,29	2,18	2,08	1,82	1,74	1,67	1,60	1,53
0,001	40	10,26	8,19	2,07	2,33	2,22	2,12	1,86	1,78	1,71	1,64	1,57
0,002	80	10,25	8,14	2,11	2,37	2,26	2,16	1,90	1,82	1,75	1,68	1,61
0,003	120	10,25	8,10	2,15	2,41	2,30	2,20	1,94	1,86	1,79	1,72	1,65
0,004	160	10,24	8,07	2,17	2,43	2,32	2,22	1,96	1,88	1,81	1,74	1,67
0,005	200	10,24	8,04	2,20	2,46	2,35	2,25	1,99	1,91	1,84	1,77	1,70
0,006	240	10,24	8,01	2,23	2,49	2,38	2,28	2,03	1,94	1,87	1,80	1,73
0,007	280	10,23	7,98	2,25	2,51	2,40	2,30	2,05	1,96	1,89	1,82	1,75
0,008	320	10,23	7,96	2,27	2,53	2,42	2,32	2,07	1,98	1,91	1,84	1,77
0,009	360	10,22	7,94	2,28	2,54	2,43	2,33	2,08	1,99	1,92	1,85	1,78
0,010	400	10,22	7,92	2,30	2,56	2,45	2,35	2,10	2,01	1,94	1,87	1,80
0,011	440	10,22	7,90	2,32	2,58	2,47	2,37	2,12	2,03	1,96	1,89	1,82
0,012	480	10,21	7,88	2,33	2,59	2,49	2,39	2,13	2,04	1,97	1,90	1,83
0,013	520	10,21	7,86	2,35	2,61	2,50	2,40	2,15	2,06	1,99	1,92	1,85
0,014	560	10,20	7,85	2,36	2,62	2,51	2,41	2,16	2,07	2,00	1,93	1,86
0,015	600	10,20	7,83	2,37	2,63	2,52	2,42	2,17	2,08	2,01	1,94	1,87
0,016	640	10,20	7,81	2,39	2,65	2,54	2,44	2,19	2,10	2,03	1,96	1,89
0,017	680	10,19	7,80	2,40	2,66	2,55	2,45	2,20	2,11	2,04	1,97	1,90
0,018	720	10,19	7,78	2,41	2,67	2,56	2,46	2,21	2,12	2,05	1,98	1,91
0,019	760	10,18	7,77	2,41	2,67	2,57	2,47	2,21	2,12	2,05	1,98	1,91
0,020	800	10,18	7,76	2,42	2,68	2,58	2,48	2,22	2,13	2,06	1,99	1,92

Tabelle 7b. P_{Ca} (vgl. S. 42).

1 = 4,60	20 = 3,30	40 = 3,00	60 = 2,82	120 = 2,52	240 = 2,22
4 = 4,00	24 = 3,22	44 = 2,96	70 = 2,76	140 = 2,46	280 = 2,16
8 = 3,70	28 = 3,15	48 = 2,92	80 = 2,70	160 = 2,40	320 = 2,10
12 = 3,52	32 = 3,10	52 = 2,89	90 = 2,65	180 = 2,34	360 = 2,06
16 = 3,40	36 = 3,05	56 = 2,85	100 = 2,60	200 = 2,30	400 = 2,00

Tabelle 7c. $P_{Alk.}$ (vgl. S. 42).

1 = 4,70	25 = 3,30	60 = 2,92	130 = 2,59	300 = 2,22
5 = 4,00	30 = 3,22	70 = 2,85	160 = 2,49	340 = 2,17
10 = 3,70	35 = 3,15	80 = 2,80	190 = 2,42	380 = 2,12
15 = 3,52	40 = 3,10	90 = 2,75	220 = 2,36	400 = 2,10
20 = 3,40	50 = 3,00	100 = 2,70	260 = 2,28	500 = 2,00

Tabelle 8. Vergleichslösungen nach CZENSKY zur Bestimmung des p_H -Wertes für Universalindicator Merck mit Phenolphthaleinzusatz (vgl. S. 37).

p_H	Lösung 1 ccm	Lösung 2 ccm	Lösung 3 ccm	Lösung 4 ccm	Wasser ccm	Lösung 5 ccm
4,5	15,0	0,1	—	—	9,9	—
5,0	9,5	2,5	—	—	13,0	—
5,5	5,5	8,5	—	—	11,0	—
6,0	2,2	7,0	1,6	—	14,2	—
6,5	1,65	8,0	3,35	—	12,0	—
7,0	1,5	7,5	5,5	0,4	10,1	—
7,5	2,0	3,5	10,3	0,6	8,6	—
8,0	2,2	2,0	9,5	1,5	9,8	—
8,5	2,0	1,0	7,5	2,4	12,1	—
9,0	2,1	—	0,35	—	12,55	10,0

Lösung 1: $\frac{1}{2}$ N.-Kobaltchloridlösung. Man löst 59,497 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 1%iger Salzsäure zu 1 Liter.

Lösung 2: $\frac{1}{2}$ N.-Eisenchloridlösung. Enthält 45,054 g/Liter $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 1%iger Salzsäure.

Lösung 3: $\frac{1}{2}$ N.-Kuprichloridlösung. Enthält 42,630 g/Liter $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in 1%iger Salzsäure.

Lösung 4: $\frac{1}{20}$ N.-Kalichromalaunlösung. Enthält 24,97 g/Liter $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ in destilliertem Wasser.

Lösung 5: Pyridinwasser. Man verdünnt 40 ccm Pyridin mit destilliertem Wasser zu 1 Liter.

Tabelle 9. Vergleichslösungen nach CZENSKY zur Bestimmung von Nitrit mit Indol (vgl. S. 65).

mg/Liter NO_2'	Lösung 1	Lösung 4	Lösung 3	H_2O ccm
0,1	2,60	1,4	1,2	ad 100
0,2	5,50	1,3	3,7	ad 100
0,3	8,25	1,2	6,3	ad 100
0,4	11,00	1,0	8,0	ad 100

Lösungen 1, 3 und 4 siehe Tabelle 8.

Tabelle 10. Vergleichslösungen zur Amidol-Sauerstoffbestimmung (vgl. S. 71).

Sauerstoff mg/Liter	Lösung 1 ccm	Lösung 2 ccm
0,0	0,3	0,5
1,0	0,6	1,1
2,0	1,5	2,0
4,0	3,8	3,1
6,0	6,8	4,6
8,0	10,4	6,0
10,0	14,4	6,6
12,0	19,5	5,1
14,0	30,0	3,4

Lösung 1: Kobaltchloridlösung, die im Liter 476 g $\text{CoCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ und 100 ccm konzentrierte Salzsäure enthält.

Lösung 2: Kaliumbichromatlösung, die im Liter 2,5 g Kaliumbichromat und 20 ccm konzentrierte Salzsäure enthält.

Tabelle 11. Vergleichslösungen zur Bestimmung des freien Chlors mit o-Tolidin (vgl. S. 84).

Aktives Chlor mg/Liter	Kuprisulfatlösung (R. Nr. 58) ccm	Kaliumdichromat- lösung (R. Nr. 44) ccm
0,01	0,0	0,8
0,02	0,0	2,1
0,03	0,0	3,2
0,04	0,0	4,3
0,05	0,4	5,5
0,06	0,8	6,6
0,07	1,2	7,5
0,08	1,5	8,7
0,09	1,7	9,0
0,10	1,8	10,0
0,20	1,9	20,0
0,30	1,9	30,0
0,40	2,0	38,0
0,50	2,0	45,0

Die angegebenen Kubikzentimeter Kuprisulfatlösung und Kaliumdichromatlösung sind zu mischen und mit destilliertem Wasser auf 100 ccm aufzufüllen.

Die Vergleichslösungen schmilzt man zweckmäßig in Ampullen zu.

Tabelle 12. Vergleichslösungen zur Kupferbestimmung mit Pyridin und Rhodan (vgl. S. 149).

mg/Liter Cu	4% ige CuSO ₄ - Lösung ccm	0,04% ige K ₂ Cr ₂ O ₇ -Lösung ccm	20% ige H ₂ SO ₄ ccm
0,025	5,5	22,0	10
0,05	6,0	26,6	10
0,10	6,8	38,8	10
0,20	20,0	60,0	10
0,30	24,4	66,4	10
0,40	33,6	80,4	10
0,50	38,0	122,8	10
0,75	74,0	140,0	10
1,09	93,6	119,6	10

Die Reagensmengen sind für die Herstellung von je 1 Liter Vergleichsflüssigkeit angegeben. Zum Beispiel stellt man eine Vergleichslösung für die Kupferkonzentration von 0,3 mg/Liter her, indem man zu 800 ccm destilliertem Wasser unter jedesmaligem Umschütteln 24,4 ccm Kupfersulfatlösung, 66,4 ccm Kaliumbichromat und 10 ccm Schwefelsäure gibt und auf 1 Liter auffüllt.

Die Lösungen werden zweckmäßig in Ampullen zugeschmolzen.

Tabelle 13. Sättigung des Wassers mit Sauerstoff und Luft (vgl. S. 74).

Wasser- temperatur °C	Sättigungswert für Sauerstoff (O ₂)		Sättigungswert für Stickstoff, Argon usw. (N ₂)		Summe		Sauerstoffgehalt der gelösten Luft (Vol.-%)
	ccm/Liter	mg/Liter ¹	ccm/Liter	mg/Liter ²	ccm/Liter	mg/Liter ³	
0	10,19	14,56	18,99	23,87	29,18	37,72	34,91
1	9,91	14,16	18,51	23,27	28,42	36,74	34,87
2	9,64	13,78	18,05	22,69	27,69	35,80	34,82
3	9,39	13,42	17,60	22,13	26,99	34,89	34,78
4	9,14	13,06	17,18	21,60	26,32	34,03	34,74
5	8,91	12,73	16,77	21,08	25,68	33,19	34,69
6	8,68	12,41	16,38	20,59	25,06	32,40	34,65
7	8,47	12,11	16,00	20,11	24,47	31,63	34,60

¹ 1 Liter O₂ = 1,4292 g. ² 1 Liter N₂ usw. = 1,2572 g. ³ 1 Liter Luft = 1,2928 g.

Tabelle 13 (Fortsetzung).

Wasser- temperatur °C	Sättigungswert für Sauerstoff (O ₂)		Sättigungswert für Stickstoff, Argon usw. (N ₂)		Summe		Sauerstoffgehalt der gelösten Luft (Vol.-%)
	ccm/Liter	mg/Liter	ccm/Liter	mg/Liter	ccm/Liter	mg/Liter	
8	8,26	11,81	15,64	19,66	23,90	30,77	34,56
9	8,06	11,52	15,30	19,23	23,36	30,20	34,52
10	7,87	11,25	14,97	18,82	22,84	29,53	34,47
11	7,69	10,99	14,65	18,42	22,34	28,88	34,43
12	7,52	10,75	14,35	18,04	21,87	28,27	34,38
13	7,35	10,50	14,06	17,68	21,41	27,68	34,34
14	7,19	10,28	13,78	17,32	20,97	27,11	34,30
15	7,04	10,06	13,51	16,98	20,55	26,57	34,25
16	6,89	9,85	13,25	16,66	20,14	26,04	34,21
17	6,75	9,65	13,00	16,34	19,75	25,53	34,17
18	6,61	9,45	12,77	16,05	19,38	25,05	34,12
19	6,48	9,26	12,54	15,76	19,02	24,59	34,08
20	6,36	9,09	12,32	15,49	18,68	24,15	34,03
21	6,23	8,90	12,11	15,22	18,34	23,71	33,99
22	6,11	8,73	11,90	14,96	18,01	23,28	33,95
23	6,00	8,58	11,69	14,70	17,69	22,87	33,90
24	5,89	8,42	11,49	14,44	17,38	22,47	33,86
25	5,78	8,26	11,30	14,21	17,08	22,08	33,82
26	5,67	8,10	11,12	13,98	16,79	21,71	33,77
27	5,56	7,95	10,94	13,75	16,50	21,33	33,73
28	5,46	7,80	10,75	13,51	16,21	20,96	33,68
29	5,36	7,66	10,56	13,28	15,92	20,58	33,64
30	5,26	7,52	10,38	13,05	15,64	20,22	33,60

Tabelle 14. Berechnung des Kaliumpermanganatverbrauches (vgl. S. 80).

Titer der Kaliumperman- ganatlösung, eingestellt gegen 15 ccm $\frac{1}{100}$ N.- Oxalsäure	1 ccm Kalium- permanganat- lösung ent- spricht Milli- gramm KMnO ₄	Titer der Kaliumperman- ganatlösung, eingestellt gegen 15 ccm $\frac{1}{100}$ N.- Oxalsäure	1 ccm Kalium- permanganat- lösung ent- spricht Milli- gramm KMnO ₄
14,0	0,3386	15,1	0,3140
14,1	0,3362	15,2	0,3119
14,2	0,3339	15,3	0,3100
14,3	0,3315	15,4	0,3079
14,4	0,3292	15,5	0,3059
14,5	0,3270	15,6	0,3039
14,6	0,3247	15,7	0,3020
14,7	0,3225	15,8	0,3001
14,8	0,3203	15,9	0,2982
14,9	0,3182	16,0	0,2963
15,0	0,3161		

Tabelle 15. Umrechnung der Wasserbestandteile (mg/Liter) in Härtegrade.
(vgl. Fußnote 1, S. 165.)

1° deutscher Härte wird bedingt durch:

Ca ⁺⁺	7,14 mg	MgCO ₃	15,00 mg	SiO ₂	13,60 mg
CaO	10,00 mg	MgSO ₄	21,47 mg	SO ₃	14,28 mg
CaCl ₂	19,79 mg	Cl ⁻	12,65 mg	SO ₄ [']	17,13 mg
CaCO ₃	17,85 mg	N ₂ O ₅	19,26 mg	BaCl ₂	37,14 mg
CaSO ₄	24,28 mg	NO ₃	22,11 mg	BaCO ₃	35,20 mg
Mg ⁺⁺	4,34 mg	CO ₂	7,85 mg	Ba(OH) ₂	30,56 mg
MgO	7,19 mg	CO ₃ [']	10,70 mg	Na ₂ C O ₃	18,90 mg
MgCl ₂	16,98 mg	SiO ₂	10,75 mg	NaOH	14,28 mg

III. Verzeichnis einiger Reagenzien und Standardlösungen.

R. Nr.

- 1 *Aktivkohle*, präpariert. 100 g Aktivkohle werden mit 2 Liter destilliertem Wasser unter Zusatz von 20 ccm 30%iger Natronlauge aufgeköcht. Nach dem Erkalten wird die Kohle abgesaugt, mit destilliertem Wasser, dann mit verdünnter 3%iger Salzsäure und wieder mit destilliertem Wasser ausgewaschen und im Trockenschrank bei 100° getrocknet. Die Kohle ist frei von Stickstoffverbindungen.
- 2 *Alizarinreagens*. 0,1 g Alizarinrot = alizarinmonosulfosaures Natrium werden in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst.
- 3 *Alkalitaratlösung* zur Sauerstoffbestimmung nach MILLER. 350 g Seignettesalz und 100 g reines Natriumhydroxyd werden in destilliertem Wasser zu 1 Liter gelöst.
- 4 *Aluminiumhydroxyd*, gefälltes. Man löst 125 g Kalium-Aluminiumsulfat (p. a.) zu 1 Liter destilliertem Wasser und fällt das Aluminium durch Zufügen der notwendigen Menge Ammoniak. Dann gießt man die Flüssigkeit von dem Niederschlag ab und wäscht den Niederschlag mit destilliertem Wasser unter Absetzenlassen des Niederschlages und Abgießen, bis das Wasser frei von Sulfat und Ammoniak ist.
- 5 *Aluminiumstandardlösung*, 1 ccm = 0,05 mg Al. 0,0500 g reiner Aluminiumdraht wird in 2 ccm 25%iger Salzsäure gelöst und mit destilliertem Wasser auf 1 Liter aufgefüllt.
- 6 *p-Aminodimethylanilin*. 0,2 g Dimethylparaphenyldiaminhydrochlorid p. a. werden in 500 ccm reiner Salzsäure 1+1 gelöst.
- 7 *Aminonaphtholsulfosäurelösung*. a) 30 g Natriumbisulfid (NaHSO_3) werden in 200 ccm Wasser gelöst und nötigenfalls filtriert. b) 2 g Natriumsulfid (Na_2S) werden in 10 ccm Wasser gelöst. 0,5 g der 1,2,4-Aminonaphtholsulfosäure löst man in 195 ccm Natriumbisulfidlösung a und 5 ccm Natriumsulfidlösung b und erhitzt auf 50–60° C. Bei Aufbewahrung im Dunkeln ist die Lösung 2 Wochen haltbar.
- 8 *Aminosäurestandardlösung*. 110 mg Tryptophan, 140 mg Tyrosin und 50 mg Cystin (alle drei von F. Hoffmann-La Roche A.G.) werden in 300 ccm N.-Schwefelsäure gelöst. Diese Lösung wird vor jedem Versuch 5fach verdünnt und als Vergleichslösung (1 ccm = 0,20 mg Aminosäure = 0,016 mg NH_2 = 0,014 mg Stickstoff) in den Versuch mit einbezogen.
- 9 *Ammoniumcarbonatlösung*. 200 g Ammoniumcarbonat werden in 800 ccm destilliertem Wasser gelöst und mit 10%iger Ammoniaklösung auf 1 Liter aufgefüllt.
- 10 *Ammoniumchlorid*, alkalische Lösung. 100 g Ammoniumchlorid werden in 5%igem Ammoniak auf 500 ccm gelöst.
- 11 *Ammoniummolybdat*, schwefelsaure Lösung nach SCHROEDER. 25 g Ammoniummolybdat [$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} + 4\text{H}_2\text{O}$] werden in 200 ccm destilliertem Wasser gelöst, mit 500 ccm 10 N.-Schwefelsäure versetzt und auf 1000 ccm aufgefüllt.
- 12 *Ammoniummolybdat*, schwefelsaure Lösung nach SPITZGERBER und MOHR. Die Lösung wird durch Mischung von 100 ccm wäßriger 10%iger Ammoniummolybdatlösung mit 300 ccm 50 vol.-%iger Schwefelsäure erhalten.
- 13 *Ammoniummolybdat-Ammoniumnitratlösung*. 40 g Ammoniumnitrat und 15 g Ammoniummolybdat werden in der Wärme in 65 ccm Wasser gelöst und diese Lösung mit 135 ccm Salpetersäure (D = 1,4) gemischt. Die Lösung ist nach 24 Stunden zu filtrieren.
- 14 *Ammoniumnitrat*, salpetersaure Lösung. 150 g Ammoniumnitrat werden mit 10 ccm konzentrierter Salpetersäure und destilliertem Wasser zu 1 Liter gelöst.
- 15 *Ammoniumstammllösung*, 1 ccm = 1 mg NH_4 . 2,966 g Ammoniumchlorid werden in destilliertem Wasser zu 1 Liter gelöst.
- 15a *Ammoniumstandardlösung*, 1 ccm = 0,01 mg NH_4 . 10 ccm Ammoniumstammllösung werden zu 1 Liter verdünnt.
- 16 *Arsenstammllösung*, 1 ccm = 0,1 mg As. 0,132 arsenige Säure (As_2O_3) werden mit 10 ccm N.-Schwefelsäure und destilliertem Wasser zu 1000 ccm gelöst.
- 16a *Arsenstandardlösung*, 1 ccm = 1 γ Arsen. 5 ccm der Arsenstammllösung werden mit destilliertem Wasser bei Bedarf zu 500 ccm verdünnt.
- 17 *Bariumchromat*, salzsaure Lösung. 5 g Bariumchromat werden in 50 ccm 25%iger Salzsäure gelöst und auf 1 Liter mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Nach längerem Stehen ist die Lösung vor Ingebrauchnahme zu filtrieren.
- 18 *Barytlauge*. 170 g Bariumhydroxyd (Merck) werden mit 2 Liter abgekochtem heißen Wasser behandelt. Die Lösung läßt man in der Flasche ruhig stehen.
- 19 *Bleilösung*, alkalisch. 10 g Seignettesalz und 10 g Ammoniumchlorid werden mit 0,1 g Bleiacetat in 5%igem Ammoniak gelöst und mit destilliertem Wasser auf 100 ccm aufgefüllt.

R. Nr.

- 20 *Bleistandardlösung*, 1 ccm = 0,1 mg Pb. 0,160 g zu Pulver zerriebenes und bei 100° C getrocknetes Bleinitrat werden nach Zugabe von 1 ccm verdünnter Salpetersäure in destilliertem Wasser zu 1 Liter gelöst.
- 21 *Boratlösung* nach SÖRENSEN zur Tabelle 4. 12,404 g Borsäure werden in 100 ccm N.-Natronlauge gelöst und mit kohlendensäurefreiem destilliertem Wasser zu 1 Liter verdünnt (vgl. S. 184).
- 22 *Brucinlösung* a) 5 g Brucin werden in 100 ccm Eisessig gelöst. Die Aufbewahrung erfolgt in einer braunen Flasche, b) 2,5 g Brucin werden in 50 ccm Chloroform gelöst.
- 23 *Cadmiumacetat, essigsäure Lösung*. 5 g Cadmiumacetat werden in destilliertem Wasser unter Zugabe von 30 g Eisessig zu 100 ccm gelöst.
- 24 *CAROSches Reagens* auf Schwefelwasserstoff. 1 g Dimethylparaphenylendiamin (p-Amidodimethylanilin) werden in 300 ccm konzentrierter Salzsäure (D = 1,19) gelöst und 100 ccm 1%ige Eisenchloridlösung (Schering A.G.) zugefügt.
- 25 *Chlorlauge* für Chlorzahlbestimmung. Die Chlorlauge wird aus dem Merckschen Liquor natrii hypochlorosi oder der JAVELLSchen Lauge (Fa. Schering A.G., Berlin N 65) durch Alkalizusatz und Verdünnung hergestellt, so daß 20 ccm der Verdünnung 20 ccm $\frac{1}{50}$ N.-Thiosulfatlösung und 20 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure entsprechen. Man nimmt z. B. 62 ccm N.-Natronlauge, 25–40 ccm JAVELLSche Lauge und füllt auf 1 Liter auf.
- 26 *Chlorstammlösung*, 1 ccm = 10 mg Cl. Durch Einleiten von Chlor in destilliertes Wasser wird eine konzentrierte Chlorlösung hergestellt und unter Titration mit $\frac{1}{100}$ N.-Natriumthiosulfatlösung so weit verdünnt, daß 1 ccm 10 mg Chlor enthält.
- 26a *Chlorstandardlösung*, 1 ccm = 0,2 mg Cl. Die Chlorstammlösung wird ungefähr 50fach verdünnt, so daß ein Tropfen von 0,05 ccm 0,01 mg Chlor enthält.
- 27 *Citratlösung nach SÖRENSEN*, zur Tabelle 4. 21,008 g kristallisierte Citronensäure werden in 200 ccm N.-Natronlauge gelöst und mit destilliertem kohlendensäurefreiem Wasser auf 1 Liter aufgefüllt (vgl. S. 184).
- 28 *Destilliertes Wasser für analytische Zwecke*. Gewöhnliches destilliertes Wasser wird nach Zusatz von Bariumhydroxyd (Baryhydrat) aufgeköcht und dann nach Zusatz von festem Kaliumpermanganat durch ganz reinen Kühler nochmals destilliert.
- 29 *p-Dimethylamidobenzylidenrhodaninlösung*. 0,03 g p.-Dimethylamidobenzylidenrhodanin werden in 100 ccm Aceton gelöst.
- 30 *Dimethylparaphenylendiaminchlorhydrat nach HAASE und GAD*. 1 g Substanz wird in 100 ccm destilliertem Wasser gelöst und mit 250 ccm 84,5%iger Phosphorsäure unter Kühlung sowie einer filtrierten Lösung von 10 g eisenfreiem sekundärem Natriumphosphat in 150 ccm Wasser vermischt.
- 31 *Diphenylaminschwefelsäure* (Nitratreagens). 0,085 g Diphenylamin werden in einem 500-ccm-Kolben mit 190 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 + 3) übergossen. Konzentrierte Schwefelsäure wird dann zugegeben und umgeschüttelt. Nachdem sich durch die Wärme das Diphenylamin gelöst hat, wird nach dem Abkühlen mit konzentrierter Schwefelsäure auf 500 ccm aufgefüllt. Nur völlig salpetersäurefreie Schwefelsäure ist zu verwenden, da sonst Blaufärbung eintritt. Das Reagens ist unbeschränkt haltbar.
- 32 *Dithizonlösung*, 0,05%ige alkoholische. 50 mg Dithizon werden mit 100 ccm absolutem Alkohol übergossen. Unter öfterem Umschütteln läßt man mehrere Stunden stehen und gießt dann von einem ungelösten Rückstand ab. Das Reagens ist nur beschränkt haltbar.
- 33 *Eisenlösung nach FARLAN und MEARS*. 10 g Eisenpulver werden in 200 ccm Salzsäure gelöst. Die Lösung wird mit Salpetersäure in der Hitze oxydiert und nach Abkühlung auf 1 Liter aufgefüllt.
- 34 *Eisenstandardlösung* (Ferri-), 1 ccm = 0,1 mg Fe⁺⁺⁺. 100 mg Ferrum metallicum pro analysi (Klavierdraht) werden in 20 ccm 25%iger Salzsäure aufgelöst. Die Lösung wird unter Zusatz von 10 ccm 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung aufgeköcht und mit destilliertem Wasser auf 1 Liter aufgefüllt.
- 35 *Eisenstandardlösung* (Ferro-), 1 ccm = 0,1 mg Fe⁺⁺. 100 mg Ferrum metallicum pro analysi (Klavierdraht) werden in 25 ccm Schwefelsäure (1 + 3) aufgelöst und auf 1 Liter aufgefüllt. Das Reagens ist nur beschränkt haltbar.
- 36 *Ferroammoniumsulfatlösung zur Sauerstoffbestimmung nach MILLER*. 2,15 g reinstes Ferroammoniumsulfat werden in abgekochtem, sauerstofffreien destillierten Wasser unter Zusatz von 10 ccm konzentrierter reiner Schwefelsäure gelöst und mit sauerstofffreiem destillierten Wasser auf 1 Liter aufgefüllt.
- 37 *Fluorstandardlösung*, 1 ccm = 0,1 mg Fluor. 0,222 g Natriumfluorid p. a. werden zu 1 Liter gelöst.

R. Nr.

- 38 *FOLIN-CIOCALTEU-Reagens* zur Bestimmung der Aminosäuren. 100 g Natriumwolframat p. a. MERCK und 25 g Natriummolybdat kristallisiert (p. a. Merck) werden in 700 ccm Wasser (*R. Nr. 28*) gelöst und 50 ccm Phosphorsäure (D. 1,7 p. a.) nebst 100 ccm Salzsäure D. 1,19 p. a.) zugegeben. Das Ganze befindet sich in einem 1500 bis 2000 ccm fassenden Jenaer Rundkolben, der einen mit Stanniol umwickelten Korkstopfen mit Rückflußkühler trägt. Man kocht 10 Stunden ununterbrochen auf einem Asbestdrahtnetz oder Babo-Blech. Am Ende der Kochzeit gibt man 150 g Lithiumsulfat (kristallisiert), 50 ccm Wasser und 5 Tropfen Brom zu und kocht weitere 15 Minuten. Nach dem Bromzusatz verschwindet die vorhandene grüne Farbe der Lösung allmählich und macht einer rein gelben Platz. Nach dem Abkühlen wird auf 1 Liter aufgefüllt und wenn nötig durch Jenaer Glasfiltertiegel filtriert. In dunkler Jenaer Flasche vor Staub geschützt aufzubewahren.
- 39 *FOLIN-DENIS-Reagens* zur Phenolbestimmung. 100 g Natriumwolframat werden in 750 ccm Wasser gelöst. Zu dieser Lösung werden 18 g Molybdäntrioxyd und 50 ccm 85%ige Phosphorsäure zugegeben. Das Ganze wird 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht und nach Abkühlung auf 1 Liter aufgefüllt.
- 40 *Huminstandardlösung*, 1 ccm = 0,34 mg Huminsäure. 0,8 g Acidum huminicum (Merck) werden in 10 ccm $\frac{1}{5}$ N.-Natronlauge gelöst und die Flüssigkeit nach 24 Stunden auf 200 ccm verdünnt. In bezug auf zugesetzten Natriumgehalt ist somit diese Lösung $\frac{1}{100}$ normal, aber sie enthält noch einen Überschuß von Huminsäure sowie nicht alkalilösliche Verunreinigungen suspendiert. Um diese zu entfernen, wird die Lösung 10 Stunden lang zentrifugiert, wobei sich ein wenig eines unlöslichen Niederschlages auf dem Boden sammelt. Nur die oberste Schicht in den Zentrifugenröhren wird vorsichtig abgehebert. Sie ist, ultramikroskopisch untersucht, fast frei von kolloiden Teilchen. Diese Lösung wird noch auf $\frac{1}{10}$ verdünnt und wird als Normallösung bezeichnet. Dieselbe ist annähernd 0,001 äquivalent normal und enthält 0,03384% Acidum huminicum.
- 41 *Indigolösung*, 0,32 g Indigo (synthet. = Indigotin) p. a. werden in einer Porzellanschale mit 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure $\frac{1}{2}$ Stunde unter bisweiligem Umrühren auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung in einen etwa $\frac{3}{4}$ Liter Wasser enthaltenden Rundkolben gegossen und mit Wasser nachgespült. Man läßt über Nacht stehen, filtriert dann durch ein ausgewaschenes Faltenfilter in einen Standzylinder mit Glasstopfen, füllt zu 1 Liter auf und stellt die Lösung tunlichst auf den Titer 1 ccm = 0,115 mg $\text{NO}_3 = 0,1$ mg N_2O_5 ein. Hierbei entspricht jeder auf 5 ccm Wasser treffende Kubikzentimeter Indigolösung 23 mg $\text{NO}_3 = 20$ mg N_2O_5 im Liter.
- 42 *Jodstammllösung*, 0,01 ccm = 1 γ Jod. 13,07 mg Jodkalium werden in destilliertem Wasser zu 100 ccm gelöst.
- 42a *Jodstandardlösung*, 0,01 ccm = 0,1 γ Jod. 10 ccm Jodstammllösung werden mit destilliertem Wasser zu 100 ccm verdünnt.
- 43 *Kaliumcarbonatlösung, gesättigt*, zur Jodbestimmung. 1 kg reinstes Kaliumcarbonat wird in etwa 810 ccm Wasser gelöst, wobei eine gesättigte Lösung entsteht. Die Lösung wird 6mal mit 0,5 Liter ganz reinem 95%igem Alkohol ausgeschüttelt. Etwa vorhandenes Jod ist im Alkohol leicht löslich.
- 44 *Kaliumdichromatlösung*, zur Tabelle 11. 0,025 g Kaliumchromat werden mit 0,1 ccm konzentrierter Schwefelsäure in destilliertem Wasser gelöst und auf 100 ccm aufgefüllt (vgl. S. 188).
- 45 *Kaliumjodidlösung*, 1 ccm = 10 γ Ag. 0,7695 g Kaliumjodid werden in destilliertem Wasser zu 1 Liter gelöst. Von dieser Lösung nimmt man 20 ccm und verdünnt sie auf 1000 ccm.
- 46 *Kaliumjodidstärkelösung*. 10 g wasserlösliche Stärke (Merck) werden mit 50 ccm destilliertem Wasser gut verrieben. Der Brei wird in etwa $\frac{3}{4}$ Liter ausgekochtes destilliertes Wasser gebracht. Man läßt kurz aufkochen. Nach dem Abkühlen werden 40 g Kaliumjodid, die in etwa 50 ccm destilliertem Wasser gelöst sind, zugegeben. Die Flüssigkeit wird mit etwa 3 ccm N.-Natronlauge versetzt, bis Lackmuspapier eben schwach gebläut wird, und dann auf 1 Liter aufgefüllt.
- 47 *Kaliumpalmitatlösung*, $\frac{1}{10}$ N. 30,3 g chemisch reines Kaliumpalmitat (Merck oder Schering A.G.) werden mit ungefähr 600 ccm 98%igem Alkohol in einem Literkolben gut geschüttelt, sodann 300 ccm Glycerin (D.A.B. 6) hinzugefügt. Man schüttelt die Flüssigkeit nochmals gut durch. Das Kaliumpalmitat geht vollständig in Lösung. Man läßt 24 Stunden bei 30—40° ruhig stehen und füllt nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur mit 98%igem Äthylalkohol auf 1000 ccm auf, mischt und filtriert. Die Reaktion gegen Lackmus und Phenolphthaleïn soll schwach alkalisch

R. Nr.

- sein, sonst ist Kalilauge bis zur schwachen Rosafärbung gegen Phenolphthalein zuzufügen. WINKLER¹ gibt eine Vorschrift mit Propylalkohol an.
- 48 *Kaliumpermanganatlösung, alkalisch*, für Albuminoid-Ammoniakbestimmung. 600 ccm destilliertes Wasser werden in eine fast 1½ Liter fassende, bei 1 Liter mit Marke versehene Porzellanschale gegossen und auf dem Drahtnetz zum Kochen erhitzt. Dann werden 18 g reines Kaliumpermanganat unter Umrühren gelöst und 400 ccm klare 50%ige Kaliumhydroxydlösung und so viel Wasser zugefügt, daß annähernd die Schale gefüllt ist. Man dampft dann die Mischung auf 1 Liter ein, wobei etwa vorhandenes Ammoniak sich verflüchtigt. Die Lösung ist in Flaschen mit eingefetteten Glasstopfen aufzubewahren.
- 49 *Kaliumpersulfat, ammoniakfrei*. 15 g Kaliumpersulfat (meist stark mit Ammoniumpersulfat verunreinigt) werden zu Pulver zerrieben und unter Hinzufügung von 1,5 g Kaliumhydroxyd in 100 ccm 50–60° warmen Wassers gelöst. Die Lösung wird durch Watte geseiht und einige Stunden kühl stehen gelassen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden in einem Glasrichter gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen und im Exsiccator bei Zimmerwärme getrocknet. Sollte das Salz noch nicht ammoniakfrei sein, so ist das Reinigen zu wiederholen. Das zu feinem Pulver zerriebene Kaliumpersulfat hält sich im trockenen Zustand sehr lange Zeit.
- 50 *Kieselgur*. Reinste Kieselgur (Merck) wird im Achatmörser aufs feinste zerrieben, dann wie bei der Gesteinsanalyse durch feinste Müllergaze gebeutelt, der Feinstaub mit Salzsäure aufgeschlossen, abfiltriert und der getrocknete Filterrückstand nochmals feinst verrieben und verbeutelt. Auf diese Weise erhält man eine Kieselgur, aus der sich dann nochmals feinere Anteile (durch Aufschlemmen im Wasser, ½stündiges Absetzenlassen, Trennung der überstehenden Flüssigkeit vom Bodensatz, längeres Absetzenlassen bzw. Eindampfen der nunmehr die allerfeinsten Anteile enthaltenden Aufschwemmung) gewinnen lassen.
- 51 *Kieselgurstandardlösung*, 1 ccm = 1 mg Kieselgur. 1 g behandelte Kieselgur wird in 1 Liter Wasser fein aufgeschwemmt. Sie weist dann den Trübungsgrad 1000 auf.
- 51a *Kieselgurstandardlösung*, 1 ccm = 0,1 mg Kieselgur. 1 Raumteil der Kieselgurstandardlösung wird mit 9 Raumteilen Wasser verdünnt, so daß sich eine Flüssigkeit vom Trübungsgrad 100 ergibt.
- 52 *Kieselsäurestandardlösung*, 1 ccm = 1 mg SiO₂. Mercks reine Kieselsäure wird bei Rotglut im Muffelofen bis zum konstanten Gewicht erhitzt. Nach Erkalten im Exsiccator wird möglichst schnell 0,2 g abgewogen, in einem Platintiegel mit überschüssiger wasserfreier Soda p. a. gemischt und vorsichtig geschmolzen. Die Schmelze wird nach dem Erkalten in destilliertem Wasser gelöst und auf 200 ccm aufgefüllt. 5 ccm dieser Lösung geben beim Colorimetrieren nach dem Verdünnen auf 100 ccm eine Konzentration 50 mg/Liter SiO₂.
- 53 *Kieselsäurevergleichslösungen*. a) Kaliumchromatlösung. 5,30 g Kaliumchromat werden in destilliertem Wasser zu 1 Liter gelöst. b) Pikrinsäurelösung. 0,738 g chemisch reine Pikrinsäure (die im Vakuum-Exsiccator über Calciumchlorid bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde) werden in destilliertem Wasser zu 1 Liter gelöst. Diese Lösung wird unter Verdünnung mit destilliertem Wasser gegen eine Kieselsäurelösung von bestimmtem Gehalt (R. Nr. 52) eingestellt.
- 54 *Kobaltnitratnitritlösung*. 50 g Kobaltnitrat werden in 100 ccm destilliertem Wasser gelöst und mit 25 ccm Eisessig versetzt (Lösung a). 240 g Natriumnitrit (K₂O-frei) werden in 360 ccm Wasser gelöst (Lösung b). Die Lösungen a und b sind, getrennt aufbewahrt, unbegrenzt haltbar. Vor dem Gebrauch werden 1 Teil der Lösung a mit 3 Teilen der Lösung b gemischt. Durch die Mischung wird so lange Luft geblasen, bis keine nitrosen Gase mehr entweichen. Am nächsten Tag wird durch ein Blaubandfilter filtriert. Diese Lösung ist, im Eisschrank aufbewahrt, mehrere Tage haltbar.
- 55 *Kresolstandardlösung*, 1 ccm = 1 mg m-Kresol. 1 g chemisch reines m-Kresol wird mit destilliertem Wasser zu 1 Liter gelöst.
- 56 *Kupferstandardlösung*, 1 ccm = 0,1 mg Cu. 0,3928 g Kupfersulfat (CuSO₄ + 5 H₂O) werden unter Zugabe von 10 ccm N.-Schwefelsäure mit destilliertem Wasser zu 1 Liter gelöst.
- 57 *Kupferstandardlösung zur Bestimmung der Färbung*, 1 ccm = 1 mg Cu. 1,964 g Kupfersulfat (CuSO₄ + 5 H₂O) werden in destilliertem Wasser zu 500 ccm gelöst.
- 58 *Kupfersulfatlösung*, zur Tabelle 11, S. 188. 1,5 g Kupfersulfat (CuSO₄ + 5 H₂O) werden mit 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure in destilliertem Wasser gelöst und auf 100 ccm aufgefüllt.

¹ WINKLER: Beiträge zur Wasseranalyse, VII. Zeitschr. angew. Chem. 1921, 34, 143.

R. Nr.

- 59 *Lithiumhydrogencarbonatlösung.* 0,5 g Lithiumcarbonat werden mit 2 g Weinsäure und destilliertem Wasser zu 100 ccm gelöst. Nach Zugabe von 50 ccm 96%igem Alkohol mischt man und gibt 1 g reines Weinsteinpulver (Kaliumhydrogencarbonat) hinzu. Die Lösung hält man im Vorrat. Bei Bedarf gießt man klar ab oder filtriert.
- 60 *Magnesiumstandardlösung,* 1 ccm = 0,06 mg Mg = 0,1 mg MgO. 60,3 mg Magnesium (-band) werden unter Zusatz von etwas Salzsäure in destilliertem Wasser gelöst, zur Trockne eingedampft und mit Wasser auf 1 Liter aufgefüllt.
- 61 *Mangansulfatlösung für maßanalytische Eisenbestimmung.* 67 g krystallisiertes MnSO_4 werden in 500 ccm Wasser unter Zusatz von 333 ccm Phosphorsäure ($D = 1,3$) und 133 ccm konzentrierter Schwefelsäure zu 1 Liter gelöst.
- 62 *Manganstandardlösung,* 1 ccm = 0,1 mg Mn. 0,406 g krystallisiertes Mangan ($\text{MnSO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$), unverwitterte Krystalle, werden mit destilliertem Wasser zu 1 Liter gelöst.
- 63 *Mercurilösung zur Indigobestimmung.* 5 g Quecksilberchlorid und 5 g Natriumchlorid werden in destilliertem Wasser zu 100 ccm gelöst.
- 64 *Methylrotstammllösung,* 1 ccm = 1 mg Cl. 0,115 g Methylrot werden in 5 ccm N.-Natronlauge gelöst, mit Wasser verdünnt, 5 ccm $\frac{1}{100}$ N.-Natriumthiosulfat zugegeben und auf 100 ccm aufgefüllt.
- 64a *Methylrotstandardlösung* als Chlorvergleichslösung, 1 ccm = 0,01 mg Cl. 5 ccm der Methylrotstammllösung werden mit destilliertem Wasser zu 500 ccm verdünnt. Bei Anwendung von 100 ccm Untersuchungswasser entspricht 1 ccm 0,1 mg/Liter Cl. Für den Vergleich muß vorher mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert werden.
- 65 *β -Naphtholreagens nach RIEGLER.* 2 g reinstes 1—4 naphthionsaures Natrium und 1 g β -Naphthol werden mit 200 ccm Wasser kräftig geschüttelt, dann wird filtriert und das Filtrat, das farblos sein muß, in dunklen Flaschen aufbewahrt. In diesen ist das Naphtholreagens längere Zeit ohne Veränderung haltbar.
- 66 *Naphthylaminlösung.* 3 g α -Naphthylamin werden mit 700 ccm Wasser aufgeköcht und die farblose Lösung nach dem Filtrieren mit 300 ccm Eisessig versetzt.
- 67 *Natriumsulfidllösung* (vgl. D.A.B. 6, 772). 5 g krystallisiertes Natriumsulfid ($\text{Na}_2\text{S} + 9 \text{H}_2\text{O}$) werden in einer Mischung von 10 ccm Wasser und 30 ccm Glycerin gelöst. Die Lösung wird in gut verschlossener Flasche einige Tage beseite gestellt und dann wiederholt durch einen kleinen mit Wasser angefeuchteten Wattebausch filtriert, wodurch die für gewöhnlich zur Ausscheidung gelangten Ferrosulfidspuren zurückgehalten werden. Die Lösung ist in kleinen, etwa 5 ccm fassenden Tropffläschchen aufzubewahren. Bei der Prüfung auf Schwermetallsalze mit Hilfe von Natriumsulfidllösung ist, wenn nichts anderes vorgeschrieben ist, die Dauer der Beobachtung auf $\frac{1}{2}$ Minute zu beschränken.
- 68 *NESSLERSches Reagens* (vgl. D.A.B. 6, 773). 50 g Kaliumjodid werden in 50 ccm siedendem Wasser gelöst und mit einer konzentrierten Lösung von Quecksilberchlorid in siedendem Wasser versetzt, bis der dabei entstehende Niederschlag sich nicht mehr löst. Hierzu sind 20—25 g Quecksilberchlorid erforderlich. Nach dem Abkühlen wird filtriert, das Filtrat mit einer Lösung von 150 g Kaliumhydroxyd in 300 ccm Wasser versetzt und die Mischung mit Wasser auf 1 Liter verdünnt. Hierauf gibt man etwa 5 ccm der konzentrierten Quecksilberchloridllösung hinzu, läßt den gebildeten Niederschlag absetzen und gießt die überstehende Flüssigkeit klar ab. NESSLERSches Reagens ist in Flaschen mit gut schließendem Gummistopfen aufzubewahren.
- 69 *m-Nitranilingebrauchslösung.* 100 ccm m-Nitranilinlösung werden mit destilliertem Wasser zu 1 Liter verdünnt.
- 69a *m-Nitranilinlösung.* 0,138 g m-Nitranilin (= 1 Millimol) werden unter Zusatz von 101,4 ccm konzentrierter 37%iger Salzsäure in destilliertem Wasser gelöst und auf 1 Liter aufgefüllt. Auf Salzsäure bezogen ist die Lösung etwa normal.
- 70 *p-Nitranilinlösung.* 1,38 g p-Nitranilin werden in 310 ccm N.-Salzsäure gelöst und mit destilliertem Wasser auf 2 Liter aufgefüllt.
- 71 *Nitratstandardlösung,* 1 ccm = 0,1 mg NO_3 . 0,1635 g reines trockenes Natriumnitrat werden mit destilliertem Wasser zu 1 Liter gelöst.
- 72 *Nitritschwefelsäure zur Jodbestimmung.* 1 Körnchen, etwa 0,05 g Kalium- oder Natriumnitrit, wird in 10 ccm 3 N.-Schwefelsäure gelöst. Das Reagens ist täglich neu herzustellen.
- 73 *Nitritstandardlösung,* 1 ccm = 0,1 mg NO_2 . 0,15 g reinstes Natriumnitrit werden in destilliertem Wasser zu 1 Liter gelöst. Die Lösung muß frisch bereitet werden.
- 74 *Phenolphthaleinlösung zur Kohlensäurebestimmung.* 0,375 g Phenolphthalein werden in 95 vol.-%igem Alkohol zu 1 Liter gelöst. Die Lösung ist mit $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge bis zur schwachen Rosafärbung zu neutralisieren.

R. Nr.

- 75 *Phosphatlösung, primäre*, nach SÖRENSEN, zur Tabelle 4. 9,078 g primäres Kaliumphosphat werden in kohlenstoffreiem destilliertem Wasser zu 1 Liter gelöst.
- 76 *Phosphatlösung, sekundäre*, nach SÖRENSEN,¹ zur Tabelle 4. 11,876 g sekundäres Natriumphosphat ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$) werden in kohlenstoffreiem destilliertem Wasser zu 1 Liter gelöst (vgl. S. 184).
- 77 *Phosphorstandardlösung*, 1 ccm = 0,1 mg P = 0,306 mg PO_4 . 1,155 g krystallisiertes Natriumphosphat ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12 \text{H}_2\text{O}$) werden mit destilliertem Wasser zu 1 Liter gelöst.
- 78 *Phosphorwolframsäure*. Eine Mischung von 25 g wolframsaurem Natrium, 20 g Phosphorsäure ($D = 1,71$) und 200 ccm destilliertem Wasser werden 3 Stunden auf dem Drahtnetz unter Nachfüllen des verdampften Wassers gekocht. Nach dem Erkalten füllt man im Meßkolben mit destilliertem Wasser auf 250 ccm auf. Getrennt löst man 75 g Weinsäure in 250 ccm destilliertem Wasser und gibt diese Lösung zu der ersten in den Meßkolben. Durch Mischung erhält man ein grünlich gefärbtes haltbares Reagens.
- 79 *Platinstandardlösung zur Bestimmung der Färbung*. 1 ccm = 1 mg Pt. 1,245 g Kaliumplatinchlorid und 1,008 g Kobaltchlorid ($\text{CoCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$) werden unter Zusatz von 100 ccm konzentrierter Salzsäure in destilliertem Wasser gelöst und auf 500 ccm aufgefüllt.
- 80 *Schwefelsäure mit Kaliumpermanganatzusatz*. Reine Schwefelsäure wird mit einer Spur Kaliumpermanganat versetzt. Sobald die grüne Säure durch Belichtung leicht violett geworden ist, kann sie verwendet werden.
- 81 *Schwefelwasserstoffstandardlösungen*. a) 100 mg krystallisiertes trockenes Natriumsulfid ($\text{Na}_2\text{S} + 9 \text{H}_2\text{O}$) werden mit 50 g Natriumnitrat und einigen Tropfen konzentriertem Ammoniak zu 100 ccm in destilliertem Wasser gelöst. Die Lösung ist nur wenige Stunden haltbar. 1 ccm = 0,142 mg H_2S . b) 2,4 g trockenes reines Arsentrisulfid (As_2S_3) werden im Porzellanmörser mit 97,6 g wasserfreiem Carbonat innigst verrieben und hieraus Tabletten zu 1 g gepreßt. Eine Tablette wird zu 100 ccm destilliertem Wasser gelöst. 1 ccm = 0,1 mg H_2S = 0,065 ccm H_2S bei 0° und 760 mm Druck. Vgl. Gas- u. Wasserfach 1929, 72, 154.
- 82 *Seifenlösung*. a) Bereitung der Kaliseife. 150 g Bleipflaster (vgl. D.A.B. 6, 209) werden auf dem Wasserbade erweicht und mit 40 Teilen reinem Kaliumcarbonat verrieben, bis eine völlig gleichförmige Masse entstanden ist. Man zieht mit starkem Alkohol aus, filtriert, destilliert den Alkohol ab und trocknet in einer Porzellanschale. b) Bereitung der Seifenlösung. 10 g der Kaliseife werden in 260 ccm heißem, 56%igem Alkohol gelöst, heiß filtriert und abgekühlt. Die konzentrierte Seifenlösung setzt im Winter Flocken ab, die durch Einstellen der Flasche in warmes Wasser zu lösen sind. c) Prüfung der Konzentration. 10 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Bariumchloridlösung werden mit destilliertem Wasser zu 200 ccm verdünnt. Hiervon füllt man 40 ccm in eine Schüttelflasche und titriert bis zur Schaumbildung. Der Stand der Seifenlösung in der Meßröhre muß 14° dH. zeigen oder man muß 2,7 ccm minus 0,1 ccm für die Schaumbildung = 2,6 ccm Seifenlösung verbraucht haben.
- 83 *Seignettesalzlösung zur Ammoniakbestimmung*. 50 g Seignettesalz werden in 100 ccm Wasser gelöst und mit 5 ccm NESSLERSchem Reagens versetzt. Von etwa gebildetem Niederschlag ist abzgießen und die Lösung im Dunkeln aufzubewahren.
- 84 *Seignettesalzlösung, 33%ig, zur Kohlensäurebestimmung*. 33 g Seignettesalz (Kaliumnatriumtartrat) werden in Wasser zu 100 ccm aufgelöst. Die Lösung muß gegen Phenolphthalein neutral reagieren (eventuell neutralisieren).
- 85 *Silberstammllösung*, 1 ccm = 0,1 mg Ag. 0,1575 g Silbernitrat werden mit 2 ccm 25%iger Salpetersäure in destilliertem Wasser zu 1 Liter gelöst.
- 85a *Silberstandardlösung*, 1 ccm = 0,01 mg = 10 γ Ag. 100 ccm der Silberstammllösung werden mit destilliertem Wasser zu 1 Liter verdünnt¹.
- 86 *Sodanatronlauge*. 100 g krystallisiertes Natriumcarbonat und 50 g Natriumhydroxyd werden in 300 ccm destilliertem Wasser in der Hitze unter Ersatz des verdampften Wassers gelöst.
- 87 *Stannochloridlösung*. 1 g Stannochlorid ($\text{SnCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$) wird in 10 ccm 25%iger Salzsäure und 40 ccm destilliertem Wasser gelöst, 1 Stückchen Zink der Lösung zugegeben und mit flüssigem Paraffin, das die Oxydation verhindert, überschichtet. Mit Hilfe einer Pipette wird das Reagens entnommen.
- 88 *Sulfanilsäurelösung, diazotiert*. 1,91 g Sulfanilsäure werden in destilliertem Wasser zu 200 ccm und 0,85 g Natriumnitrit in destilliertem Wasser zu 250 ccm gelöst. Außer-

¹ Die jeweils benötigte Menge ist mit Ammoniak zu neutralisieren.

R. Nr.

dem wird Schwefelsäure mit Wasser im Verhältnis 1+3 verdünnt. 5 Tle. Sulfanilsäurelösung werden mit 1 Tl. verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit 5 Tln. Natriumnitritlösung unter Eiskühlung diazotiert.

- 89 *Titanlösung.* 1 g Titandioxyd (TiO_2) wird mit 20 g Kaliumpyrosulfat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$) geschmolzen. Nach dem Erkalten wird die Schmelze in 20 ccm kalter Schwefelsäure (1+3) gelöst und mit destilliertem Wasser auf 100 ccm aufgefüllt.
- 90 *o-Tolidinlösung.* 900 ccm destilliertes Wasser werden zum Sieden gebracht, 100 ccm konzentrierte Salzsäure ($D = 1,19$) und dann 1 g o-Tolidin (Schmelzpunkt 129°C) hinzugegeben. Nach kurzem Aufkochen und Abkühlen wird die Lösung auf 1 Liter aufgefüllt.
- 91 *Uranylmagnesiumacetatlösung zur Natriumbestimmung.* Das Fällungsreagens wird hergestellt durch Mischen gleicher Teile folgender Lösungen: a) 100 g Uranylacetat werden in 900 ccm destilliertem Wasser unter Zusatz von 60 g Eisessig gelöst. Die Lösung wird zu 1 Liter aufgefüllt. b) 333 g wasserfreies Magnesiumacetat werden unter Zusatz von 60 g Eisessig in gleicher Weise wie Lösung a zu 1 Liter gelöst.
- 92 *Wasserstoffsperoxydstammmlösung mit 3% H_2O_2 .* Vor Gebrauch ist der Gehalt durch Titration mit $\frac{1}{10}$ N.-Kaliumpermanganatlösung zu bestimmen und dann zur Bereitung der Standardlösung im Verhältnis 1:100 zu verdünnen.
- 93 *Weinsteinlösung.* Eine Mischung von 100 ccm destilliertem Wasser und 50 ccm 96 % igem Alkohol wird mit 1 g Weinsteinpulver versetzt. Bei Bedarf gießt man vom Bodensatz klar ab und filtriert.
- 94 *Zinkstammmlösung,* 1 ccm = 0,1 mg Zn. 0,100 g reinstes Zink wird in etwas überschüssiger verdünnter Salzsäure gelöst und mit destilliertem Wasser zu 1 Liter aufgefüllt.
- 94a *Zinkstandardlösung,* 1 ccm = 0,005 mg Zn. Bei Bedarf werden 5 ccm der Zinkstammmlösung mit destilliertem Wasser zu 100 ccm verdünnt.

IV. Einheitsverfahren.

Auf keinem Gebiet der Lebensmittelchemie ist wohl eine größere Verschiedenheit der Untersuchungsverfahren zutage getreten als bei der Untersuchung des Wassers. Dies beruht vor allem darauf, daß das Wasser ganz verschiedenen Zwecken dient und infolgedessen von den verschiedenartigsten Untersuchungsstellen analysiert wird. Von vielen derartigen Stellen sind Untersuchungsvorschriften herausgegeben worden, die, da sie nur für den Einzelfall zugeschnitten sind, oft anderweitige Nachteile besitzen und keine Genauigkeit im Rahmen einer Vollanalyse gewährleisten. Trotzdem haben sie zur Sammlung von Erfahrungsmaterial geführt. Es wird daher in vielen Fällen schwer möglich sein, ohne weiteres eine Abänderung der betreffenden Untersuchungsmethodik durchzuführen.

Aber auch bei der gleichen Verwendung des Wassers sind nicht immer die erzielten Untersuchungsergebnisse miteinander zu vergleichen, in Beziehung zu bringen oder zu einer Gesamtbeurteilung zu verwerten. So kommt es nach HAUPT¹ oft vor, daß dasselbe Wasser an verschiedenen Stellen, nach verschiedenen Methoden und oft von ganz verschiedenen Gesichtspunkten aus, untersucht wird, so daß der Beurteiler nicht selten erst nach umständlicher Umrechnung ein richtiges Bild oder überhaupt keines aus den analytischen Werten gewinnen kann.

Um diese Mißstände zu beheben, sind z. B. von der American Public Health Association Standardmethoden herausgegeben worden, die auf knappem Raum, die in der amerikanischen Praxis erprobten Verfahren für die Untersuchung von Wasser und Abwasser bringen. Diese Vorschriften sind bereits in der 7. Auflage erschienen. Bald nach dem Herauskommen einer Neuauflage erfolgen in der Fachliteratur Abänderungsvorschläge und Neuanregungen, die dann schließlich wieder zu einer Umänderung des Buches führen. Auf diese Weise können sich die

¹ HAUPT: Vom Wasser 1928, 2, 11.

Vorschriften aber auf einen großen Kreis von Analytikern stützen, deren Erfahrungen sich in ihnen wieder spiegeln. Bei jedem Kapitel wird auf die vorwiegend amerikanische Literatur verwiesen.

In Deutschland ist bereits in den „Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- und Genußmittel“ auch ein Abschnitt Trinkwasser in Bearbeitung von KÖNIG, HINTZ, JANKE und OHLMÜLLER (1899) aufgenommen worden.

Die Arbeitsgruppe für Wasserchemie des Vereins Deutscher Chemiker regte dann an, einen Weg zur Schaffung einheitlicher Untersuchungsmethoden für Trink-, Brauch- und Abwässer aller Art, sowie für Fluß- und sonstige Oberflächenwässer zu suchen, und berief hierzu am 7. 2. 28 nach Kassel, die auf diesem Gebiet tätigen Chemiker und Hygieniker. Nach HAUPT¹ ist — im Gegensatz zu den amerikanischen Methoden — erforderlich eine Sammlung wasseranalytischer Verfahren zu schaffen, die den Analytikern zunächst sagt, worauf und warum in einem praktischen Falle zu prüfen und dann, wie zu prüfen ist, und die geeignet ist, dem Chemiker mehr als ein bloßes „Kochbuch“ zu sein und unbeschadet genauer Angaben über die Ausführungsweise der einzelnen Verfahren doch eigenem Denken des Chemikers und dessen Findigkeit Raum läßt.

Es wurde ein Arbeitsausschuß unter dem Vorsitz von THIESING (später TILLMANS) mit Obmännern für die einzelnen Gebiete (Trinkwasser: OLSZEWSKI, Brauchwasser: SPLITTGERBER, Abwasser: NOLTE und Mineralwasser: FRESSENIUS) gewählt. Auf dem Trinkwassergebiet wurden dann 1929 und 1930 die Vorschläge von 58 in- und ausländischen Chemikern in zwei vervielfältigten Grünbüchern niedergelegt. Aus ihnen stellte der Schriftführer der Arbeitsgruppe 1931/32 zunächst zwei mit Abbildungen überlastete gedruckte Blattfolgen (vgl. Fußnote 1, S. 25) zusammen. Auf dem Abwassergebiet erschien ein vervielfältigter Entwurf (vgl. Fußnote 2, S. 9 und Fußnote 7, S. 27 usw.) unter Mitarbeit von 37 Fachmännern im Mai 1934.

Inzwischen hatten die Flußwasseruntersuchungsämter die bei ihnen Verwendung findenden Untersuchungsmethoden² (vgl. z. B. Fußnote 1, S. 121) zusammengestellt. Die bei der Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene in Berlin-Dahlem zur Untersuchung der Abwässer und der Vorfluter sowie des Schlammes benutzten physikalischen und chemischen Untersuchungsverfahren sind von HORN, JORDAN, MEINCK und SANDER in einen Bericht vereinigt worden³.

In den Jahren 1931/1932 erschienen außerdem zum Teil in neuer Auflage verschiedene Bücher, die sich mit der Wasseruntersuchung befassen. Es sind nach der Reihenfolge des Erscheinens zu nennen: KLUT⁴, OHLMÜLLER-SPITTA-OLSZEWSKI⁵, SPLITTGERBER-NOLTE⁶ und TILLMANS⁷.

Aus ihnen war ersichtlich, daß allgemeine Ausführungen, Berechnungen usw. doch den Lehr- und Handbüchern vorbehalten bleiben müssen und daß es als zweckmäßig anzusehen ist, die „Einheitsverfahren“ nur als analytische Vor-

¹ HAUPT: Vom Wasser 1928, 2, 14. ² Wasser u. Abwasser 1931, 29, 182.

³ HORN, JORDAN, MEINCK u. SANDER: Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1932, 8, 1; 1934, 10, 127.

⁴ KLUT: Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle. Berlin: Julius Springer 1931 und 1938.

⁵ OHLMÜLLER-SPITTA-OLSZEWSKI: Untersuchung und Beurteilung des Wassers und Abwassers. Berlin: Julius Springer 1931.

⁶ SPLITTGERBER-NOLTE: Untersuchung des Wassers. Sonderdruck aus ABDERHALDENS Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. IV, Teil 15. Berlin: Urban & Schwarzenberg 1931.

⁷ TILLMANS: Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser. Halle: Wilhelm Knapp 1932.

schläge meist ohne Literaturangaben und weitere Hinweise zu bringen. STOOFF und HAASE haben es 1934 übernommen, derartige Vorschläge der Wasseruntersuchung im Auftrage der Arbeitsgruppe für Wasserchemie als loses Blattbuch herauszubringen. Über Zwecke und Ziele dieser Blattsammlung, für die der Titel „Einheitsverfahren“ aus Zweckmäßigkeitsgründen beibehalten wurde, macht STOOFF¹ nähere Ausführungen. Er gibt unter anderem an, daß diese Blattsammlung auf Vollständigkeit und innere Abgeschlossenheit keinen Anspruch erhebt, daß aber infolge des losen Blattsystems leicht Ergänzungen und Austauschungen vorgenommen werden können. Zum Nachschlagen werden einige Bücher — besonders die oben angeführten — empfohlen.

Erstmalig wurde in vorliegendem Handbuch, soweit es zweckmäßig erschien, bewußt die sowohl von STOOFF und HAASE als auch die übrigen oben angegebenen einer Vereinheitlichung der Untersuchungsmethodik dienenden Vorschläge in kritischer Form mit verwertet. Die in dem gemeinsamen Bericht von HORN, JORDAN, MEINCK und SANDER zusammengestellten Arbeiten haben unter der Namensnennung des jeweiligen Verfassers Erwähnung gefunden. Der erste Teil² der Vorschläge von STOOFF und HAASE wurde bei den verschiedenen Kapiteln unter der Bezeichnung „Einheitsverfahren“ berücksichtigt. Der abschließende zweite Teil³ soll nachstehend ergänzend behandelt werden.

Die Besprechung erfolgt nach der Reihenfolge des vorliegenden Handbuches, auf das auch die Seitenangaben hinweisen. E.V. bedeutet „Einheitsverfahren“.

Spez. Gewicht (vgl. S. 22). Die E.V. lassen das Spez. Gewicht als Dichte bei 15°, bezogen auf Wasser von 4°, angeben. Im Deutschen Arzneibuch, Ausgabe VI 1926, ist aber bereits die jetzt allgemein übliche Angabe der Dichte bei 20°, auf Wasser von 4° bezogen, vorgeschrieben worden.

Elektrolytisches Leitvermögen (vgl. S. 31). Die E.V. lassen nicht, wie üblich, die spezifische Leitfähigkeit angeben, sondern die spezifische Leitfähigkeit $\times 10^6$, unter Streichung der Dezimalstellen. Es empfiehlt sich jedoch, zu den so gewonnenen Zahlen als Erklärung beizusetzen: spezifische Leitfähigkeit $\times 10^6$. Während im Handbuch für die Festlegung des ungefähren Gehaltes an Elektrolyten die Angabe von THIEL⁴, spezifische Leitfähigkeit $\times 10^6 \times 0,55$ übernommen worden ist, schlagen die E.V. die Berechnung: spezifische Leitfähigkeit $\times 10^6 \times 0,75$ (ohne Quellenangabe) vor.

Lichtbrechung und Interferometerwert (vgl. S. 32). Die beiden Kapitel der E.V. sind zweckmäßig zusammenzuziehen. Die refraktometrische Messung stützt sich nach LÖWE⁵ auf den dem Verfertiger des Refraktometers bekannten Brechungsindex eines Glasprismas, während man sich bei dem Interferometer mit der Ermittlung des Unterschiedes der Lichtbrechung der Probe und der einer Vergleichslösung oder eines Vergleichsglases begnügt. Mit dem Refraktometer wird man konzentriertere Lösungen⁶ (Solquellen) bestimmen; schon bei Mineralwässern zieht bereits GRÜNHUT⁷ das Interferometer vor. Für die Wasseruntersuchung kommt daher zur Bestimmung der Lichtbrechung vor allem das Interferometer in Frage. Die E.V. empfehlen die Angabe in Trommelteilen, bezogen auf eine Schichtdicke von 1 cm, während nach S. 34 die Angabe in Trommelteilen für eine 8 cm dicke Schicht (unter Voraussetzung, daß die Anzahl der Trommelteile $\times 1,1$ ungefähr = mg/Liter NaCl ist) erfolgt. Diese Angabe ist meines Erachtens auch zweckmäßiger.

Kolloide (vgl. S. 34). Die Ausführungen der E.V. decken sich im großen und ganzen mit denen des Handbuches. Die E.V. lassen jedoch nach der Fällung mit einem Elektro-

¹ STOOFF: Über Einheitsverfahren der physikalischen und chemischen Wasseruntersuchung. Vom Wasser 1934, 8, Teil 1, 3.

² Einheitsverfahren der Wasseruntersuchung. Berlin: Verlag Chemie 1936.

³ Erschienen Ende Februar 1940.

⁴ THIEL: Verwertung der Meßergebnisse der elektrolytischen Leitfähigkeit. Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II/1, S. 259. Berlin: Julius Springer 1933.

⁵ LÖWE: Optische Messungen, in BERL-LUNGES Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., S. 823. Berlin: Julius Springer 1931.

⁶ Vgl. B. WAGNER: Tabellen zur Ermittlung des Prozentgehaltes wäßriger Lösungen. Sonderhausen: Selbstverlag 1907, jetzt Carl Zeiß, Jena.

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

lyten (vgl. S. 35) den Niederschlag von der überstehenden Flüssigkeit dekantieren und nach Auflösung des Flockungsmittels durch Säuren die Kolloide wie Schwebestoffe filtrieren und gewichtsmäßig bestimmen (vgl. S. 26). Die Angabe erfolgt in auf ganze Milligramm/Liter abgerundeten Zahlen.

Organische Säuren (vgl. S. 45). Die Ausführungen im E.V. decken sich mit denen im Handbuch; statt 50 ccm werden nach den E.V. zweckmäßig 100 ccm angewendet. Bei der Bestimmung der gesamten freien Säure wird nicht nur Phenolphthalein, sondern 1 ccm Phenolphthaleinlösung (R. Nr. 74) und 0,1 ccm 0,1%iger Methylorangefärbung zugegeben. Falls Methylorange durch Rotfärbung Mineralsäure anzeigt, wird zunächst bis zum Umschlag nach Gelb und dann bis zur bleibenden Rötung mit $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge titriert. Bezüglich der Angabe in Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ N.-Lauge je Liter wird auf das auf S. 45 Gesagte verwiesen und die Angabe in Milliliter/Liter empfohlen.

Die Differenz zwischen d und c (S. 46) gibt den Gehalt an nicht flüchtiger organischer Säure (mit 90 multipliziert in Milligramm/Liter Milchsäure). Auch der Wert c (flüchtige organische Säure) kann unter Multiplikation mit 88 in Milligramm/Liter Buttersäure ausgedrückt werden. Es werden auf Milligramm/Liter abgerundete Zahlen angegeben. Beispiel: Organische Säuren (nicht flüchtig, berechnet als Milchsäure): 42 mg/Liter. Organische Säuren (mit Wasserdampf flüchtig, berechnet als Buttersäure): 14 mg/Liter.

Proteïdammoniak und Albuminoidammoniak (vgl. S. 63 und 64). Bei den E.V. ist ein Druckfehler richtig zu stellen; es muß am Schluß der Vorschrift nicht Ammoniumsulfatlösung, sondern Ammoniumvergleichslösung heißen. Die Angabe der Ergebnisse soll unter 2 mg/Liter in auf Zehntel Milligramm/Liter, über 2 mg/Liter in auf Milligramm/Liter abgerundeten Zahlen angegeben werden. Bei dem Albuminoidammoniak erfolgt die Angabe durchweg in auf Milligramm/Liter abgerundeten Zahlen.

Sauerstoffzehrung und biochemischer Sauerstoffbedarf (vgl. S. 74). Die Bestimmung der Sauerstoffzehrung erfolgt nach den E.V. grundsätzlich nach 48 Stunden. Es empfiehlt sich jedoch, das auf S. 75 Gesagte zu beachten.

Die Berechnungsformel für den biochemischen Sauerstoffbedarf ist nur unter den auf S. 77 angegebenen Verhältnissen genügend genau.

Freies Chlor und unterchlorige Säure (vgl. S. 83). Der in den E.V. angegebene Nachweis von freiem Chlor, unterchloriger Säure und Salzen der unterchlorigen Säure mit Quecksilber läßt sich bei den meist im behandelten Trinkwasser noch vorhandenen sehr geringen Chlormengen kaum durchführen. Der auf S. 84 angegebene Chlornachweis von HAASE und GAD aus dem Jahre 1936 ist jetzt umgeändert worden.

Man versetzt 100 ccm des zu untersuchenden Wassers nicht mehr mit 0,4 ccm phosphorsaurem Reagens, sondern zunächst mit 1 ccm 5%iger Natriumpyrophosphatlösung (4 Wochen haltbar) und nach Umschütteln und 1 Minute langem Stehen mit 0,4 ccm salzsaurem Chlorreagens (1 g farbloses Dimethyl-p-phenylendiaminchlorhydrat werden in 50 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst und auf 250 ccm aufgefüllt). Nach nochmaligem Umschütteln und 1 Minute langem Stehen wird mit einer gleich behandelten, mit Methylrotlösung¹ bis zur Farbgleichheit versetzten gleich großen Menge Wassers verglichen. Bei Angabe der Ergebnisse auf S. 85 ist nach den E.V. nachzutragen, daß bei Mengen unter 0,3 mg/Liter freies Chlor auf Hundertstel Milligramm/Liter abgerundete Zahlen anzugeben sind.

Jodid (vgl. S. 91), das etwas sehr umständliche Verfahren nach von FELLENBACH, ist durch das Verfahren von WINKLER (vgl. S. 92) ersetzt worden. Zweckmäßig geht man stets vom Alkoholauszug aus.

Fluorid (vgl. S. 92). Die Vorschrift der E.V. deckt sich mit der im Handbuch angegebenen, doch ist anschließend auf S. 93 auf eine Störung durch Aluminiumverbindungen Rücksicht genommen worden.

Sulfid (vgl. S. 94). Die erste Vorschrift, die in Abwesenheit von in Salzsäure unlöslichen Sulfiden ausgeführt werden soll, deckt sich grundsätzlich mit der auf S. 96 angegebenen Bestimmung des Gesamtschwefelwasserstoffgehaltes. Eine Erhitzung findet aber nicht statt. Es ist aber empfehlenswert, wie die E.V. angeben, das ausgeschiedene Cadmiumsulfid nach mehr als 10stündigem Stehen, über Asbest abzufiltrieren, kurz auszuwaschen und den Asbest in 50 ccm oder mehr $\frac{1}{100}$ N.-Jodlösung einzutragen, mit 20 ccm Phosphorsäure anzusäuern, und dann, wie auf S. 96 angegeben, zu titrieren. In Anwesenheit von in Salzsäure unlöslichen Sulfiden versetzt man nach den E.V. den bei der ersten Bestimmung verbleibenden Kolbeninhalt mit 10 ccm Salpetersäure (D 1,4) und nach 10 Minuten mit 50 ccm Bromwasser. Nach Wegkochen des überschüssigen Broms fällt man im Filtrat das gebildete Sulfat als Bariumsulfat (vgl. S. 101). Es werden auf ganze Milligramm/Liter

¹ 0,115 g Methylrot werden in 5 ccm N.-Natronlauge und 95 ccm destilliertem Wasser gelöst. Die erhaltene haltbare Stammlösung wird im Verhältnis 1:100 verdünnt. Bei Anwendung von 100 ccm Untersuchungswasser entspricht 1 ccm der verdünnten Methylrotlösung 0,1 mg/Liter freiem Chlor.

abgerundete Zahlen nach Umrechnung auf Schwefelwasserstoff (vgl. S. 102) angegeben. Beispiel: Sulfid (H_2S) 8 mg/Liter.

Zersetzlichkeit und Haltbarkeit (vgl. S. 97). Unter Zersetzlichkeit verstehen die E.V. die Fäulnisfähigkeitsprobe durch Feststellung des gebildeten Schwefelwasserstoffes und unter Haltbarkeit die Methylenblauprobe.

Arsenverbindungen (vgl. S. 111). Die E.V. geben für größere Arsenat- und Arsenitmengen eine maßanalytische Bestimmung an, in der sie den nach BEEK und MERRES S. 112 entwickelten Arsenwasserstoff in 20 ccm 5%iger Quecksilberlösung auffangen. Nach Aufkochen bestimmt man im abgekühlten Filtrat die arsenige Säure nach Zugabe von 5 g Natriumbicarbonat, 1 g Kaliumjodid und Stärke. 1 ccm $1/100$ N.-Jodlösung entspricht 0,49 mg/Liter As_2O_3 oder 0,91 mg/Liter AsO_4 .

Kalium (vgl. S. 115 und 117). Die E.V. bestimmen das Kalium nach der alten Kaliumperchloratmethode.

Natrium (vgl. S. 115 und 118). Die E.V. berechnen den Natriumgehalt aus der Summe der nach Beseitigung der Schwermetalle, Erdalkalien und des Sulfates isolierten Chloride der Alkalien minus Kaliumchlorid.

Aluminium (vgl. S. 130). Die E.V. geben nur als colorimetrische Bestimmung das Verfahren mit Hämatoxylin S. 131 an. Für die gewichtsanalytische Bestimmung wird erst das Eisen mit Natronlauge und dann das Aluminium mit Ammoniak gefällt.

Spektrographische Untersuchung. In den E.V. werden nur kurz die Emissionsspektalanalyse (vgl. S. 133) und die Absorptionsspektalanalyse (vgl. S. 156) erwähnt.

Zink (vgl. S. 140). Die E.V. stellen nur die Trübung fest, die mit Natriumsulfid entsteht. Es werden auf Zehntel Milligramm/Liter abgerundete Zahlen angegeben.

Chrom und Chromat (vgl. S. 143). Zunächst wird die Färbung der Soda-Salpeterschmelze des Abdampfrückstandes beobachtet und dann in ihr das Chrom jodometrisch bestimmt.

Kupfer. Die E.V. geben das Verfahren nach WINKLER, vgl. S. 150, an, dagegen bei der Bestimmung des Silbers für das eventuell vorhandene Kupfer, das Verfahren mit Pyridin und Rhodan S. 149.

Silber (vgl. S. 151). Die Bestimmung erfolgt mit Natriumsulfid. Siehe Verfahren nach WINKLER S. 150.

Phenole (vgl. S. 157). Die E.V. lassen 1 Liter des zu untersuchenden Wassers mit Natronlauge stark alkalisch machen und auf 250 ccm einengen. Nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure wird bis auf einen Rest von ungefähr 50 ccm abdestilliert; nach dem Abkühlen setzt man nochmals 250 ccm Wasser hinzu und destilliert wieder bis auf ungefähr 50 ccm ab.

Im Destillationsrückstand werden die nicht flüchtigen Phenole wie auf S. 160 ausgeführt, bestimmt und in Milligramm/Liter angegeben.

Die vereinigten Destillate säuert man mit Phosphorsäure an, gibt entsprechend der auf S. 160 angeführten Vorschrift 5 g Kupfersulfat hinzu und destilliert in einem Meßkolben, der mit 10 ccm kalt gesättigter Sodalösung beschickt wurde, bis auf etwa 75 ccm ab und füllt auf.

Beträgt die Phenolmenge über 2 mg/Liter, so wendet man die Bromierung an (vgl. S. 160 und 161). Man gibt zu dem Destillat oder zu einem aliquoten Teil je nach dem Phenolgehalt $1/10$ * oder $1/100$ N.-Bromat-Bromidlösung und säuert mit Salzsäure an. Der Zusatz der Bromatlösung ist so zu bemessen, daß nach 10 Minuten eine schwache Gelbfärbung eintritt. Nach dreistündigem Stehen in verschlossener, öfter umgeschüttelten Flasche wird 1 g Kaliumjodid zugesetzt und nach 10 Minuten mit Stärke und Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert. 1 ccm $1/10$ N.-Bromatlösung = 1,8 mg Phenole (Kresol siehe S. 161).

Bei Phenolmengen unter 2 mg/Liter wird das Verfahren nach FOLIN-DENIS (vgl. S. 161) ausgeführt. An Stelle dieses Verfahrens kann auch meines Erachtens sehr gut das Verfahren nach HINDEN S. 161 benutzt werden. Als Phenolvergleichslösung wird nach den E.V. eine Lösung von 6 g reinem Phenol und 4 g reinem Kresol in 1 Liter genommen, die in brauner Flasche aufbewahrt einige Wochen haltbar ist. 1 ccm = 10 mg Phenole.

Für die Angabe der Ergebnisse des titrimetrischen und colorimetrischen Verfahrens gilt das auf S. 164 Gesagte unter Berücksichtigung der angewendeten Menge Destillats und der Wasserprobe.

Auf die in den E.V. aufgenommenen Bestimmungen der Kohlenwasserstoffe, des Pyridins, der Pikrate, der Titansäure sowie des Bariums und des Strontiums, die nur in Sonderfällen vorkommen, wird auf die Originalausführungen verwiesen.

Die Bestimmungen der Radioaktivität, der Gefrierpunktniedrigung, des Bromids, des Lithiums, der Borsäure sowie des oben bereits angeführten Bariums und Strontiums kommen in der Hauptsache für die Untersuchung der Mineralwässer in Betracht.

* Zur Herstellung der $1/10$ N.-Bromat-Bromidlösung werden 2,7837 g bei 100° getrocknetes Kaliumbromat und 20 g Kaliumbromid zu 1 Liter gelöst.

Bakteriologische Untersuchung des Trinkwassers.

Von

Geheimen Regierungsrat Professor **DR. MED. O. SPITTA**-Hildesheim.

Mit 20 Abbildungen.

Wissenschaftlicher Teil.

I. Einleitung.

Bestimmt bei der Analyse des Trinkwassers der Chemiker vorwiegend gelöste Stoffe, so hat der Wasserbakteriologe nur mit den feinsten suspendierten Teilchen des Wassers zu tun und zwar mit lebenden Teilchen, den Spaltpilzen. Aus diesem grundsätzlichen Unterschiede ergeben sich auch Verschiedenheiten hinsichtlich des Wesens und des Zieles der Arbeit. Etwa vorkommende Schwebestoffe des Wassers (Ton, Eisenflocken usw.) kann der Chemiker genauer differenzieren als es der Bakteriologe unmittelbar mit Hilfe des Mikroskopes bei den Mikroorganismen vermag, denn die Erscheinungsformen der Bakterien sind nicht abwechslungsreich genug, um mit ihrer Hilfe die einzelnen Arten auseinanderhalten zu können. Zunächst läßt das mikroskopische Bild also nur eine Einweisung in eine der wenigen Hauptgruppen der Bakterien zu. Die Folge ist also, daß — wenn man nicht den später zu beschreibenden Weg über die Kulturverfahren wählt — man vorhandene Bakterien im wesentlichen quantitativ werten wird.

Um die im Wasser vorhandenen Arten der Bakterien sich näher zu kümmern, hatte man erst Anlaß, als man erkannte, daß in dem bunten Gemisch vom gesundheitlichen Standpunkt aus harmloser Keime sich gelegentlich auch solche finden können, die, mit dem Wasser dem menschlichen Organismus einverleibt, Krankheiten erzeugen.

Die genauere Kenntnis von der Existenz der Bakterien ist bekanntlich ziemlich jungen Datums. Zwar hat ANTON VAN LEEUWENHOEK in Delft zweifellos bereits 1683 Bakterien unter dem von ihm selbst gefertigten Mikroskop gesehen, aber erst CHRISTIAN GOTTFRIED EHRENBURG hat 1838 versucht, diese Gebilde systematisch zu ordnen. Eine scharfe Scheidung zwischen Bakterien und anderen Mikroorganismen hat erst NAEGELI (1857) durchgeführt.

Einen starken Antrieb brachte dann der bakteriologischen Forschung außer den Untersuchungen PASTEURS (1822—1895) die Beschäftigung mit den Ursachen der Verbreitung der asiatischen Cholera durch das Wasser bzw. den Boden (PETTENKOFERS Bodentheorie 1885—1887, vgl. S. 202). Dieser Theorie stand entgegen die auf Grund der verbesserten bakteriologischen Technik sich entwickelnde, an den Namen ROBERT KOCH (1843—1910) sich knüpfende Theorie von der spezifischen Bedingtheit gewisser Infektionskrankheiten durch bestimmte Bakterienarten. Damit war ein scharfer Trennungsstrich gezogen zwischen der großen Masse der nicht krankheitserregenden, gewöhnlich als „Saprophyten“ bezeichneten Mikroorganismen und den

eigentlichen Krankheitserregern. Von diesen wurden für die Trinkwasserhygiene besonders bedeutungsvoll der 1883 von ROBERT KOCH bei Cholera-kranken, in Choleraleichen und in dem Wasser eines indischen Tanks, durch dessen Genuß nachweislich eine große Menge von Personen die Cholera bekommen hatte, gefundene und rein gezüchtete Cholera vibrio und der 1884 von GAFFKY rein gezüchtete Typhusbacillus (bereits 1880 von EBERTH beschrieben). Es genügte aber weder die Betrachtung der lebenden Bakterien unter dem Mikroskop, noch die Beobachtung der künstlich gefärbten Bakterien, um eine ausreichende wissenschaftliche Scheidung der einzelnen Bakterienarten herbeizuführen und es bedurfte erst der Kultivierung auf den von ROBERT KOCH¹ zuerst angegebenen durchsichtigen und zugleich festen künstlichen Nährböden, hergestellt durch Vermischen einer den Bakterien als Nahrung dienenden, aus Fleisch hergestellten Flüssigkeit („Bouillon“) mit Gelatine (später auch mit Agar-Agar), um in der Forschung weiter zu kommen. Diese Nährböden, die das Fundament zur Züchtung und Isolierung der Bakterien gebildet haben, sind noch heute die Grundlage bakteriologischer Arbeiten und auch die bakteriologische Wasseruntersuchung kann ohne sie, namentlich nicht ohne die „Nährgelatine“, auskommen.

Der Lebensmittelchemiker ist, wie FINCKE im 1. Bande dieses Handbuches (S. 21) ausdrücklich hervorgehoben hat, Wissenschaftler und deshalb wird man sich nicht darauf beschränken dürfen, in diesem Handbuch lediglich die Technik der bakteriologischen Wasseruntersuchung aufzuzeigen, sondern es wird notwendig sein, als Grundlagen für diese Untersuchungen, die Biologie der Bakterien und ihr Verhalten unter natürlichen und unter künstlich geschaffenen Verhältnissen kurz zu besprechen, denn nur so darf man hoffen, das Verständnis dafür zu wecken, daß die Spaltpilze eine äußerst empfindliche Gruppe von Organismen sind, die den allerverschiedensten Einflüssen unterliegen und darauf unter Umständen lebhaft reagieren. Nur wer diese Bedingungen kennt und beherrscht, darf erwarten, bei der bakteriologischen Wasseruntersuchung Ergebnisse zu erzielen, aus denen brauchbare Schlüsse gezogen werden können. Beim Vergleich dieser Ergebnisse mit den örtlichen Verhältnissen der Wassergewinnungsstelle — niemals ohne Kenntnis dieser² — wird die Beurteilung dann den tatsächlich bestehenden Verhältnissen nahe kommen.

II. Ökologie (Standortslehre) der Wasserbakterien.

Zur Beurteilung des Keimgehaltes von Wässern ist es notwendig, sich über das Vorkommen der natürlichen Bakterienflora außerhalb des Wassers zu unterrichten. Die Ökologie der Bakterien hat bisher vorwiegend vom medizinischen und landwirtschaftlichen Standpunkt aus interessiert. Das große Arsenal, aus dem eine ständige Ergänzung der Bakterienmengen erfolgen kann, ist natürlich der Boden. Für die Wasserhygiene ist es zunächst besonders wichtig, sich über die vertikale Verbreitung der Bakterien im Boden zu orientieren. Im allgemeinen findet sich die Hauptmasse in den oberen Bodenschichten, nicht gerade immer unmittelbar an der Bodenoberfläche, wo Austrocknung und Belichtung bakterienzerstörend wirken können, sondern unmittelbar unter dieser Oberfläche. Bei dem relativ großen Wasserbedarf der Bakterien ist es nicht verwunderlich, daß die Durchfeuchtung des Bodens z. B. durch Regenfälle oder gelegentliche Überschwemmungen und der Grundwasserstand einen erheblichen Einfluß auf Zahl und Entwicklung der Bakterien haben. Bekanntlich hat die alte PETTENKOFERSche Bodentheorie

¹ R. KOCH: Mitt. kaiserl. Gesundh.-Amt 1881, 1, 22. ² Vgl. S. 216, 241 und 271.

(vgl. S. 201) für das Entstehen gewisser Infektionskrankheiten der Bodenfeuchtigkeit besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Da der Boden, soweit er feinkörnig und homogen ist, eine erhebliche Filterwirkung ausübt, muß der Bakteriengehalt des Bodens, soweit er aus bakterienhaltigen Flüssigkeiten (Regenwässern, Abwässern usw.) herrührt, nach der Tiefe zu abnehmen. Es ergibt sich hieraus die hygienisch wichtige Tatsache, daß gut filtrierender Boden wenige Meter unter der Bodenoberfläche arm an Bakterien, wenn nicht sogar praktisch bakterienfrei sein kann. Diese Eigenschaft teilt sich dann dem Grundwasser mit, das seine Poren erfüllt. (Neben dieser rein mechanisch die Keime abfangenden Wirkung spielt allerdings auch noch eine Reihe biologischer Einflüsse mit, welche das Zugrundegehen oder Fehlen von Bakterien in tieferen Bodenschichten verursachen.) CARL FRÄNKEL¹ fand beispielsweise bei der Untersuchung des Bodens in der Umgebung von Potsdam für 1 ccm Boden: an der Oberfläche 140000, in 1 m Tiefe 145000, in 2 m Tiefe 1000, in 3 m Tiefe 700, in 4 m Tiefe 150 und in 4½ m Tiefe 100 Keime (bzw. auf der Kulturplatte gewachsene Kolonien, vgl. S. 290). Vgl. hierzu auch die Monographie von G. KABRHEL². Die Bodenbakterien zeichnen sich vielfach durch die Erzeugung von Dauerformen (Sporen) aus, auch sind manche Bodenbakterien obligate Anaerobier. Es ist, wie gesagt, ohne weiteres verständlich, daß die Höhe des Bakteriengehaltes eines Bodens auch den Keimgehalt des mit ihm in Berührung tretenden Wassers beeinflussen wird. Diese Beziehungen sind besonders wichtig bei der Beurteilung des Bakteriengehaltes von Brunnenwässern, namentlich von solchen Wässern, die mit Hilfe von Kesselbrunnen gewonnen werden.

Eine weitere wichtige Quelle für die im Wasser vorhandenen Bakterien sind die Abfallstoffe der Menschen und der Tiere. Bekanntlich sind es namentlich die Exkremente, die ungeheuer große Mengen von Bakterien enthalten. Nach A. SCHMIDT und J. STRASSBURGER³ entwickeln sich bei der Aussaat auf Kulturplatten aus 1 mg Faeces bis zu mehreren Millionen Kolonien. Die Menge der Bakterien, die ein Erwachsener bei gemischter Kost pro Tag mit den Faeces ausscheidet, kann man auf etwa 100 Billionen veranschlagen. Selbstverständlich ist auch die Körperoberfläche des Menschen und der Tiere stets mit Bakterien behaftet und namentlich die Hände können davon eine große Menge beherbergen. Daher ist man längst dazu übergegangen, bei chirurgischen Operationen die unmittelbare Berührung der Hand, selbst im „desinfizierten“ Zustande, mit den Operationswunden durch Tragen von Gummihandschuhen zu vermeiden, denn eine völlige Desinfektion der Hände ist nicht möglich. Man erreicht (übrigens auch schon durch gründliches Waschen mit warmem Wasser und Seife) nur eine Keimverminderung.

Von täglich verwendeten Lebensmitteln braucht man als Beispiel nur die Milch als Bakterienträger zu erwähnen. Marktmilch des Handels im nichtpasteurisierten Zustand hat einen Keimgehalt bis zu mehreren Millionen im Kubikzentimeter. Demgegenüber ist der Bakteriengehalt der Luft verhältnismäßig gering. Er kann auf einige Tausend Keime im Kubikmeter (!) veranschlagt werden (in höheren Luftschichten und auf dem Meere ist der Keimgehalt noch erheblich geringer). Die sich aus der Luft absetzenden Mikroorganismen sind im übrigen nicht nur Bakterien, sondern vielfach, ja manchmal (z. B. im Laboratorium) überwiegend, Schimmelpilzsporen und Lufthefen.

¹ C. FRÄNKEL: Zeitschr. Hygiene 1887, 2, 521.

² G. KABRHEL: Theorie und Praxis der Trinkwasserbeurteilung. München: R. Oldenbourg 1900.

³ A. SCHMIDT u. J. STRASSBURGER: Die Faeces des Menschen, 4. Aufl. Berlin: August Hirschwald 1915.

Aus diesen kurzen Darlegungen erhellt, daß bei bakteriologischen Wasseruntersuchungen der unbeabsichtigten Infektion unserer Kulturplatten Tür und Tor geöffnet sind. Wie man sich hiergegen nach Möglichkeit schützen kann, wird im technischen Teil auseinandergesetzt werden.

III. Bemerkungen über Morphologie und Biologie der Bakterien.

1. Morphologisches.

Eine Bestimmung der Bakterienart ist, wie schon erwähnt, auf Grund ihres Erscheinungsbildes im Mikroskop nur selten möglich.

Für wasserhygienische Betrachtungen und Überlegungen ist die Größe der Bakterien ein wichtiges Moment. Hierzu ist zu sagen, daß die Maße sich nur um wenige tausendstel Millimeter bewegen und daß der Querdurchmesser der Bakterien gewöhnlich nicht über $1\ \mu$ ($1\ \mu = \frac{1}{1000}\ \text{mm}$) hinausgeht, meist noch darunter bleibt. Für die Sichtbarmachung dieser kleinsten Organismen kommen daher natürlich nur sehr starke Vergrößerungssysteme in Betracht, in der Regel nur die homogene Ölimmersion¹.

Da bei der vorgesehenen Tubuslänge (meist 160 mm) die Vergrößerung des Mikroskops das Produkt aus Objektiv- und Okularvergrößerung ist, so errechnet sie sich leicht. Der Wasserbakteriologe kommt im allgemeinen mit einem schwachen Trockensystem zur Betrachtung bzw. Zählung der auf den Kulturplatten gewachsenen Kolonien und einer homogenen Ölimmersion (von 2 mm Brennweite) zur unmittelbaren Untersuchung aus. Hierzu kommen dann noch zwei verschieden starke Okulare. Die Apochromate (hierzu gehören die wertvolleren Ölimmersionen) der Firma Carl Zeiß-Jena müssen mit Kompensationsokularen kombiniert werden, die Apochromate der Firma Ernst Leitz-Wetzlar mit den sog. periplanatischen Okularen. Hat man z. B. eine homogene Ölimmersion (Apochromat) der Firma Leitz mit einer Brennweite von 2 mm vor sich, so beträgt ihre Eigenvergrößerung 92. Wird diese Immersion mit einem periplanatischen Okular P.O. 4 kombiniert, so ergibt sich eine Vergrößerung von 368, mit einem Okular P.O. 10 eine Vergrößerung von 920. Dies ist eine gebräuchliche Kombination für die Bakterienbetrachtung. Für die Plattenbetrachtung reichen Vergrößerungen von 40—50 aus (z. B. durch Kombination eines Leitzschen achromatischen Objektivs 3 mit einem HUYGHENSSCHEN Okular 4 oder 10; alte Bezeichnung 0 und IV) (vgl. S. 231).

Die minimale Größe der Bakterien wird besonders deutlich, wenn man sich ihr Gewicht vergegenwärtigt. Ein Milligramm frischer (von einer Agarschräggkultur abgenommener) Bakterienmasse enthält etwa 100 Millionen bis zu 1 Milliarde Bakterienzellen. Eine sog. Normalplatinöse enthält etwa 2 mg Bakterienmasse. Es mögen hier auch noch die Größen der beiden für die Wasserbakteriologie besonders wichtigen pathogenen Keime, des Cholera-vibrio und des Typhusbacillus angegeben werden:

Cholera-vibrio: Länge $2\ \mu$, Breite $0,4\ \mu$.

Typhusbakterium: Länge $1\text{--}3,2\ \mu$, Breite $0,6\text{--}0,8\ \mu$.

Das spezifische Gewicht der Bakterien, das ebenfalls im Hinblick auf die Sedimentierfähigkeit unbeweglicher Keime von Interesse ist, wird von RUBNER² auf durchschnittlich 1,05 berechnet; von anderen wird 1,055 angegeben (LEONTJEV).

¹ Vgl. dieses Handbuch, Bd. II, 1, S. 469.

² M. RUBNER: Arch. Hygiene 1890, 11, 385.

Im ungefärbten (lebenden) Zustand läßt sich mit Hilfe des „hängenden Tropfens“¹ unter der Ölimmersion des Bakterienmikroskops feststellen, ob es sich um einen Mikroorganismus von Stäbchen-, Kugel-, Schrauben- oder von Spiralforn handelt (im gefärbten Präparat² sind die Formen oft etwas verändert), ob der Organismus verhältnismäßig klein oder groß ist, ob er Eigenbewegung besitzt und schließlich, ob er Dauerformen (Sporen) zeigt und wie diese gelagert sind. Sporen sind im ungefärbten Präparat unter Umständen schon als stärker lichtbrechende Stellen erkennbar, im gewöhnlichen, z. B. mit Fuchsin und Methylenblau gefärbten Präparat als ungefärbt gebliebene helle Lücken und nach Ausführung der Sporenfärbung³ als beispielsweise rote leuchtende Körperchen in einem blau gefärbten Bakterienleib. Auch sonst lassen sich spezielle Färbeverfahren zur Differenzierung von (namentlich pathogenen) Bakterien anwenden. Erwähnt sei hier besonders das Verhalten gegenüber der GRAMschen Färbung⁴ und die Feststellung der Säurefestigkeit⁵. Aber in der Regel reichen diese Erhebungen zu einer scharfen morphologischen Charakteristik noch nicht aus. Hier müssen die Kulturverfahren ergänzend hinzutreten, z. B. das Verhalten der Keime auf der Nährgelatine, zu den Zuckerarten u. dgl.

Was die Benennung der einzelnen Familien und Gattungen der Spaltpilze anlangt, so herrschte und herrscht auch heute noch auf diesem Gebiete manche Ungleichartigkeit. Wir folgen der von K. B. LEHMANN und R. O. NEUMANN⁶ angegebenen Einteilung und trennen die wichtigsten hier in Frage kommenden (nichtpathogenen) Mikroorganismen zunächst in die Familien der Coccaceen, Bacteriaceen, Spirillaceen und Chlamydobacteriaceen und unterscheiden in der ersten Familie die Gattung *Streptococcus*, *Sarcina* und *Micrococcus* voneinander, in der zweiten Familie die Gattung *Bacterium* und *Bacillus*, in der dritten Familie die Gattung *Vibrio*, *Spirillum* und *Spirochaete*. Es ist hier nicht der Ort, um auf Einzelheiten der Einteilungssysteme⁷ einzugehen, es möge aber folgendes hervorgehoben werden: Bei den Coccaceen sind die Zellen meist kugelförmig, Beweglichkeit und Sporenbildung sind selten vorhanden, die Gramfärbung fällt meist positiv aus. Die mit dem Namen „*Bacterium*“ belegte Gattung der Bacteriaceen bildet bei Kultivierung auf den üblichen Nährböden keine Sporen, wohl aber tut dies die als „*Bacillus*“ bezeichnete Gattung. Bei beiden gibt es bewegliche und unbewegliche Formen. Bei den Spirillaceen wird Sporenbildung in der Regel vermißt, dagegen besteht fast immer lebhaftere Beweglichkeit mit und ohne Geißeln. Die Chlamydobacteriaceen sind unbewegliche, von einer Gallertscheide umschlossene Formen. Zu dieser Familie rechnet man unter anderem die Eisenbakterien, den Abwasserpilz *Sphaerotilus natans* und meist auch die Schwefelbakterien (*Beggiatoa* und *Thiotrix*)⁸.



Abb. 1. Heubacillus mit Sporen. (Aus OHLMÜLLER und SPITTA: Untersuchung und Beurteilung des Wassers und des Abwassers, 5. Aufl. 1931.)

¹ Vgl. dieses Handbuch, Bd. II, 1, S. 524. ² Vgl. dieses Handbuch, Bd. II, 1, S. 525.
³ Vgl. dieses Handbuch, Bd. II, 1, S. 529. ⁴ Vgl. dieses Handbuch, Bd. II, 1, S. 528.
⁵ Vgl. dieses Handbuch, Bd. II, 1, S. 529.
⁶ K. B. LEHMANN u. R. O. NEUMANN: Atlas und Grundriß der Bakteriologie, 7. Aufl. 1927 und folgende. München: J. F. Lehmann.
⁷ Vgl. dieses Handbuch, Bd. II, 2, S. 1619f.
⁸ Vgl. hierzu den von R. KOLKOWITZ bearbeiteten Abschnitt in diesem Handbuch.

Die sonst im LEHMANN-NEUMANNschen System aufgeführten Gattungen spielen nur für die Bakteriologie der pathogenen Arten eine praktische Rolle. Sie sollen daher hier unberücksichtigt bleiben.

Wenn der Wasserbakteriologe bei der Keimzählung gewöhnlich auch auf eine Differenzierung der Arten verzichtet, so kommt doch eine Reihe von Saprophyten so häufig auf den Kulturplatten vor, daß die Bekanntschaft mit ihnen erwünscht erscheint, auch machen sich namentlich Dauerformen (Sporen) enthaltende „Bacillen“ oft unliebsam auf den Nährböden als Verunreinigungen (z. B. infolge ungenügender Sterilisierung der Nährböden) bemerkbar. Schließlich gelangen auch manche Formen (namentlich solche aus den Gattungen *Sarcina* und *Micrococcus*) aus der Luft als Verunreinigungen auf die Kulturplatten. Außerdem auch Hefe- und Schimmelpilze¹.

Von den häufiger bei Wasseruntersuchungen angetroffenen Spaltpilzen mögen einige Beispiele genannt sein²:

A. Familie Coccaceae.

Streptococcus faecalis (*Enterococcus*). Wird in England als Indicator für mit Abfallstoffen verunreinigtes Wasser angesehen. In Deutschland als Indicator kaum benutzt.

Sarcina lutea. Sehr häufige, aus der Luft stammende Verunreinigung der Kulturplatten. Die Kokken sind kubisch zu Paketen angeordnet. Die Kolonien sind rundlich, punktförmig, schwefelgelb. Die Gelatine wird langsam verflüssigt.

Micrococcus candicans. Einzeln oder in Haufen liegende Kokken. Kolonien nach einigen Tagen rund, saftig glänzend, von porzellanweißer Farbe, die Gelatine nicht verflüssigend.

B. Familie Bacteriaceae.

1. Gattung *Bacterium* (ohne Sporenbildung). *Bacterium vulgare* (auch *Proteus vulgaris* genannt). Schlanke, dünne, sehr lebhaft bewegliche Stäbchen, gegen die GRAMsche Färbung sich nicht ganz einheitlich verhaltend. Die Nährgelatine wird rasch verflüssigt.

Bacterium acidi lactici (HÜPPEScher Milchsäurebacillus). Unbewegliche, kurze, etwas ovale Stäbchen, meist zu zweien gelagert. Die Gelatine wird nicht verflüssigt. Trauben- und Milchzucker werden vergoren. GRAM-Färbung negativ. Das *Bacterium* gilt als identisch mit dem *Bacterium lactis aerogenes* (ESCHERICH).

Bacterium coli. Kurzstäbchen von mäßiger Beweglichkeit, nach GRAM nicht färbbar, die Gelatine nicht verflüssigend. Trauben- und Milchzucker werden vergoren. Näheres siehe unter: Technischer Teil V, S. 234.

Bacterium fluorescens. Schlanke, lebhaft bewegliche Stäbchen. Färbbar nach GRAM. Kolonien rundlich, die Gelatine schnell unter grüngelblicher Verfärbung verflüssigend. Umgebung der Kulturen zeigt Fluoreszenz. Im Wasser viel vorkommend. Vielleicht Antagonist von *Bacterium coli*. Ein ähnlicher, die Gelatine aber nicht verflüssigender Keim wird als *Bacterium putidum* oder *Bacterium fluorescens non liq.* beschrieben. Ebenfalls, aber seltener, im Wasser vorkommend.

Bacterium punctatum. Lebhaft bewegliches Kurzstäbchen. Nach GRAM nicht färbbar. Kolonien verflüssigen die Gelatine, sind rundlich, durchsichtig, punktiert. Vergärt Traubenzucker. Sehr häufig in Wasser (daher von KRUSE *Bac. aquatilis communis* genannt).

Bacterium phosphorescens (*Bacterium Pflügeri*). Unbewegliche, kurze, plumpe Stäbchen. Die Nährgelatine nicht verflüssigend. Kolonien senden im Dunkeln ein weiß-grünliches Licht aus. Kommt im Meerwasser vor.

Bacterium violaceum. Dünne, lebhaft bewegliche Stäbchen, nach GRAM färbbar. Kolonien verflüssigen langsam die Gelatine. Säuern (ohne Gasbildung) Traubenzuckerbouillon. Entwickeln in Kulturen Schwefelwasserstoff und Indol. Enthält ein violettes Pigment.

Bacterium prodigiosum. Bewegliche, sehr kurze, fast kokkenartige Stäbchen. Nach GRAM nicht färbbar. Kolonien verflüssigen die Gelatine tellerartig und zeigen

¹ Vgl. dieses Handbuch, Bd. II, S. 1625f.

² Das Schrifttum über die Morphologie usw. der Wasserbakterien stammt größtenteils aus älterer Zeit und ist meist wenig brauchbar. Zur Benutzung können empfohlen werden: A. v. KNAUT: Tabellen zur Bestimmung der Trinkwasserbakterien. Straßburg u. Leipzig, Josef Singer 1911 und die von A. REITZ im Handbuch der mikroskopischen Technik, Bd. 1, Teil 6, S. 55—81 (Stuttgart: Francksche Verlagsbuchhandlung 1930) gebrachte tabellarische Zusammenstellung.

rote Farbe. Der rote Farbstoff (Prodigiosin) entwickelt sich auf der Oberfläche (bei Luftzutritt!) von Agarplatten besser als auf der Gelatineplatte, aber meist nur bei Zimmertemperatur. Gute Farbstoffbildung auch auf gekochten Kartoffeln. Bisweilen im Wasser gefunden. Wird häufig zur Durchlässigkeitsprüfung von Boden und Sandfiltern benutzt (vgl. S. 233).

2. Gattung Bacillus (sporenbildend). *Bacillus vulgatus* (auch *Bacillus mesentericus* oder *Kartoffelbacillus* genannt). Schlanke bewegliche Stäbchen mit ovalen Sporen. Färbbar nach GRAM. Kolonien verflüssigen die Gelatine unter Bildung eines grauweißen Häutchens. Gewöhnlich im Boden vorkommend.

Bacillus subtilis (*Heubacillus*). Kurze kräftige Stäbchen mit abgerundeten Ecken. Ovale Sporen. Beweglich. Färbbar nach GRAM. Verflüssigt die Gelatine schnell schalenförmig. Vorkommen: im Boden und dadurch auch häufiger im Wasser.

Bacillus mycoides (*Wurzelbacillus*). Schwach bewegliche, große, an den Enden abgerundete Stäbchen mit ovalen Sporen. Färbbar nach GRAM. Kolonien verflüssigen die Gelatine schwach unter Bildung wurzelförmiger Verzweigungen. Fast ständig im Boden.

Bacillus Megatherium. Große, leicht gekrümmte, nicht abgerundete Stäbchen mit langsamer Eigenbewegung und mit dem einen Ende der Zelle nahestehenden Sporen. Kolonien verflüssigen die Gelatine. Im übrigen ähnlich wie *Bacillus subtilis*. Im Wasser selten.

C. Familie Spirillaceae (Schraubenbakterien).

1. Gattung Vibrio. Hierher gehört der Cholera vibrio und einige ihm nahestehende Wasservibrionen. Kurze, kommaartig gekrümmte Bakterienzellen, die früher unter verschiedenen Namen (*Vibrio aquatilis*, *Vibrio Berlinensis*, *Elbvibrio* usw.) beschrieben worden sind. Sie sind zum Teil, wenn auch schwierig, durch gewisse chemische Reaktionen (z. B. durch die Nitrosoindolreaktion) u. dgl., zu unterscheiden. Die Differentialdiagnose gegenüber dem Cholera vibrio erfolgt immer durch die serologische Prüfung und die Immunitätsreaktion, auf die hier nicht eingegangen zu werden braucht.

2. Gattung Spirillum. Spirillen kommen besonders häufig in Aufgüssen von organischem Material vor. Es wurden verschiedene Arten beschrieben, wie: *Spirillum undula*, *Spirillum volutans*, *Spirillum tenue* usw. Es handelt sich um lange, spiralig gekrümmte, aber starre Bakterienzellen mit meist polarer Begeißelung. Ihre Kultur ist gewöhnlich schwierig. Die Nährgelatine wird in Kulturen langsam verflüssigt. Das Temperaturoptimum für das Wachstum liegt zwischen 22 und 30° C.

3. Gattung Spirochaeta (Stellung im System noch umstritten). Spirochäten sind korkzieherartig gewundene, aber flexible Zellen. Man findet sie sowohl in natürlichen Gewässern, wie im Wasser von Trinkwasserleitungen („*Spirochaeta pseudoicterogenes*“)¹. Sie sind nur durch besondere Färbe- und Kulturverfahren nachweisbar.

2. Biologie der Bakterien.

a) Verhalten der Bakterien gegen mechanische und physikalische Einwirkungen.

α) Gegen Filter. Über diesen Punkt wird unter IV ausführlicher zu sprechen sein.

β) Verhalten gegen verschiedene Temperaturen. Für jede Bakterienart gibt es ein Temperaturoptimum für Wachstum und Fortpflanzung. Dieses Optimum wird man überall dort zu berücksichtigen haben, wo man mit Reinkulturen bekannter Bakterien arbeitet. Liegt, wie es bei der Untersuchung des Wassers die Regel zu sein pflegt, ein Bakteriengemisch vor, so erwachsen für die Wahl der richtigen Züchtungstemperatur naturgemäß Schwierigkeiten und man muß zu einem Kompromiß seine Zuflucht nehmen, d. h. eine mittlere Temperatur wählen (vgl. S. 230). Diese Wahl erscheint ferner schon deshalb notwendig, weil der ursprünglich allein für die Herstellung von Zählplatten benutzte Nährboden, die Nährgelatine, eine wesentlich über 22° liegende Temperatur nicht verträgt ohne weich oder gar flüssig zu werden. Man hat daher für die Aufbewahrung von Gelatinekulturplatten eine Temperatur von 20 bis 22° C, die etwa der eines gut beheizten oder sommerlich warmen Zimmers entspricht, als Norm gewählt. Benutzt man Nähragar als Nährboden, so ist

¹ K. V. VAGEDES: Kleine Mitteilungen Verein f. Wasser-, Boden- u. Lufthyg. 1934, 10, 335.

man natürlich an diese Grenze nicht gebunden und kann mit der Temperatur höher gehen.

Bekanntlich gibt es auch Bakterien, die bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen noch wachsen („psychrotolerante“ oder „psychrophile“ Bakterien) und als Gegenstück dazu die sog. „thermotoleranten“ (auch „thermophil“ genannten) Bakterien, die noch bis 70° zu gedeihen vermögen. Diese interessieren den Wasserbakteriologen weniger, wohl aber die psychrophilen, die sich noch bei dem Gefrierpunkt nahen, ja ihn unterschreitenden Temperaturen wenn auch langsam, vermehren können¹, denn es ist bisweilen notwendig, zur bakteriologischen Wasseruntersuchung entnommene Proben bis zur Untersuchung unter künstlicher Kühlung aufzubewahren (vgl. S. 226). Es ist daher notwendig, um die Vermehrung solcher Bakterien hintanzuhalten, auch bei Eiskühlung der Proben die Spanne zwischen Probeentnahme und bakteriologischer Untersuchung nicht zu weit auszudehnen (vgl. S. 225).

Da wir mit besonderer Vorsicht darauf achten müssen, bei der bakteriologischen Wasseruntersuchung nur mit sterilen Geräten, Nährböden und Gefäßen zu arbeiten, interessiert natürlich auch die Frage, welche Temperaturen angewendet werden müssen, um eine sichere Abtötung aller Keime einschließlich ihrer Dauerformen zu erzielen. Ganz allgemein läßt sich sagen, daß alle Spaltpilze, bei denen Sporenbildung nicht beobachtet wird, das sind nach der benutzten Nomenklatur alle mit „Bacterium“ bezeichneten Formen, verhältnismäßig leicht durch Hitze abzutöten sind, nicht aber die sporenhaltigen „Bacillen“. So werden die Sporen des *Bacillus subtilis* in Wasser von 100° erst in 3 Stunden vernichtet. Bisweilen liegen die Verhältnisse noch ungünstiger, auch scheinen verschiedene Stämme der gleichen Art verschiedene Widerstandsfähigkeit zu besitzen. Trockene Hitze hat einen geringeren abtötenden Einfluß als feuchte (heiße Wasser und Wasserdampf). Die Sporen mancher Bakterien werden durch trockene Hitze (Heißluftschrank) bei 150—160° erst nach 2 Stunden vernichtet, bei 175° in einer Stunde. Daher muß man zur sicheren Keimfreimachung leerer Gefäße usw. (Kultur-schalen, Kolben, Pipetten u. dgl.) bis zu diesen Temperaturgraden gehen (vgl. S. 227).

γ) **Verhalten gegen Austrocknung.** Der Wassergehalt der durch Kultur auf künstlichen Nährböden gewonnenen Bakterien ist von der Zusammensetzung des Nährbodens abhängig. Er kann etwa zwischen 75 und 85% betragen. Sinkt der Gehalt eines Nährbodens an Wasser erheblich unter 60%², z. B. auf 40% und weniger, so hört auch das Wachstum der Bakterien gewöhnlich auf³. Sporen sind gegen Austrocknung weit unempfindlicher. Eingehende Versuche über das Austrocknen von Keimen sind von M. FICKER⁴ angestellt worden. Als praktische Lehre geht aus diesen Tatsachen hervor, daß man, um vergleichbare Werte zu erhalten, stets mit Nährböden etwa gleichen Wassergehaltes arbeiten soll.

δ) **Verhalten gegen Belichtung.** Daß intensives Licht einen schädigenden oder mindestens verlangsamenden Einfluß auf das Bakterienwachstum ausübt, ist bekannt. Schon das diffuse Tageslicht wirkt in diesem Sinne. Sonnenlicht entfaltet unter Umständen sogar eine keimvernichtende Wirkung selbst auf Sporen. Am wirksamsten sind die blauen, violetten und besonders die ultravioletten Strahlen. Die Intensität der Belichtung und damit die Keimschädigung hängt von der Sonnenhöhe ab und ist daher in den einzelnen Jahreszeiten

¹ HOROWITZ-WLASSOWA u. GRINBERG: Zentralbl. Bakteriolog. II. Abt. 1933/34, 89, 54.

² Der übliche frische Nähragar enthält etwa 95% Wasser.

³ L. WOLF: Arch. Hygiene 1899, 34, 200.

⁴ M. FICKER: Zeitschr. Hygiene 1899, 29, 1.

verschieden. Somit ergibt sich ohne weiteres die Folgerung, daß man die angelegten Kulturschalen (vgl. S. 225) während der Wachstumsperiode der Kolonien sorgfältigst vor dem Zutritt von Tageslicht schützen soll.

ε) Verhalten gegen Luftdruck, elektrische Einflüsse usw. Einflüsse des luftelektrischen Zustandes, des Luftdruckes und ähnlicher Faktoren sind bisher nicht in einem Maße zutage getreten, daß ihre Berücksichtigung sich als notwendig erweist.

b) Verhalten der Bakterien gegen chemische Einwirkungen.

α) Einfluß von Gasen. 1. Sauerstoff. Wir unterscheiden bei den Mikroorganismen zwischen Sauerstoffatmung und intramolekularer Atmung (Spaltungsatmung). Da wir bisher in der Bakteriologie des Wassers in der Regel nur unter den Verhältnissen des freien Luftzutritts arbeiten, so interessieren zunächst nur solche Keime, die nur (z. B. *B. subtilis*) oder auch bei Luftzutritt wachsen, das sind die obligat und fakultativ aeroben Bakterien. Beim *B. coli* haben wir es mit einem fakultativ anaeroben Mikroorganismus zu tun. Hierzu gehört auch z. B. das *B. vulgare* (*Proteus*). Wie jede Mikrobe ein Temperaturoptimum für seine Entwicklung hat, so besitzen die aeroben Bakterien auch ein Optimum der Sauerstoffspannung für ihr Wachstum. Bei ungenügender Sauerstoffzufuhr kann die Spaltungsatmung ganz oder teilweise an ihre Stelle treten. Bei allen sauerstoffbedürftigen Bakterien ist der Sauerstoffverbrauch zugleich ein Maßstab für die Größe ihres Anwuchses (vgl. S. 233).

Manche Bakterien, z. B. Wasservibrionen, sind so sauerstoffhungrig, daß sie sich an der Oberfläche der Nährlösungen ansammeln. Diese Eigenschaft hat man dazu benutzt, sie von anderen minder sauerstoffbegierigen zu trennen (Beispiel: Anreicherungsverfahren beim Aufsuchen von Cholera-vibrionen im Wasser).

2. Kohlensäure. An und für sich wirkt die Kohlensäure auf manche Bakterien schädlich ein, z. B. auf Cholera-vibrionen. Andere vertragen Kohlensäure gut (z. B. *Typhusbacillen*). Für gewöhnlich kommt sie aber nicht in solchen Konzentrationen mit den Keimen in Berührung, daß besondere Einwirkungen zu erwarten sind. Höchstens bei kohlensäurereichen künstlichen Mineralwässern könnte sich ihr Einfluß geltend machen. Da aber die Erfahrung lehrt, daß auch in solchen Wässern der Keimgehalt häufig beträchtlich ist, wird man die antibakterielle Wirkung der Kohlensäure, selbst wenn sie unter Druck steht, nicht überschätzen dürfen.

3. Sonstige Gase. Abgesehen von den bei der künstlichen Entkeimung des Wassers angewandten gasförmigen Mitteln (vgl. S. 211), spielt höchstens noch der Schwefelwasserstoff eine gewisse Rolle, insofern als er auf manche aerobe Bakterien sich ungünstig auswirken kann.

β) Verhalten der Bakterien gegen die verschiedene Reaktion des Nährmediums. Die Reaktion des Nährbodens ist für das Wachstum der Bakterien sehr wichtig. Schon geringe Verschiebungen der p_{H} -Zahl können auf das Wachstum von erheblichem Einfluß sein. Auch in diesem Falle ist es ein für die Praxis erschwerendes Moment, daß nicht alle im Wasser vorkommenden Bakterien in ihren Lebensbedingungen auf das gleiche p_{H} -Optimum eingestellt sind. Die Mehrzahl bevorzugt zwar eine neutrale oder schwach alkalische Reaktion, einige aber gedeihen auch gut bei schwach saurer Einstellung des Nährmediums. Da bei der bakteriologischen Wasseruntersuchung meist ein Gemisch verschiedener Bakterien vorliegt, muß man auch hier wieder (wie bei der Temperatur) sich auf einen mittleren p_{H} -Wert einigen. Während der Chemiker schon seit langem

statt der „Reaktion“ die gewichtsmäßige Angabe der Menge der Wasserstoffionen, die in je 1 Liter der Flüssigkeit vorhanden sind, als Maß benutzt hat (Wasserstoffzahl), hat sich diese Betrachtungsweise in der Bakteriologie erst später und langsamer durchgesetzt und man bevorzugt auch heute noch zur Bestimmung der „Reaktion“ eines Nährbodens vorwiegend die subjektiven (Indicator-)Verfahren statt der objektiven (potentiometrischen und konduktometrischen)¹. Es erübrigt sich fast, daran zu erinnern, daß die neutrale Reaktion durch die p_H -Zahl 7 charakterisiert ist. Höhere Zahlen zeigen alkalische, niedrigere saure Reaktion an. Für die in der Wasserbakteriologie benutzten Nährböden hat man sich zum Teil auf eine p_H -Zahl von 7,2 geeinigt². Es entspricht dieser Wert ungefähr dem Umschlag des Lackmuspapiers von rot nach blau. Andere geben 7,4—7,5 an³. Über die Methodik, insbesondere die Indicatorenmethode mit Zuhilfenahme des WALPOLESCHEN Prinzips (Komparator)⁴, vgl. ferner E. GILDEMEISTER⁵, sowie die schon genannte Darstellung von HAASE.

Die auf den Kulturplatten häufig als Verunreinigung (meist aus der Luft stammend) anzutreffenden Schimmelpilze bevorzugen bzw. ertragen eine saure Reaktion. Auch das *B. coli* vermag bei leicht saurer Reaktion noch zu wachsen. Ein bekanntes Beispiel aus der Lehre von den pathogenen Mikroorganismen in bezug auf besondere Säureempfindlichkeit ist der *Vibrio* der *Cholera asiatica*.

γ) Verhalten der Bakterien gegen destilliertes Wasser und chemische Bestandteile, die aus den Kulturgefäßen stammen. Auch über diese Fragen hat M. FICKER (vgl. S. 208) in seiner bereits erwähnten sehr sorgfältigen Arbeit Aufschlüsse zu geben versucht. Es ist vielleicht gerade in einem für Chemiker bestimmten Werke besonders wichtig, darauf hinzuweisen, daß reines destilliertes Wasser für die Bakterienzellen kein gleichgültiger Stoff ist. FICKER spricht ihm eine hohe bactericide Wirkung zu und warnt davor, es zur Herstellung von Keimaufschwemmungen u. dgl. zu verwenden. Wenn demgegenüber die Tatsache nicht geleugnet werden kann, daß wir auch im destillierten Wasser gewöhnlich eine Flora (anspruchloser) Wasserbakterien finden, so erklärt sich das daraus, daß eben das meiste „destillierte“ Wasser chemisch nicht ganz rein ist, daß es aber vor allem, längere Zeit in Glasgefäßen erhitzt oder aufbewahrt, aus den Wandungen nicht besonders widerstandsfähiger Glassorten Bestandteile herauslöst, die bereits in diesem Zustand, gewissen Saprophyten die notwendigen Lebensbedingungen zu schaffen. Hierfür sprechen FICKERs Beobachtungen ziemlich eindeutig. Seine Befunde und auch diejenigen von G. HESSE⁶ lassen die Forderung berechtigt erscheinen, überall dort, wo es auf quantitatives bakteriologisches Arbeiten ankommt, nur beste Glassorten zu verwenden (Jenaer Glas), die auch bei längerem Sterilisieren Alkali nicht oder nur in geringsten Mengen an Wasser abgeben. Muß man eine Aufschwemmung von Keimen herstellen oder nach der sog. Verdünnungsmethode arbeiten (vgl. S. 232), so ist zu überlegen, welche Flüssigkeit anzuwenden ist. Nach dem Gesagten scheidet destilliertes Wasser für

¹ Eine Übersicht über die zur Bestimmung der Reaktion von Flüssigkeiten in Betracht kommenden Verfahren findet sich in einem Aufsatz von L. W. HAASE (Mitt. Ver. Wasser- usw. Hygiene 1927, 3, 281). Vgl. hierzu auch E. u. K. NEUMANN: Gas- u. Wasserfach 1935, S. 901.

² Auch in England wird auf diesen Wert eingestellt.

³ H. BEGER: Mitt. Ver. Wasser- usw. Hygiene 1927, 3, 167.

⁴ Vgl. dieses Handbuch, Bd. II, S. 165f.

⁵ E. GILDEMEISTER: Handbuch der pathogenen Mikroorganismen, 3. Aufl., Bd. 9, S. 933f., Kapitel „Nährböden“, 1929.

⁶ G. HESSE: Zeitschr. Hygiene 1904, 46, 1.

diesen Zweck aus. Es ist dann besser, sterilisiertes natürliches Wasser zu wählen. Vielfach benutzt man zu Verdünnungen, um die schädliche Wirkung des destillierten Wassers auszuschalten, physiologische Kochsalzlösung, hergestellt nach D.A.B. 6 aus 9 Teilen Natriumchlorid und 991 Teilen destilliertem Wasser, obgleich auch bei ihrer Verwendung osmotische Schädigungen der Bakterien nicht ausgeschlossen sind (solche wären nur ganz vermeidbar bei Benutzung der sog. „RINGER-Lösung“), sind doch erhebliche Bedenken gegen die Verwendung physiologischer Kochsalzlösung trotzdem nicht zu erheben.

Besonders schädlich kann aber das Wasser dann werden, wenn es sog. oligodynamisch wirkende Stoffe enthält. Es ist eine bekannte Tatsache, daß kleinste Mengen gewisser Metalle keimschädigend wirken. Diese Wirkung, seit NÄGELI als „oligodynamisch“ bezeichnet, ist vor allem dem Kupfer und den Edelmetallen (Silber usw.) eigen. Für den vorliegenden Fall interessiert zunächst das Kupfer, weil es bei der Herstellung des destillierten Wassers leicht in kleinsten Mengen in dieses gelangen kann. Auch hierüber hat FICKER (vgl. S. 208) interessante Versuche angestellt, die ebenfalls zeigen, wie anscheinend oft schon geringfügige Momente in die Lebenstätigkeit der Bakterien tief einzugreifen vermögen und daß dieser Umstand bei der im Laboratorium üblichen Behandlung der Mikroorganismen oft genug übersehen wird. Es braucht sich bei diesen oligodynamischen Wirkungen nicht gleich um eine Abtötung von Keimen zu handeln, es genügt schon eine Wachstumshinderung, um falsche Ergebnisse zu zeitigen. Am erheblichsten machen sich die oligodynamischen Wirkungen in wäßrigen Aufschwemmungen (Verdünnungen) geltend, während in nährstoffreichen Flüssigkeiten die schädliche Wirkung des Metalls durch den Nährstoff zurückgedrängt wird.

f) Verhalten gegen Desinfektionsmittel. Die chemischen Desinfektionsmittel wirken in größeren Konzentrationen auf die Bakterien vernichtend, in schwächeren wachstumshemmend. In der Wasserbakteriologie begegnet man ihnen vornehmlich bei der Untersuchung chemisch desinfizierten Trinkwassers. Das heute hierfür fast allein benutzte Mittel ist das Chlor. Das früher viel benutzte Ozon spielt heute praktisch keine besondere Rolle mehr. Daneben kommt heute noch die Entkeimung durch Silber in Frage. Wird ein Wasser gechlort, so verbleiben unter Umständen kleinste Mengen dieses Desinfektionsmittels darin und es besteht die Möglichkeit, wenn auch nicht die Wahrscheinlichkeit, daß bei der Anlage von Kulturplatten diese kleinsten Mengen mit in die Kultur hineingeraten und hier wachstumshemmend wirken. Jedenfalls muß man an eine solche Fehlerquelle denken. Will man ganz sicher gehen, so wird man in derartigen Fällen dem Wasser vor Anlage der Kulturplatten oder der Verdünnungen einige Tropfen einer sterilisierten 1%igen Lösung von Natriumthiosulfat („Antichlor“) zusetzen.

Im übrigen gelte die Regel: Chemische Desinfektionsmittel haben auf dem Arbeitstisch und im Laboratorium des Wasserbakteriologen¹ nichts zu suchen (vgl. S. 227). Die Entkeimung aller vom Bakteriologen benutzten Geräte hat ausschließlich auf thermischem Wege zu erfolgen, und es wäre z. B. ein grober Fehler, etwa eine Wasserpipette mit einer Sublimatlösung ausspülen zu wollen. Schon minimale Mengen eines etwa verbleibenden Restes des Desinfektionsmittels in der Pipette würden beim Arbeiten arge Trugschlüsse herbeiführen können!

Wegen der Sterilisation von Geräten und Nährböden vgl. Technischer Teil S. 227.

¹ Es sei denn, daß er mit infektiösen Keimen arbeitet.

e) Ansprüche der Bakterien an Nährmaterial.

Über den notwendigen Feuchtigkeitsgehalt und die Reaktion des Nährsubstrats ist S. 208 und 209 bereits das wichtigste gesagt worden. Der Bedarf an Nährstoffen ist bei den saprophytisch lebenden Bakterien — und zu diesen gehören die Wasserbakterien ja zumeist — sehr gering. Beweis dafür ist das schon genannte Vorkommen von Bakterien im destillierten Wasser. In den üblichen Nährsubstraten sind die benötigten Salze zwar fast immer in genügender Menge vorhanden, es ist aber zu beachten, daß das Vorhandensein geringer Mengen von Phosphaten (z. B. Kaliumphosphat) und Sulfaten (z. B. Magnesiumsulfat) notwendig ist. Kalium und Magnesium gelten als unentbehrliche Elemente bei der Bakterienzüchtung. Trotzdem werden die künstlichen Nährböden (vgl. weiter unten) unter Benutzung von Natriumchlorid hergestellt, da Kaliumverbindungen schon reichlich im Fleisch, das zur Herstellung der Nährsubstrate fast stets gebraucht wird, vorhanden sind. In Wässern, die Ferrobicarbonat $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ reichlich enthalten, kommt es zur Entwicklung von Eisenbakterien, die das Eisen unter Kohlensäureentwicklung zu Ferrhydroxyd $\text{Fe}(\text{OH})_3$ oxydieren und dieses in ihren Scheiden ablagern (vgl. hierzu den von R. KOLKWITZ bearbeiteten Abschnitt in diesem Bande). Kohlen- und stickstoffhaltige organische Nährstoffe bilden die Basis für das Leben der Bakterien; der Stickstoff braucht nicht in Form des Eiweißes vorhanden zu sein, doch wachsen Bakterien im allgemeinen auf Nährböden, die Eiweiß oder seine Abbauprodukte (Pepton) enthalten, besser, als auf eiweißfreien Lösungen¹.

Von besonderem Interesse ist für den Wasserbakteriologen die Frage nach dem etwaigen Zusammenhang zwischen der Lebensdauer der Bakterien im Wasser und seinem Gehalt an Nährstoffen. Damit zusammen verdient die Frage eine Untersuchung, wie sich die zahlenmäßige Bewegung des Keimgehaltes in einer Wasserprobe beim Stehenlassen verhält, d. h. die Erörterung von Anwuchs und Absterben.

Kommen Bakterien in ein Wasser, so wird es von den sie dort erwartenden Lebensbedingungen abhängen, ob sie zugrunde gehen oder sich in ihrer Zahl erhalten oder sich sogar vermehren. Aber selbst wenn z. B. infolge Vorhandenseins geeigneter Nährstoffe das letztere eintritt, beobachtet man gewöhnlich nur einen zeitlich begrenzten Anwuchs. Die Keimzahl geht zwar — gewöhnlich nach einer gewissen Latenzzeit — oft sprunghaft in die Höhe, hält sich dann kurze Zeit auf dieser, sinkt dann aber wieder ab. MAX RUBNER hat in einem sehr lesenswerten Aufsatz (vgl. S. 204) diesen Verhältnissen seine besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Erhalten wir eine Wasserprobe, in die vielleicht Bakterien hineingekommen sind, zur Untersuchung, so wissen wir gewöhnlich nicht, ob und gegebenenfalls in welchem Stadium des Anwuchses oder des Absterbens wir die Bakterienflora antreffen, ein Umstand, der die hygienische Deutung der erhaltenen Keimzahlen sehr erschwert. Ein lehrreiches Kapitel über diese Fragen findet man bei TIEMANN-GÄRTNER². Das genannte Buch kann überhaupt, trotzdem es über 40 Jahre alt ist, zum Studium den biologisch interessierten Wasserbakteriologen empfohlen werden. Über die Ursachen des Kommens und Gehens, des Lebens und Sterbens der Bakterien im Wasser hat man verschiedene Theorien aufgestellt. Über ihre Richtigkeit hier zu

¹ Vgl. hierzu auch die kurzen Ausführungen auf S. 1607, Bd. II dieses Handbuches.

² TIEMANN-GÄRTNER: Handbuch der Untersuchung und Beurteilung der Wässer, 4. Aufl. Braunschweig: F. Vieweg & Sohn 1895. Kapitel 10, S. 527: Die Vermehrung der Bakterien im Wasser; Kapitel 11, S. 538: Die Lebens- und Vermehrungsbedingungen der Mikroorganismen im Wasser und Kapitel 12, S. 608: Die Schwankungen im Bakteriengehalt ein und desselben Wassers.

sprechen, verbietet der zugemessene beschränkte Raum. Bei der Abnahme der Bakterien im freien (namentlich im ruhenden) Wasser spielen häufig bakterienfeindliche Protozoen („Bakterienfresser“) eine hygienisch beachtliche Rolle¹ (vgl. S. 217). Erinnerung möge auch an den Antagonismus zwischen gewissen Bakterienarten werden und schließlich noch an das Phänomen der Bakteriophagie², um zu zeigen, welche verwickelten Beziehungen hier herrschen.

Es wäre sehr erwünscht, wenn man ein Mittel hätte, die jeweils im Wasser vorhandene Bakterienmenge zahlenmäßig zu fixieren, d. h. zu verhindern, daß ein Absterben oder eine Vermehrung eintritt. Dies ist aber nur in beschränktem Maße mit Hilfe der Kälteeinwirkung (vgl. S. 225) möglich.

d) Stoffwechselleistungen der Bakterien.

Die beim Wachstum von Bakterien in flüssigen Nährmedien beobachteten Trübungen sind nicht allein durch die entstandenen Bakterienmassen hervorgerufen, sondern auch durch Zersetzungen der Nährflüssigkeit, Ausflockungen infolge von Reaktionsänderungen usw. Für den Wasserbakteriologen sind dann besonders offensichtlich die auf den Nährgelatineplatten sich abspielenden Veränderungen, verursacht durch proteolytische Enzyme, die zur Verflüssigung des Gelatinenährbodens führen. Die Eigenschaft gewisser Bakterien, „die Gelatine zu verflüssigen“, während andere Arten sie bei ihrem Wachstum unverflüssigt lassen, ist von jeher ein wichtiges diagnostisches Merkmal bei der Unterscheidung der verschiedenen Bakterienarten gewesen (vgl. die Übersicht auf S. 206 und 207). Ebenso sinnfällig sind andere Stoffwechselleistungen der Bakterien, so die Säuerung und Gasbildung beim Wachstum in zuckerhaltigen Nährlösungen, die Bildung stinkender Produkte (Schwefelwasserstoff, Indol usw.) in eiweißhaltigen Kulturflüssigkeiten, die Reduktion bestimmter Farbstoffe zu ungefärbten oder anders gefärbten Verbindungen mit oder ohne Fluoreszenz, die eigene Bildung von Farbstoffen (Beispiel: *B. prodigiosum*) und schließlich bei einigen seltenen, mehr im Meer- als im Süßwasser vorkommenden Arten, die Phosphoreszenz³.

Die bisherigen Ausführungen verfolgten vornehmlich den Zweck, den Chemiker, der mit biologischen Problemen wenig zu tun gehabt hat, darauf hinzuweisen, mit welchen empfindlichen und labilen, bereits durch die geringsten Einwirkungen in ihren Lebensäußerungen oft beeinflussbaren Mikroorganismen man es bei den Bakterien, insbesondere auch bei den Wasserbakterien zu tun hat und daß dieser Empfindlichkeit auch die Methodik sich in peinlichster Weise anpassen muß, sollen die Ergebnisse der Untersuchung überhaupt Wert haben.

Das Vorkommen der Bakterien im Wasser interessiert uns in zweifacher Richtung, einmal sind sie ein Indicator für die Menge eines im Wasser vorhandenen gelösten Bakteriennährmaterials. Da die Bakterien hier schon auf sehr geringe Unterschiede reagieren, so sind sie meist ein weit empfindlicheres Reagens auf „Verunreinigung“, als chemische Reaktionen.

¹ P. TH. MÜLLER: Arch. Hygiene 1912, 75, 321. — KYRIASIDES: Zeitschr. Hygiene 1931, 112, 350.

² E. GILDEMEISTER u. H. WATANABE: Zentralbl. Bakteriol. I. Orig. 1931, 122, 556. — BEARD: Journ. inf. Dis. 1933, 52, 420. — E. CONTURE: Rev. d'Hyg. 1936, 58, 371. — Vgl. auch K. V. ANGERER: Die Methodik der bakteriologischen Wasseruntersuchung. ABDERHALDENS Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. IV, Teil 11, H. 2, S. 260. 1929.

³ Vgl. zu den hier nur kurz angeschnittenen Fragen auch die Ausführungen auf den S. 1607—1616 dieses Handbuches, Bd. II.

Zweitens betrachten wir die Bakterien aber auch als einen Indicator für die Durchlässigkeit des natürlichen Bodens oder eines künstlichen Filters für korpuskuläre kleinste Teile. In diesem Falle geben sie also lediglich eine Antwort auf die Frage, ob die betreffenden Filter den vom hygienischen Standpunkt aus zu stellenden Anforderungen genügen oder nicht. Es ist dies ein physikalisch-biologisches Problem.

IV. Die Zurückhaltung der Bakterien durch Filtration.

Es gibt wasserundurchlässige und wasserdurchlässige Bodenschichten (Gesteine). Zu den praktisch undurchlässigen Gesteinen gehören z. B.: Quarz, Gips, Feldspat, Granit, Porphyr, Basalt, Tonschiefer. Man muß aber bedenken, daß diese Gesteine häufig zerklüftet sind und daß dann ihre Durchlässigkeit sogar sehr groß werden kann. Die Durchlässigkeit von Sandstein, Dolomit und Kalkstein hängt ebenfalls hauptsächlich von der Tatsache und Art ihrer Zerklüftung ab, die bisweilen, z. B. bei Kalkgestein, erhebliche Ausmaße erreichen kann. Undurchlässig sind besonders Tone und tonige Gesteine. Durchlässig sind — abgesehen von zerklüfteten Gesteinen — Sande, Kiese, Schotter, Geschiebmassen und Schuttmassen. Je geringer die Korngröße der Sande ist, desto geringer ist ihre Durchlässigkeit.

Man unterscheidet nach der Korngröße des Materials zwischen Kies mit 2—5 mm \varnothing , grobem Sand mit 0,5—1,5 mm \varnothing und feinem Sand mit 0,15 bis 0,2 mm \varnothing . Das Poren- oder Hohlraumvolumen, welches den Anteil des Bodens an mit Wasser oder Luft erfüllten Hohlräumen in Volumprozent angibt, schwankt in der Natur je nach der Lagerung der Körnchen innerhalb weiter Grenzen. Es ist unabhängig von dem Durchmesser der Teilchen und beträgt beispielsweise bei Sandböden zwischen 37 und 45%.

Die Wasserdurchlässigkeit des Bodens steht zu dem Porenvolumen in keinem bestimmten Verhältnis. Wasseraufnahmefähigkeit und -durchlässigkeit sind keine identischen Begriffe. Am größten ist die Durchlässigkeit, wenn bei möglichst großem Korn eine möglichst große Gleichheit an einzelnen Kornelementen besteht. Schieben sich zwischen die größeren Körner kleinere Elemente ein, so wird die Durchlässigkeit geringer. Die Bewegung des Grundwassers erfolgt im übrigen durch capillare Hohlräume gewöhnlich mit sehr geringer Geschwindigkeit¹. BECHHOLD² hat die Beziehungen zwischen der Größe von Mikroorganismen und der Siebwirkung von Filtern studiert und dabei mit Kieselgurfiltern verschiedener Fabrikation und mit verschiedenen Bakteriensorten, darunter *B. coli* gearbeitet, dessen Länge nach seinen Angaben zwischen 1 und 5 μ , dessen Breite 0,4—0,5 μ betrug. Er stellte fest, daß, um bei der Filtration den Durchtritt eines Mikroorganismus durch die größten Poren eines Bakterienfilters zu ermöglichen, der Porendurchmesser eines solchen Filters mindestens 8—15mal so groß sein muß, wie die Längsstreckung des fraglichen Organismus, das wäre also für *B. coli* ein Porendurchmesser von mindestens 8—40 μ . Da die Porenweiten in den untersuchten Filtern gewöhnlich nur zwischen 2,5 und 6,5 μ liegen, ist bei ihnen ein Durchtritt des *B. coli* ohne Druck anfänglich nicht zu erwarten. Bekanntlich können aber Bakterien auch sehr enge Poren durchwachsen und so in das Filtrat gelangen. Die Größe der Poren zwischen den Elementen eines Filters aus feinem Sande ist, selbst bei sehr ungleichartiger Korngröße, doch immer noch sehr erheblich. Ein Korn feinen Sandes hat noch einen Durchmesser, der etwa 30mal so groß ist, wie der

¹ Vgl. F. HOFMANN: Arch. Hygiene 1883, 1, 273.

² H. BECHHOLD: Zeitschr. Hygiene 1931, 112, 413.

eines Colibakteriums. Das folgende halbschematische Bild läßt die Größenunterschiede zwischen Sandkörnern und Bakterien deutlich erkennen (Abb. 2). Wenn also Sandschichten Bakterien trotzdem völlig zurückhalten, so ist das nur dadurch möglich, daß die Bakterien auf den langen und gekrümmten Wegen zwischen den Sandkörnchen hindurch hängen bleiben (Adhäsion) und so festgehalten werden. Doch darf man auch die reine Siebwirkung der Sandfilter bei der Entkeimung des Wassers nicht unterschätzen. Sie wird sich besonders dort bemerkbar machen, wo nicht vereinzelte Bakterien, sondern Bakterienklümpchen oder mit Bakterien besetzte Schwebeteilchen sich finden und als größere Komplexe vom Filter unmittelbar abgefangen werden. Es ist eine bekannte Tatsache, daß auch die besten Feinsandfilter von vorne herein ein bakterienfreies Wasser nicht liefern, sondern daß sie sich erst „einarbeiten“ müssen. Der Sand ist nämlich eigentlich (oder wenigstens zum großen Teil) nur Filterträger, d. h. auf ihm und in seinen obersten Schichten sammeln sich zunächst die im Wasser schwebenden Verunreinigungen, Bakterien und Algen an und bilden hier allmählich das eigentliche Feinfilter, auch „Filterhaut“ genannt, deren Zerstörung ein sofortiges Anschwellen der Keimzahlen im Filtrate zur Folge zu haben pflegt. Was hier von den künstlichen Sandfiltern gesagt worden ist, kann man den Verhältnissen entsprechend auch auf die natürlichen Bodenfilter (gewachsener Boden) übertragen. Auf Einzelheiten einzugehen, ist hier nicht der Raum.

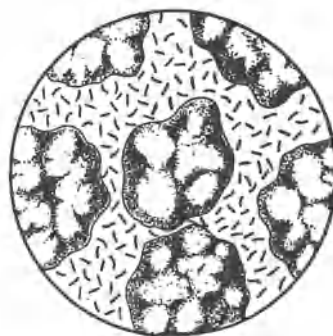


Abb. 2.
Feinste Sandkörnchen mit dazwischen gelagerten großen Stäbchenbakterien (halbschematisch). (AUSPITTA-REICHEL: Wasserversorgung, 2. Aufl., S. 141. 1924.)

Den Chemiker wird es interessieren, zu erfahren, wie sich denn die üblichen, im chemischen Laboratorium gebrauchten Papierfilter gegenüber bakterienhaltigen Flüssigkeiten verhalten.

Bekanntlich ist das Bariumsulfat ein sehr feinkörniger Niederschlag, zu dessen Zurückhaltung besonders dichte Papierfilter (z. B. Schleicher und Schüll, Blauband Nr. 589) verwendet werden müssen. Die Kristalle von Bariumsulfat haben nun¹ einen Durchmesser von 5—12 μ . Filtriert man z. B. eine wäßrige Aufschwemmung einer Reinkultur von *B. coli*, die im Kubikzentimeter mehrere Tausend Colikeime enthält, durch ein solches Filter, so geht noch, wie der Versuch zeigt, etwa der siebente Teil der Bakterienmenge in das Filtrat über, z. B. von 8000 Bakterien im Kubikzentimeter noch 1100. Auch hier dürften die zurückgehaltenen Bakterien größtenteils nur deshalb auf dem Filter verblieben sein, weil sie zusammengeklumpt waren oder weil sie durch Adhäsion festgehalten wurden.

Es ist nun zur Erleichterung des Verständnisses für die weiteren Punkte nicht unzumutbar, sich die Begriffsbestimmungen für die unterirdischen Wasserarten, wie sie E. PRINZ (vgl. S. 217) geprägt hat, zu vergegenwärtigen.

Er trennt Grundwasser und unterirdische Wasserläufe. Unter Grundwasser versteht er jenes unterirdische Wasser, welches sich in den Trümmergesteinen der Erdkruste, die zu Haufwerken von ausgesprochen gesetzmäßiger Durchlässigkeit gelagert sind, sammelt und nach den Gesetzen der Filtration sich fortbewegt. Das Charakteristische des Grundwassers sind die bei seiner Bewegung zu überwindenden besonderen Bodenwiderstände, die unter anderem die Fortbewegung sehr verlangsamten und zu einer Zurückhaltung der vom Wasser geführten Schwebstoffe usw. führen (Filtration). Unterirdische Wasserläufe stellen im Gegensatz hierzu jenes Wasser vor, das sich in den Spalten, Klüften,

¹ Nach BEHRENS-KLEY: Mikrochemische Analyse.

Höhlen und sonstigen unterirdischen Gerinnen des festen Gebirges nach den Gesetzen, die für den Lauf des Wassers in Gerinnen im allgemeinen Geltung haben, bewegt. Charakteristisch für sie ist also die unter anderem verhältnismäßig große Wassergeschwindigkeit, keinerlei filtrierende Wirkung des Bodens und daher (z. B. bei Regenfällen!) auftretende Trübungen des Wassers. Quellen schließlich sind die natürlichen Ausflüsse des unterirdischen Wassers auf die Erdoberfläche, gleichsam natürliche Entlastungsstellen des unterirdischen Wasservorrats. Gesundheitlich einwandfreies Quellwasser wird man nur da finden, wo entweder bei klüftigem Gebirge das Speisegebiet der Quelle von menschlichen Ansiedlungen, Dungstätten u. dgl. völlig frei ist, oder wo das von der Oberfläche in den Untergrund versickernde Wasser einen natürlichen Reinigungsprozeß (Filtration) durchgemacht hat. Mit dem Begriff des Quellwassers ist durchaus nicht immer der Begriff der Reinheit verbunden, im Gegenteil, gerade durch Quellwasserversorgungen sind schon häufig schwere Typhusepidemien hervorgerufen worden (A. GÄRTNER).

V. Bakterien und Boden.

In dem Abschnitt „Ökologie der Bakterien“ (vgl. S. 202) ist bereits etwas über die Beziehungen zwischen Boden und Bakterien gesagt worden. Es genügt daher, hier nur noch auf folgendes hinzuweisen. Der in einem Brunnen- oder Quellwasser erhobene bakteriologische Befund kann immer nur ein Augenblicksbild geben und auch dann nur, wenn die Probe richtig entnommen und sachgemäß behandelt worden ist. Aus dem Befund einer einzelnen Probe Schlüsse auf das dauernde Verhalten des Wassers in bakteriologischer Beziehung ziehen zu wollen, wäre verkehrt, denn es kann ein Zufallsergebnis vorliegen. Besondere Vorsicht ist bei der Untersuchung von Einzelbrunnen geboten. Wenn wir die filtrierende Kraft eines Bodens feststellen wollen, so kann dies nur geschehen im dauernd, nicht im intermittierend dem Boden entströmenden Wasser, denn nur das ununterbrochen arbeitende, gleichmäßig in Anspruch genommene Filter vermag ein Wasser von einigermaßen gleichmäßiger bakteriologischer Beschaffenheit zu liefern, vorausgesetzt, daß das Wasser nicht durch unreine Zuflüsse so mit Bakterien angereichert ist, daß die Filterwirkung des Bodens überhaupt versagt. Die Feststellung, ob in der Nähe der Wasserentnahmestelle sich Ursachen für derartige Verunreinigungen finden (verunreinigtes Oberflächenwasser, Aborte, Dunggruben usw.), kann nur durch genaueste Ortsbesichtigung¹ gemacht werden und ist im allgemeinen dem Medizinalbeamten vorzubehalten. Sie ist weit wichtiger, als der bakteriologische Befund in einer einzelnen Wasserprobe. Es ist wesentlicher festzustellen, daß ein Wasser nach Lage der Dinge gar nicht verunreinigt werden kann oder daß es in Gefahr ist, verunreinigt zu werden, als festzustellen, daß der Keimgehalt des Wassers zur Zeit z. B. niedrig ist. Trotzdem ist die Erhebung des bakteriologischen Befundes nicht wertlos, denn er sichert nicht nur die Feststellungen der Ortsbesichtigung, sondern er kann unter Umständen auch auf versteckte Verunreinigungsquellen hinweisen, die sich bei ihr der Beobachtung entzogen haben. Das gilt namentlich von einem etwaigen Colibefund im Wasser. Eine bakteriologische Untersuchung aber ohne Ortsbesichtigung ist in der Regel wertlos (vgl. S. 271). Da es in der Praxis aber nicht immer möglich ist, den Medizinalbeamten dafür heranzuziehen, so kann man als Notbehelf die Ortsbesichtigung auch durch eine hygienisch vorgebildete andere Persönlichkeit ausführen lassen. Als Anhalt, auf welche Punkte bei derartigen Ortsbesichtigungen zu achten ist, können dann ausnahmsweise jene Fragebogen dienen, die gewöhnlich bei der Ein-sendung von Wasserproben zur chemischen Untersuchung verwendet werden. Solche Fragebogen sind z. B. abgedruckt bei OHLMÜLLER-SPITTA, S. 437f. Es ist ferner stets daran festzuhalten, daß die bakteriologische

¹ Vgl. K. KISSKALT: Brunnenhygiene. Leipzig: S. Hirzel 1916.

Untersuchung eines Wassers, soweit es sich um die Feststellung der Keimzahl handelt, nie an eingesandten Proben erfolgen sollte (vgl. S. 222), sondern daß diese Untersuchung an Ort und Stelle vorgenommen oder wenigstens eingeleitet werden muß. Inwieweit eine Prüfung auf *B. coli* an eingesandten Wasserproben zulässig ist, soll weiter unten erörtert werden. Dort wird auch die „Colifrage“ in wissenschaftlicher Hinsicht kurz berührt werden.

Die Hauptursprungsstellen für die im Wasser gefundenen Mikroorganismen sind die keimreichen oberen Schichten (vgl. S. 202) des Bodens, während in feinkörnigem homogenem Boden nach der Tiefe zu infolge des Adhäsions- und Filtereffektes der Keimgehalt rasch abzunehmen pflegt. Außer den hierzu oben schon gebrachten Zahlen (vgl. S. 203) sei noch verwiesen auf das „Handbuch der Hydrologie“ von E. PRINZ und R. KAMPE¹, ferner auf ein von A. GÄRTNER bearbeitetes Kapitel: Hygiene des Bodens².

Technischer Teil.

I. Vorbemerkung.

A. Ohne Ansehen der Bakterienart, d. h. durch alleinige Feststellung der Keimzahl (Zahl der entwickelten Kolonien) eines Wassers läßt sich feststellen:

1. Die Verunreinigung eines Wassers durch zersetzliche, den Bakterien als willkommene Nahrung dienende Stoffe, da deren Anwesenheit eine — wenigstens anfängliche — starke Vermehrung der Bakterien zur Folge zu haben pflegt. Dieser Schluß ist nur dann nicht gerechtfertigt, wenn die Bakterienmengen sich nicht in dem Wasser entwickelt haben, sondern mechanisch von einer anderen Stelle her in das Wasser eingeschleppt worden sind.

2. Die reinigende Wirkung eines natürlichen oder künstlichen Filters. Voraussetzung ist dabei ununterbrochene gleichmäßige Beanspruchung des Filters. Je unzulänglicher das Filter ist, um so größer ist in der Regel der Keimgehalt des Filtrats, falls das Rohwasser bakterienreich war.

B. Durch die mengenmäßige Bestimmung der im Wasser etwa vorhandenen, dem Darmkanal der Menschen und Tiere entstammenden besonderen Keime (d. h. des *B. coli*) lassen sich mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit Schlüsse auf eine Verunreinigung des Wassers mit Abfallstoffen ziehen. Voraussetzung ist eine möglichst scharfe Abgrenzung des „Fäkalcoli“ gegenüber sonstigen coliähnlichen Gärungserregern.

Die Verunreinigung eines Wassers wird durch die biologischen Vorgänge der natürlichen Selbstreinigung mehr oder minder vollständig kompensiert. Hierbei spielen als Faktoren je nach Lage des Falles mit: Verdünnung durch reines Wasser, Lebenstätigkeit der Mikroflora und Mikrofauna und Sedimentation schwebender Teile.

Die Vernichtung von Bakterien im Wasser erfolgt außerdem bei natürlichen Oberflächenwässern auch durch das Licht und durch die Freßtätigkeit gewisser Protozoen (vgl. S. 213). Bei der Entstehung des Grundwassers wirken als reinigende Faktoren, deren Größe durch die bakteriologische Untersuchung am eindeutigsten klargestellt werden kann, hauptsächlich mit: die Abscheidung der Schwebestoffe einschließlich der Bakterien durch Adhäsion und Filtration. Bei künstlichen Filtern sind die Vorgänge ähnlich.

¹ E. PRINZ u. R. KAMPE: Handbuch der Hydrologie, Bd. 1, S. 283. Berlin: Julius Springer 1934 (Band 1 von E. PRINZ erschien bereits 1913).

² In WEYL: Handbuch der Hygiene, 2. Aufl., Bd. 1, S. 359. Leipzig: Johann Ambrosius Barth 1919.

II. Qualitativer Nachweis der Bakterien im Wasser.

Dieser Nachweis hat kaum eine praktische Bedeutung, höchstens dann, wenn die Frage lautet, ob ein Wasser keimfrei ist, oder nicht. Eine solche Frage könnte dem Lebensmittelchemiker gestellt werden, um zu entscheiden, ob z. B. ein Mineralwasser wenig oder stark keimhaltig ist. Zur oberflächlichen Prüfung, die man aber gewöhnlich gleich quantitativ gestalten würde, genügt es, von dem zu prüfenden Wasser einige Tropfen oder 1 ccm in ein mit sterilisierter Nährbouillon¹ gefülltes Reagenzröhrchen zu geben und einen Tag lang bei 37° bzw. 3 Tage lang bei Zimmertemperatur aufzubewahren. Eintretende Trübung spricht für Keimgehalt. Fast ebenso einfach ist aber die Anlage einer Gelatinekulturplatte (s. unten).

III. Quantitative Bestimmung der Bakterien im Wasser.

1. Bestimmung durch unmittelbare Auszählung oder durch Verdünnung.

Direkte Auszählung der Bakterien unter dem Mikroskop bei starker Vergrößerung oder durch Anwendung der Verdünnungsmethode ist nur anzuwenden bei sehr hohem Bakteriengehalt des Wassers. Die Methodik der Auszählung ist zudem wenig bequem und die Ergebnisse sind mit den auf die übliche Weise gewonnenen nicht vergleichbar². Bei Anwendung der Verdünnungsmethode (vgl. S. 232) erhält man im allgemeinen nur die Größenordnung, keine genaue Zahl. Man stellt also z. B. fest, daß über 10, aber unter 100, über 1000, aber unter 10000 Keime in der untersuchten oder berechneten Wassermenge vorhanden sind. Genügt diese approximative Feststellung, so ist das Verfahren nicht unzumutlich.

2. Mittelbare Bestimmung durch Plattenkultur, hauptsächlich nach den amtlichen Vorschriften.

Der Umstand, daß die Bestimmung der in einem Wasser vorhandenen Bakterien ihrer Menge nach, ohne Rücksicht auf ihre Art, nur dann vergleichbare Ergebnisse haben kann, wenn die Methodik der Untersuchung nach einem ganz strengen Schema vorgenommen wird, hat es von Anfang an notwendig gemacht, nicht nur den zu verwendenden Nährboden, sondern auch das Anlegen der Kulturplatten, die Temperatur, bei welcher die gefertigten Platten aufzubewahren sind, die Zeit der Aufbewahrung und die Art der Zählung der aufgegangenen Kolonien genau vorzuschreiben. Die Einhaltung dieser zunächst außerordentlich pedantisch erscheinenden Vorschriften ist unbedingt notwendig aus der im wissenschaftlichen Teil an verschiedenen Stellen betonten ungemein großen Empfindlichkeit der Bakterien gegen physikalische und chemische Einflüsse aller Art. Wer sich über diese, ihm kleinlich vorkommenden Untersuchungsregeln glaubt hinwegsetzen zu dürfen, wird niemals Ergebnisse erzielen, die der Kritik standhalten, ja er wird Gefahr laufen, Schlüsse zu ziehen, die den Tatsachen ins Gesicht schlagen. Hier ist der Punkt, wo es zu verstehen gilt, daß das scheinbar so leichte und primitive Verfahren der bakteriologischen Keimzählung nicht so einfach ist, wie es zunächst anmutet, sondern daß es gelernt sein will und daß nur ein instinktmäßig sauberes und ruhiges bakteriologisches Arbeiten, das allen

¹ Vgl. dieses Handbuch, Bd. II, S. 1567.

² Wegen der Methodik vgl. dieses Handbuch, Bd. II, S. 1595.

nicht gewollten Zufalls- und Fehlinfektionen sicher aus dem Wege geht, zum Ziele führt.

Veranlaßt durch die Choleraepidemien des Jahres 1892 wurden im Reichsgesundheitsamt seinerzeit zunächst „Grundsätze für die Reinigung von Oberflächenwasser durch Sandfiltration zu Zeiten der Choleraepidemie“ ausgearbeitet, die im Jahre 1899 überholt und als auch für gewöhnliche Zeiten gültig erklärt wurden¹ (vgl. S. 229). Diese ursprünglich nur für die bakteriologische Prüfung von Sandfilterwerken geschaffenen Bestimmungen enthielten einen § 4, der lautete: „Um eine einheitliche Ausführung der bakteriologischen Untersuchungen zu sichern, wird das in der Anlage angegebene Verfahren“ (d. h. die Vorschriften für die Ausführung der bakteriologischen Untersuchung des Wassers) „zur allgemeinen Anwendung empfohlen“. Die Vorschriften enthalten folgende Abschnitte: 1. Herstellung der Nährgelatine, 2. Entnahme der Wasserproben, 3. Anlage der Kulturen und 4. Zählung der Keime. In die folgende Darstellung sind diese Abschnitte eingearbeitet. Überall dort, wo es sich um die bloße Feststellung der Keimzahl eines Wassers handelt, also auch außerhalb der Filterkontrollen, wird es sich zur Erzielung vergleichbarer Ergebnisse immer empfehlen, diese Vorschriften als Richtschnur zu wählen.

a) Beschaffenheit und Herstellung des Nährbodens.

Als Nährboden für die Herstellung von Kulturplatten zwecks Zählung der aus den Wasserkeimen sich entwickelnden Kolonien dient in Deutschland fast ausschließlich die Nährgelatine² (in einigen anderen Ländern wird daneben auch Nähragar als Kulturmedium verwendet).

Herstellung der Nährgelatine nach der ursprünglichen amtlichen Vorschrift.

„Zwei Teile Fleischextrakt Liebig	2
zwei Teile trockenes Pepton Witte	2
und	
ein Teil Kochsalz	1
werden in	
zweihundert Teilen Wasser	200
gelöst; die Lösung wird ungefähr eine halbe Stunde im Dampfe erhitzt und nach dem Erkalten und Absetzen filtriert.	
Auf neunhundert Teile dieser Flüssigkeit	900
werden	
einhundert Teile feinste weiße Speisegelatine ³	100
zugefügt und nach dem Quellen und Erweichen der Gelatine wird die Auflösung durch (höchstens halbstündiges) Erhitzen im Dampfe bewirkt. Darauf werden der siedend-heißen Flüssigkeit	
dreißeig Teile Normalnatronlauge ⁴	30
zugefügt und jetzt tropfenweise so lange von der Normalnatronlauge zugegeben, bis eine herausgenommene Probe auf glatte m, blauvioletttem Lackmuspapier neutrale Reaktion zeigt, d. h. die Farbe des Papiers nicht verändert. Nach viertelstündigem Erhitzen im Dampfe muß die Gelatinelösung nochmals auf ihre Reaktion geprüft und wenn nötig, die ursprüngliche Reaktion durch einige Tropfen der Normalnatronlauge wieder hergestellt werden. Alsdann wird der so auf den Lackmusblauneutralpunkt eingestellten Gelatine	

¹ Vgl. Veröff. kaiserl. Gesundh.-Amt 1899, 108. Vollständig abgedruckt bei GRÜNHUT: Trinkwasser und Tafelwasser, S. 622. Leipzig 1920.

² Vgl. dieses Handbuch, Bd. II, S. 1569.

³ Die Nährgelatine des Handels ist ungleich in ihrer Zusammensetzung.

⁴ Die Normalnatronlauge entspricht einer etwa 4%igen Natriumhydroxydlösung.

ein und ein halber Teil krystallisierte, glasblanke (nicht verwittrte) Soda¹ 1½ zugegeben und die Gelatinelösung durch weiteres, halb- bis höchstens dreiviertelstündiges Erhitzen im Dampfe geklärt² und darauf durch ein mit heißem Wasser angefeuchtetes, feinporiges Filtrierpapier filtriert.

Unmittelbar nach dem Filtrieren wird die noch warme Gelatine zweckmäßig mit Hilfe einer Abfüllvorrichtung, z. B. des TRESKOWSchen Trichters, in (durch einstündiges Erhitzen auf 130—150°) sterilisierte Reagensröhrchen in Mengen von 10 ccm eingefüllt und in diesen Röhrchen durch einmaliges 15—20 Minuten langes Erhitzen im Dampfe sterilisiert. Die Nährgelatine sei klar und von gelblicher Farbe. Sie darf bei Temperaturen unter 26° nicht weich und unter 30° nicht flüssig werden. Blauvioletes Lackmuspapier werde durch die verflüssigte Nährgelatine deutlich stärker gebläut. Auf Phenolphthalein reagiere sie noch schwach sauer.“

Die vorstehend wiedergegebene Vorschrift ist praktisch in manchen Punkten etwas überholt. H. BEGER³ bringt folgende in Einzelheiten etwas abgeänderte und einfachere Fassung:

„Zur Herstellung von 1 Liter Nährbouillon (Fleischextrakt-Pepton-Kochsalzlösung) mißt man 1000 ccm destillierten Wassers in einer sterilen Mensur ab und bringt sie in einen sterilen Glaskolben aus Jenaer Glas, dessen Fassungsvermögen nicht geringer als 1½ Liter sein darf damit sich die Lösung in dem Kolben bequem umschütteln läßt. Alsdann wiegt man auf einem sauberen, vorher unbenutzten Konzeptpapier ab:

- a) Liebig's Fleischextrakt 10 g (1%),
- b) Pepton Witte 10 g (1%),
- c) Kochsalz 5 g (0,5%).

Die abgewogenen Mengen gibt man in den Kolben mit dem destillierten Wasser und erhitzt die Lösung ¾ Stunde lang im KOCHSchen Dampftopf⁴ bei strömendem Wasserdampf von 100°. Hierauf nimmt man den Kolben aus dem Dampftopf und läßt ihn im Zimmer erkalten. Zur Entfernung eines etwa entstandenen stärkeren Bodensatzes oder einer an der Oberfläche etwa angesammelten Fettschicht wird die erkaltete Lösung durch ein doppeltes Papierfilter filtriert, das vorher samt dem Trichter im strömenden Dampf sterilisiert wurde. Diese Sterilisation des Filters im Trichter (mit übergedeckter Glasschale) soll mindestens 1 Stunde dauern und muß so rechtzeitig vorgenommen werden, daß Filter und Trichter gebrauchsfertig sind, wenn die Fleischextrakt-Pepton-Kochsalzlösung erkaltet ist und der Bodensatz sich abgesetzt hat. Die Filtration der Lösung erfolgt in einen durch trockene Hitze sterilisierten Glaskolben aus Jenaer Glas, der ebenfalls ein Fassungsvermögen von mindestens 1½ Liter besitzen soll. Zum Zwecke einer besseren Zeiteinteilung empfiehlt es sich, die Fleischextrakt-Pepton-Kochsalzlösung am Tage vor der Zubereitung der Nährgelatine herzustellen.

Es wird empfohlen, die Erweichung und Auflösung der Gelatine zunächst bei Zimmertemperatur ½—1 Stunde lang unter häufigem Umschütteln vorzunehmen und dann die Gelatine durch Einstellen des Kolbens in Wasser von nur 40—50° C zu lösen, was etwa in einer Stunde der Fall ist. Dann stellt man die Gelatinelösung nur für 20 Minuten (!) in den Dampftopf bei 100°. Auf diese Weise wird die für die Erstarrungsfähigkeit schädliche Hoherhitzung auf das Notwendigste beschränkt.

Die Neutralisation wird im wesentlichen so vorgenommen, wie es die amtliche Vorschrift angibt. An Stelle der als erster Zusatz in der amtlichen

¹ Statt 15 Gewichtsteile krystallisierter Soda können auch 10 Raumteile Normalsodalösung genommen werden.

² Vor dem Erhitzen empfiehlt sich zur Verstärkung des Abklärungsprozesses die Zugabe des Eiweißes eines Hühnereies unter kräftigem Umschütteln (gehört nicht zur amtlichen Vorschrift).

³ H. BEGER: Kleine Mitteilungen der Landesanstalt 1927, 3, 162.

⁴ Vgl. dieses Handbuch, Bd. II, S. 1563, Abb. 11.

Vorschrift empfohlenen 30 ccm Normalnatronlauge wird besser nur die einseitige Hinzufügung von 5 ccm empfohlen, da gute Gelatine (z. B. aus den Deutschen Gelatinewerken in Schweinfurt) meist einen nicht besonders hohen Säuregehalt aufweist.

Für die Reaktionsprüfung wird am besten einseitig blau bzw. rot gefärbtes Duplitest-Lackmuspapier der Chemischen Fabrik Helfenberg A. G., Dresden (in der sog. Centitestdose) benutzt. Nach jedem Zufügen von Normal-Natronlauge muß der Kolben gründlich umgeschüttelt werden. Ein versehentlich zugefügter Überschuß von Alkali muß durch Zutropfen sehr verdünnter Milch- oder Phosphorsäure beseitigt werden. Nach der Neutralisation kommt der Kolben mit der Nährgelatine $\frac{1}{4}$ Stunde (nicht länger) in den Dampftopf. Die Reaktion wird dann nochmals geprüft und nötigenfalls korrigiert. (Einstellung auf den Lackmusneutralpunkt.) Nunmehr findet in Ergänzung der amtlichen Vorschrift zweckmäßig eine Klärung der Gelatinelösung durch Eiweiß statt. Diese ist in der Tat meist unentbehrlich und kann auch mit Trockeneiweiß erfolgen. Es werden hiervon 3 g durch Schütteln in 50 ccm destilliertem Wasser von 20—25° C aufgeschwemmt. Die Hälfte dieser Aufschwemmung setzt man der mindestens auf 40—50° C abgekühlten Nährgelatinelösung zu. Nach langem kräftigem Umschütteln zwecks gleichmäßiger Verteilung des Eiweißes, stellt man den Kolben 35—40 Minuten (nicht länger!) in den strömenden Dampf und filtriert dann, wie oben beschrieben, durch ein doppeltes steriles Papierfilter von dem Eiweißniederschlag ab. Die ersten, meist noch etwas getrübbten Filtratmengen sind so lange wieder auf das Filter zurückzugeben, bis die Gelatine völlig klar durchläuft. Die Anwendung eines Heißwassertrichters¹ beschleunigt den Vorgang, doch darf das Wasser im Mantel des Trichters nicht über 60° C erhitzt werden (wegen der Gefahr der Schmelzpunkterniedrigung des Nährbodens).“

Sollte bei der Prüfung der in einem sterilen Kolben aus Jenaer Glas aufgefangenen Nährgelatine sich zeigen, daß die Klarheit der Lösung noch zu wünschen übrig läßt, so muß die Klärung mit Eiweiß und die Filtration wiederholt werden. Eine solche doppelte Filtration beeinflußt natürlich die Beschaffenheit der Nährgelatine nicht günstig. Entsprechend der amtlichen Vorschrift wird die klare, noch warme und flüssige Nährgelatinelösung² sodann mittels eines Abfülltrichters³ oder mittels des TRESKOWSchen Trichters (vgl. Abb. 3) in Mengen von je 10 ccm in sterile Reagensröhrchen aus Jenaer Glas abgefüllt. Da die Behandlung dieser Gläschen aus den im 1. Teil dieses Beitrags erörterten Gründen zur Erzielung einwandfreier Ergebnisse sehr wichtig ist und selbst Vorsichtsmaßnahmen berücksichtigt werden müssen, die vielleicht übertrieben erscheinen mögen, aber unerlässlich sind, so möge hier

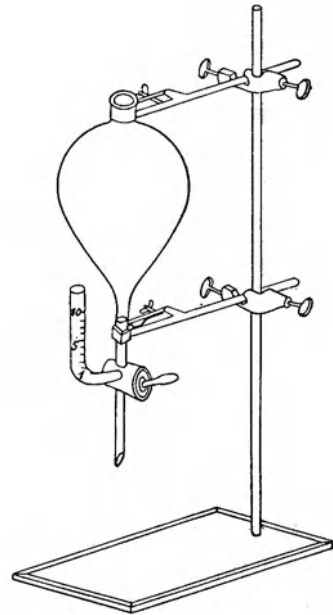


Abb. 3.
Abfülltrichter nach TRESKOW. (Aus
OEHLMÜLLER und SPITTA, Handbuch.)

¹ Vgl. dieses Handbuch, Bd. II, S. 1569, Abb. 14.

² Mittels Lackmus als Indicator richtig alkalisierte Nährgelatine besitzt (bei der Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration nach MICHAELIS) eine p_H -Zahl von 7,4—7,5. Vgl. hierzu O. ACKLIN: Zentralbl. Bakteriol. I Orig. 1924, 91, 538.

³ Vgl. dieses Handbuch, Bd. II, S. 1573, Abb. 15.

(nach H. BEGER) ausgeführt werden, wie im einzelnen vorzugehen ist. Beim Waschen der Reagensgläschen ist zunächst sorgfältig darauf zu achten, daß keine Spuren etwa angewandter Reinigungsmittel (z. B. von Soda oder Salzsäure) zurückbleiben. Nach dem Trocknen werden die Gläschen mit festschließenden Stopfen aus nicht entfetteter Watte versehen. Die Stopfen müssen dicht schließen. Man stellt dann die Gläschen in einen Drahtkorb und mit diesem in einen Heißluftsterilisator¹. Nach dem Anheizen des Sterilisators beobachtet man die Temperatur und läßt, wenn 160° C erreicht sind, die Gläschen noch eine halbe Stunde (vgl. hierzu S. 208) darin. Nach dem Erkalten kann man die Gläschen füllen. Dabei darf von der Gelatine nichts mit dem inneren oberen Teil des Röhrchens in Verbindung kommen, damit die Wattestopfen nicht festkleben. Die gefüllten Gläschen (s. oben) werden nochmals 20 Minuten im strömenden Dampf sterilisiert unter Schutz (Bedeckung) gegen herabtropfendes Kondenswasser. Nach dem Herausnehmen sorgt man für möglichst schnelle Abkühlung (durch Eis oder Wasser), trocknet nach dem Erstarren die Röhrchen ab und bringt sie nach einiger Zeit (d. h. wenn sie wirklich fest geworden sind, was stets mehrere Stunden währt) für 2—3 Tage in einen auf 22° C eingestellten Brutschrank oder, vor Licht geschützt, an einen möglichst staubfreien Platz in einem warmen Zimmer. Nach Ablauf dieser Zeit wird jedes einzelne Röhrchen auf Klarheit geprüft; Gläser, die Bakterien- oder Schimmelpilzwachstum zeigen, werden ausgemerzt. Die Aufbewahrung gut befundener Gläschen zwecks späterer Verwendung erfolgt an einem kühlen, staubfreien Ort, aber nicht in luftdicht schließenden Behältern, sondern in solchen, die eine gewisse natürliche Selbstlüftung besitzen, aber Staubeinfall verhindern, z. B. in Holzkästen mit Deckel. Ein an diesen Behältern angebrachter Zettel muß die Angabe des Tages der Herstellung und am besten auch den an Stichprobenfestgestellten Schmelzpunkt der Nährgelatine (wegen der Methodik der Schmelzpunktsbestimmung vgl. OHLMÜLLER-SPITTA²) angeben.

b) Entnahme und Verwahrung der Wasserproben.

Hierüber enthalten die früheren amtlichen Vorschriften keine ins Einzelne gehenden Angaben, es steht aber fest, daß die Voraussetzung für das richtige Ergebnis einer Wasseruntersuchung eine einwandfreie Probeentnahme ist: Einwandfrei bedeutet in diesem Falle folgendes: Die Probe muß an der richtigen Stelle und zur richtigen Zeit entnommen werden, es dürfen in die entnommene Wasserprobe keine nicht von vornherein in ihr enthaltenen Keime durch die Manipulationen bei der Entnahme hineinkommen, andererseits dürfen sich auch keine Einflüsse des Entnahmegefäßes oder äußere Einwirkungen (Erwärmung, Belichtung) in der Weise bemerklich machen, daß ein Absterben oder eine Schwächung der im Wasser befindlichen Keime oder eine unkontrollierbare Vermehrung der Wasserbakterien stattfindet. Dies ist von besonderer Bedeutung dann, wenn die bakteriologische Untersuchung nicht unmittelbar nach der Entnahme eingeleitet werden konnte, sondern eine gewisse Zeit bis zur Verarbeitung der Proben vergehen muß. Am einfachsten gestaltet sich die Probeentnahme an einer Wasserleitung. Hier flammt man den Hahn mit einer kleinen Lötlampe (Abb. 4) ab oder reibt ihn außen und innen mit einem in 70 vol.-%igen Alkohol getauchten Wattebausch gründlich ab und läßt das Wasser zunächst in mäßigem Strom etwa 20 Minuten ablaufen. Dann hält man, ohne den Ablauf zu drosseln, das sterilisierte Glaskölbchen

¹ Vgl. dieses Handbuch, Bd. II, S. 1562, Abb. 9.

² OHLMÜLLER-SPITTA: Handbuch, S. 270.

oder das sterilisierte Reagensglas nach Entfernung des Wattestopfens darunter und füllt es höchstens zu zwei Drittel mit der Probe. Nach Wiederverschluß wird dann das Gefäß für die Untersuchung vor Licht geschützt beiseite gestellt.

Bei Pumpbrunnen ist ebenfalls ein 20 Minuten¹ langes Abpumpen des Wassers notwendig, um das aus dem Boden stammende frische Wasser zu

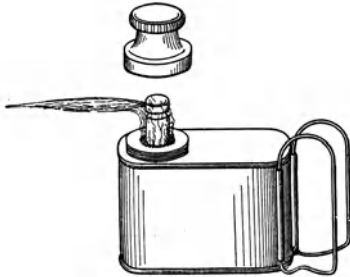


Abb. 4. Spiritusabflammlämpchen. (Aus OHLMÜLLER und SPITTA.)

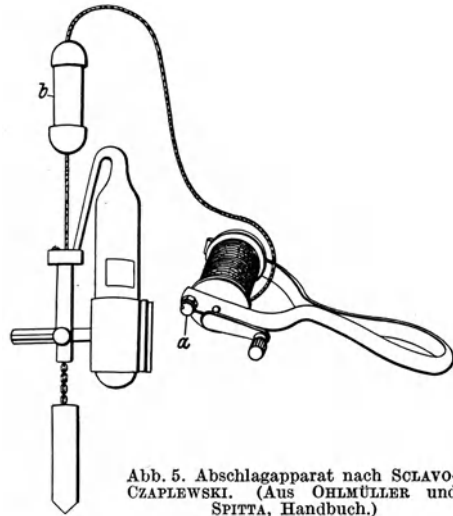


Abb. 5. Abschlagapparat nach SCLAVO-CZAPLEWSKI. (Aus OHLMÜLLER und SPITTA, Handbuch.)

erhalten. Das heraufgepumpte Wasser muß sorgfältig daran gehindert werden, in den Brunnen wieder zurückzufließen (Sorge für glatten Ablauf). Ob vor der Probeentnahme eine Desinfektion des Brunnens vorzunehmen ist, wird in der Regel der Medizinalbeamte zu entscheiden haben. Soll eine Wasserprobe aus einem Kesselbrunnen unter Umgehung einer Pumpvorrichtung oder aus einer



Abb. 6. Entnahmeapparat nach OLSZEWSKI. (Aus OHLMÜLLER und SPITTA, Handbuch.)

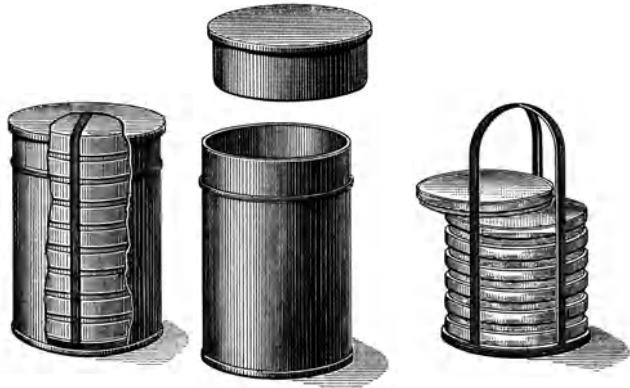


Abb. 7. Kupferbüchsen mit PETRI-Schalen. (Aus OHLMÜLLER und SPITTA.)

anderen tiefgelegenen Wasseransammlung (Reinwasserbehälter, See, Talsperre usw.) freihändig entnommen werden, so muß man sich besonderer Entnahmeverrichtungen bedienen, unter denen der Apparat nach SCLAVO-

¹ Hat ein Kesselbrunnen nur wenig Wasser, so muß die Dauer des Abpumpens zur Vermeidung des Aufwirbelns von Bodenschlamm verkürzt werden.

CZAPLEWSKI¹, der sog. „Taucher“ nach KRUSE² und der Entnahmeapparat nach OLSZEWSKI³ die bekanntesten sind (Abb. 5—6). Da hierbei das Entnahmegefäß selbst in das Wasser eingetaucht wird, muß es nicht nur innen, sondern auch außen keimfrei sein. Man erreicht letzteres am besten, indem man die betreffenden Gefäße in einer Papierhülle im Heißluftschrank sterilisiert und diese Papierhülle erst unmittelbar vor dem Eintauchen des Entnahmegefäßes in das zu untersuchende Wasser mit einer sterilisierten Pinzette (bzw. mit einer Pinzette, deren Spitzen man kurz vorher in einer Spiritus- oder Gasflamme erhitzt hat) entfernt. Die übrigen Teile des Entnahmegefäßes (Halteschnur usw.) müssen, soweit sie mit dem Wasser in Berührung kommen, vorher durch Abreiben mit 70 Vol.-% Alkohol nach Möglichkeit entkeimt werden.



Abb. 8. Wasserpipette mit 2 Marken. (Aus OHLMÜLLER und SPITTA, Handbuch.)

Die bakteriologische Untersuchung soll, wie mehrfach betont, möglichst sofort nach Entnahme der Probe an Ort und Stelle, d. h. in einem geeigneten Raum in der Nachbarschaft vorgenommen werden. Es müssen also außer den Entnahmegefäßen eine Reihe von Vorrichtungen für die Untersuchung mitgenommen werden, von denen zu nennen wären: sterile PETRI-Schalen (Abb. 7), Reagensgläser mit je 10 ccm steriler Nährgelatine gefüllt, eventuell auch Röhrchen, von denen jedes 9 ccm physiologischer Kochsalzlösung enthält, zwecks Ermöglichung von Verdünnungen, sterilisierte, in $\frac{1}{10}$ ccm geteilte Wasser-

pipetten von je 1 ccm Inhalt (Abb. 8), ein kleines, am besten zusammenlegbares Reagensglasgestell, ein kleines Wasserbad mit Spirituslampe (Abb. 9), eine kleine Lötlanze (sog. „Tinol“-Lampe) zum Abflammen (Abb. 4), ein

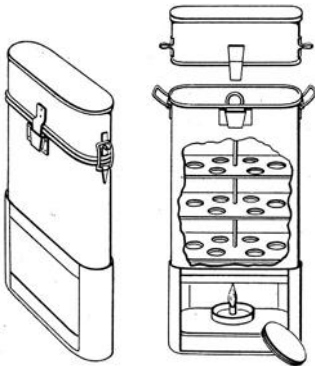


Abb. 9. Zusammenschiebares Wasserbad. (Aus OHLMÜLLER und SPITTA, Handbuch.)

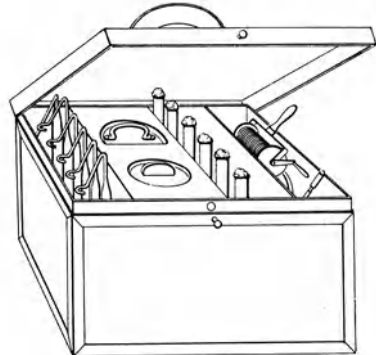


Abb. 10. Kasten für die Entnahme von Wasserproben mit Kühler. (Aus OHLMÜLLER und SPITTA, Handbuch.)

Fläschchen mit Brennspritus, ein Thermometer zum Messen der Wassertemperatur des Wasserbades (dieses kann an Ort und Stelle nötigenfalls auch durch ein Gefäß mit Wasser von 40° C ersetzt werden) usw. In der warmen

¹ Das Entnahmegefäß besteht in einem evakuierten Gläschen mit umgebogener Spitze. Diese Spitze wird in der gewünschten Tiefe durch das an einem dünnen Kupferkabel, das als Halteschnur dient, herabgleitende Fallgewicht zertrümmert, so daß das Wasser einströmen kann. Vgl. OHLMÜLLER-SPITTA: Handbuch, S. 425. — v. ANGERER: Methodik, S. 222.

² KRUSE: Zeitschr. Hygiene 1908, 59, 6.

³ Vgl. OHLMÜLLER-SPITTA: Handbuch, S. 426.

Jahreszeit ist ferner unbedingt die Möglichkeit, die gefertigten Kulturen durch Eis zu kühlen, vorzusehen.

Für alle diese Dinge braucht man einen oder zwei geeignete Transportkästen. Jeder, der häufig solche Untersuchungen ausführt, stellt sich das notwendige Rüstzeug gewöhnlich nach seinem Geschmack zusammen. Für Untersucher, denen um eine fertige Ausrüstung zu tun ist, können die folgenden, als praktisch erprobten Transportgeräte empfohlen werden:

I. Ein thermisch gut isolierter Kasten zur Beförderung eines Eisbehälters (der zugleich als Plattengießapparat verwendet werden kann), der Entnahmegefäße (sterile Abschlagröhrchen oder sterile Reagensgläser), eines Abschlagapparates nach SCLAVO-CZAPLEWSKI, dreier Stellschrauben und einer Wasserwaage. Hersteller: Paul Altmann, Berlin NW 6 (Abb. 10).

II. Eine ebenfalls thermisch isolierte Kupfertrommel zur Aufnahme einer Kupferbüchse (in der Mitte) mit sterilen PETRI-Schalen, eines kreisförmigen Reagensglasgestells aus Kupfer, das nur die oberen zwei Drittel des Trommelraumes ausfüllt, während das untere Drittel durch zwei Einwurfschächte mit klein gestoßenem Eis gefüllt werden kann. Hersteller: Paul Altmann, Berlin NW 6 (Abb. 11).

Die sterilisierten Wasserpipetten in der Kupferbüchse sind für sich besonders mitzunehmen, ebenfalls Wasserbad, Thermometer, Lötlampe, Bandmaß, Farbstift usw.

Es dürften hier einige Worte darüber am Platze sein, ob die Versendung von Proben zur bakteriologischen Untersuchung an die in Frage kommenden Untersuchungsstellen vom Orte der Entnahme aus zugänglich ist. Hierzu vgl. im einzelnen die Ausführungen bei v. ANGERER (S. 213) und OHLMÜLLER-SPITTA (dort S. 241). Man wird den Standpunkt vertreten müssen, daß die bakteriologische Untersuchung übersandter (in Eis verpackter) Proben nur ein Notbehelf sein kann, daß sie zur Feststellung der Keimzahl überhaupt abzulehnen ist und daß die Untersuchung einer in Eis verpackt eingesandten Probe (einwandfreie Entnahme und Verpackung vorausgesetzt) auf ihren Gehalt an *B. coli* allenfalls duldbar erscheint. Dabei muß aber die Einschränkung gelten, daß das Ergebnis nur dann gewertet werden darf, wenn die Abwesenheit von *B. coli* festgestellt werden konnte. Die Versendung muß durch besonderen Boten oder durch die Post als dringendes Paket erfolgen.

c) Anlage, Aufbewahrung und Konservierung der Kulturplatten.

Die amtliche Vorschrift lautet: „Nach der Entnahme der Wasserproben sind möglichst bald die Kulturen anzulegen, damit die Fehlerquelle ausgeschlossen wird, die aus der Vermehrung der Keime während der Aufbewahrungszeit des Wassers entsteht. Die Gelatineplatten sind daher möglichst unmittelbar nach Entnahme der Wasserproben anzulegen.“

Die zum Abmessen der Wassermengen für das Anlegen der Kulturplatten zu benutzenden Pipetten müssen mit Teilstrichen versehen sein, welche gestatten, Mengen von 0,1—1 ccm Wasser genau abzumessen. Sie sind in gut schließenden Blechbüchsen durch einstündiges Erhitzen auf 130—150° im Trockenschrank zu sterilisieren (vgl. S. 227).

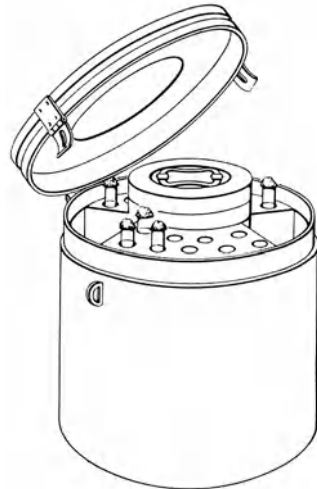


Abb. 11. Transportkasten für Gelatineröhrchen und PETRI-Schalen mit Eiskühlung. (Aus OHLMÜLLER und SPITTA.)

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

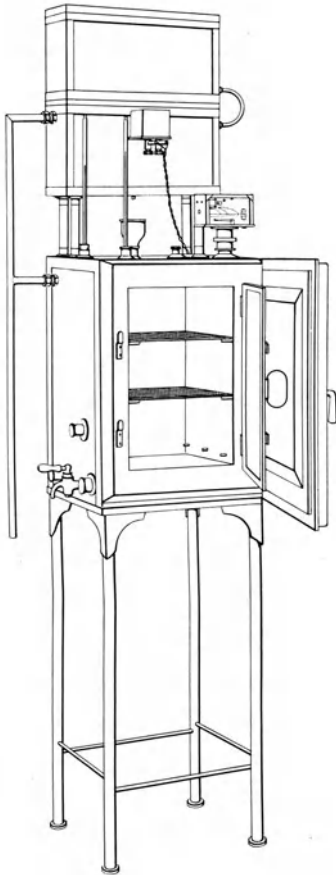


Abb. 12. Thermostat mit Wasserkühlung. (Aus OHELMÜLLER und SPITTA, Handbuch.)

Das Anlegen der Gelatineplatten soll in der Weise erfolgen, daß die aus der zu untersuchenden Wasserprobe mit der Pipette unter der üblichen Vorsicht herausgenommene Wassermenge in ein Petrischälchen entleert und dazu gleich darauf der zwischen 30 und 40° verflüssigte Inhalt eines Gelatineröhrchens gegossen wird. Wasser und Gelatine werden alsdann durch wiederholtes sanftes Neigen des Doppelschälchens miteinander vermischt; die Mischung wird gleichmäßig auf dem Boden der Schale ausgebreitet und zum Erstarren gebracht.“

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

Die Einhaltung dieser letzten wichtigen Vorschrift stößt in der Praxis häufig auf Schwierigkeiten. Nur größere Wasserwerkslaboratorien werden sich gewöhnlich einen Thermostaten anschaffen, der mit der niedrigen Temperatur von 22° arbeitet¹. In der warmen Jahreszeit sind derartige Thermostaten aber notwendig, es sei denn, daß man über einen Raum verfügt, in welchem die Temperatur sich nur innerhalb der angegebenen Grenzen auch im Sommer hält. Die Thermostaten haben zweckmäßig elektrische Heizung mit Thermoregulatoren, die zugleich beim Überschreiten der Temperatur von 22° den Zufluß von Kühlwasser einschalten (Abb. 12). Steht ein solcher Schrank im Laboratorium zur Verfügung, so empfiehlt es sich, die an Ort und Stelle gefertigten Kulturplatten zunächst unter Eiskühlung aufzubewahren, so zum Laboratorium zu transportieren und sie erst hier dem auf

22° C eingestellten Schrank zu überantworten. Muß die Aufbewahrung aber in einem Zimmer erfolgen, so empfiehlt sich zur Kontrolle der Wärmeverhältnisse die gleichzeitige Aufhängung eines Maximum-Minimum-Thermometers oder noch besser die Aufstellung eines registrierenden Thermometers (Thermograph).

Werden, was übrigens, wie oben schon erwähnt, in Deutschland nicht üblich ist, Agarplatten statt der Gelatineplatten benutzt, so werden die Platten im Brutschrank bei 37° aufbewahrt, dann aber nicht nach 48 sondern bereits nach 24 Stunden gezählt.

Die Improvisierung von Brutschränken wird für den Chemiker kaum je notwendig werden, da er an ortsfeste Laboratorien gebunden zu sein pflegt.

¹ Vgl. auch dieses Handbuch, Bd. II, S. 1560.

Noch einige Worte zur Technik des Plattengießens (richtiger: Schalen-gießens):

Die Wasserpipetten, am besten aus Jenaer Glas, fassen je 1 ccm. Als Unterteilung genügt eine solche in Zehntel Kubikzentimeter. Zu beachten ist, ob die Pipetten auf Auslauf geeicht sind oder ob sie auch bei 1,0 eine Marke haben. Beide Arten von Pipetten haben ihre Vor- und Nachteile. Auch bei den PETRI-Schalen soll die Qualität des Glases gut sein, damit sie die hohe Sterilisationswärme aushalten. Zu achten ist auf vollständig ebene Böden der Schalen. Im übrigen haben die in den letzten Jahren neu auf den Markt gebrachten Kulturschalen für die gewöhnliche Keimzählung keine Vorteile. Daß bei der Reinigung der Glasgeräte, insbesondere auch der Pipetten und PETRI-Schalen die Verwendung chemisch wirkender Desinfizientien peinlich zu vermeiden ist, wurde schon erwähnt (vgl. S. 211). Bactericid wirkende Reinigungsmittel (Salzsäure u. dgl.) müssen, wenn nicht vermeidbar, durch sehr gründliches mehrfaches Spülen restlos beseitigt werden. Manche unerklärliche Untersuchungsergebnisse beruhen auf Nichtachtung dieser Vorschrift.

Die sauberen Pipetten werden in passenden „viereckigen“ (vgl. Abb. 10 im II. Bande dieses Handbuchs S. 1562) oder runden Blechbüchsen im Heißluftschrank sterilisiert. Auch die PETRI-Schalen schließt man zu diesem Zweck gewöhnlich in Metalltrommeln ein (Abb. 7). Um ganz sicher zu gehen, empfiehlt es sich, die Sterilisationstemperatur noch etwas über die in den Vorschriften (vgl. S. 225) angegebene (eine Stunde bei 130—150° C) zu erhöhen und zwei Stunden bei 150—160° (oder eine Stunde bei 175—180° C) zu erhitzen (vgl. S. 208)¹.

Bei der Entnahme von sterilisierten Pipetten aus den Blechbüchsen muß vorsichtig vorgegangen werden, um ihre Infektion durch die Finger zu vermeiden. Bei waagerechter Haltung der geöffneten Büchse werden die Pipetten jeweils durch Rütteln soweit herausgetrieben, daß man eine einzelne mit den Fingern erfassen kann, ohne die übrigen zu berühren. Der Rand der abgelegten Büchse soll dabei über die Kante des Arbeitstisches herausragen. Vor Anlage der Kulturplatten werden die im Wasserbade von nicht über 35° C verflüssigten Gelatineröhrchen von ihrem Watteverschluß befreit und ihr Rand kurz abgeflammt. Ob die Einsaat des Wassers jeweils in das Gelatineröhrchen oder unmittelbar in die PETRI-Schale erfolgen soll, darüber bestehen Meinungsverschiedenheiten. Nach der amtlichen Vorschrift ist der letztere Weg zu wählen. Ich persönlich glaube, daß die Mischung zwischen Nährgelatine und Wasser gründlicher erfolgt, wenn man das Wasser zunächst in das Röhrchen gibt, durch vorsichtiges Hin- und Herneigen desselben so lange mischt, bis die „Schlieren“ verschwinden und dann erst ausgießt und daß der Fehler, der dadurch entsteht, daß ein kleiner Rest der mit Wasser vermischten Nährgelatine im Röhrchen verbleibt und die in ihm enthaltenen Keime sich mithin der Zählung entziehen, gewöhnlich belanglos ist. Auch v. ANGERER (S. 213) bevorzugt die Mischung im Röhrchen. Vor dem Ausgießen der Nährgelatine ist das Röhrchen außen abzutrocknen, damit kein Wasser aus dem Wasserbad mit in die Schale tropft, der Rand des Röhrchens ist kurz abzuflammen, sodann ist der Deckel der PETRI-Schale an der einen Seite lediglich zu lüften und der Inhalt des Röhrchens durch diesen Spalt vorsichtig in die Schale zu entleeren. Hier erfolgt durch Neigen und Drehen eine nochmalige Durchmischung von Wasser und Nährgelatine. Sodann stellt man die genau signierte Schale auf eine saubere horizontale Fläche, die im Sommer zweckmäßig von unten durch kaltes Wasser

¹ Im übrigen vgl. hierzu die Ausführungen in Bd. II dieses Handbuchs auf S. 1561 bis 1562.

oder Eis gekühlt wird (vgl. hierzu das über Plattengießapparate in OHLMÜLLER-SPITTA'S Handbuch, S. 281 ausgeführte und die Abb. 19 und 20 im II. Bd. dieses Handbuches). Nach dem völligen Erstarren der Gelatine, das nicht allzu rasch zu erfolgen pflegt, werden die Schalen in den Brutschrank von 20—22° C oder in einen Raum von gleicher Temperatur, vor Staub und Licht geschützt, eingestellt und 48 Stunden sich selbst überlassen.

Dann erfolgt die „Keimzählung“¹. Ist die Vornahme der Zählung aus äußeren Gründen nicht sofort möglich und wird darauf verzichtet, die auf der



Abb. 13. Gelatineplatte mit Wasser beimpft. (Aus OHLMÜLLER und SPITTA, Handbuch.) Natürl. Größe.

Nährgelatine aufgegangenen Kolonien näher bakteriologisch zu untersuchen, so kann man das weitere Wachstum der Kolonien auf der Platte am einfachsten dadurch verhindern, daß man zwischen Schalenboden und Deckel einige Tropfen Formalin gibt, am besten durch Einlegung eines mit einigen Tropfen Formalin getränkten, nach der Größe des Deckels zugeschnittenen Filterpapiers. Man kann auf diese Weise die Kulturschalen ziemlich lange konservieren, hüte sich aber davor, in die Nähe solcher konservierter Schalen solche zu stellen, die sich noch entwickeln sollen, da sonst die flüchtigen Formalindämpfe auch diese beeinflussen könnten.

d) Keimzählung.

Amtliche Vorschrift: „Die Zahl der entwickelten Kolonien ist 48 Stunden nach Herrichtung der Kulturplatten mit Hilfe der Lupe und nötigenfalls einer Zählplatte festzustellen. Die gefundene Zahl ist unter Bemerkung der Züchtungstemperatur in die fortlaufend geführten Tabellen einzutragen.“

¹ Vgl. hierzu auch das Kapitel V in diesem Handbuch, Bd. II, S. 1592f.

Die Vermehrungsgeschwindigkeit der im Wasser vorkommenden Bakterienarten ist sehr verschieden. Infolgedessen wird nach 48 Stunden nur ein Teil der Keime sich so stark durch Spaltung vermehrt haben, daß sie auf der Gelatineplatte als Kolonien erkennbar werden. Bei längerem Zuwarten würde also die Anzahl der Kolonien zunehmen. Alle Bestrebungen, den letzten etwa noch im Wasser befindlichen, langsam wachsenden Keim zur Entwicklung zu bringen, müssen vom praktischen Standpunkt aus als abwegig bezeichnet werden, denn das Ergebnis einer bakteriologischen Wasseruntersuchung muß möglichst bald vorliegen, will man aus ihm die nötigen Folgerungen mit Nutzen ziehen. Das wäre aber unmöglich, wenn man, wie es vorgeschlagen worden ist, die Kulturplatten etwa 8—10 Tage bis zur endgültigen Zählung stehen ließe. Schon die Zeit von 48 Stunden, die eine Gelatinekulturplatte braucht, um „auszureifen“, ist eigentlich zu lang für die praktische Trinkwasserkontrolle und man sucht daher seit langem nach Verfahren, um auf bakteriologischem Wege zu einem schnelleren Einblick in die augenblickliche hygienische Beschaffenheit eines Wassers zu kommen. Die Untersuchung auf *B. coli* (s. S. 237) erlaubt ein etwas schnelleres Arbeiten.

Die durch Zählung der nach 48 Stunden langer Aufbewahrung bei 22° C auf der Gelatineplatte entwickelten Kolonien festgestellte „Keimzahl“ bedeutet also durchaus keinen absoluten, sondern nur einen relativen, konventionellen Wert und die Beurteilung des Wassers auf Grund der Keimzahl ist, um es noch einmal zu betonen, praktisch überhaupt nur dann möglich, wenn überall und stets peinlich genau nach der gleichen Methodik gearbeitet wird. In den langen Jahren, die verstrichen sind, seit ROBERT KOCH dieses Verfahren der hygienischen Wasseruntersuchung geschaffen hat, hat es sich gezeigt, daß die Methode unter den vorstehend gemachten Voraussetzungen und wenn die Ergebnisse verständlich ausgewertet werden, Brauchbares leistet. Das gilt mindestens für die Prüfung künstlicher Bakterienfilter, bei denen es sogar erlaubt ist, mit sog. „Grenzwerten“ zu arbeiten. Diese Grenzwerte, aus der praktischen Erfahrung heraus entstanden, waren nicht immer die gleichen. So heißt es in dem Bericht, den ROBERT KOCH¹ im Jahre 1887 erstattet hat, daß der zulässige Grenzwert im Filtrat 300 Mikroorganismen im ccm betrage. In der sehr eingehenden und grundlegenden Arbeit von PLAGGE und PROSKAUER² wird für den nämlichen Zeitraum die Frage nach der zulässigen bakteriologischen Grenzzahl für Filtrate von Sandfiltern eingehend erörtert und vorgeschlagen, zu verlangen, daß frisch filtriertes Wasser einen Keimgehalt von höchstens durchschnittlich 50—150 pro 1 ccm haben sollte. Der gleiche Wert solle für Röhrenbrunnen gelten. Das Wasser nicht absolut wasserdicht konstruierter Kesselbrunnen müsse, gleichgültig, welches Ergebnis die bakteriologische Untersuchung ergäbe, überhaupt als hygienisch unbrauchbar abgelehnt werden. In den vorstehend oft genannten, 1899 unter Leitung des Reichsgesundheitsamts aufgestellten „Grundsätzen für die Reinigung von Oberflächenwasser durch Sandfiltration“ (vgl. S. 219) hat man dann folgende Formulierung gewählt (§ 1a): „Die Wirkung der Filter ist als eine befriedigende anzusehen, wenn der Keimgehalt des Filtrats jene Grenze nicht überschreitet, welche erfahrungsgemäß durch eine gute Sandfiltration für das betreffende Wasserwerk erreichbar ist. Ein befriedigendes Filtrat soll beim Verlassen des Filters in

¹ ROBERT KOCH: Über die Untersuchungen des Berliner Leitungswassers in der Zeit vom 1. Juni 1885 bis 1. April 1886. Berlin: Julius Springer 1887.

² PLAGGE u. PROSKAUER: Bericht über die Untersuchung des Berliner Leitungswassers in der Zeit vom 1. Juni 1885 bis 1. April 1886. Zeitschr. Hygiene 1887, 2, 401—490 (S. 480f.).

der Regel nicht mehr als ungefähr 100 Keime im Kubikzentimeter enthalten.“ Daß diese Grenzzahl nicht schematisch, sondern mit Überlegung gehandhabt werden muß, liegt auf der Hand. Siehe Näheres S. 325.

Nach Nährböden zu suchen, welche eine größere Anzahl von Keimen aufgehen lassen als die Nährgelatine, heißt also die Absicht verkennen, welche zur Aufstellung der „Grundsätze für die Reinigung von Oberflächenwasser“ geführt hat. Gefehlt hat es an solchen Versuchen nicht¹.

Bei der gegebenen Temperatur von 20—22° C wachsen, wie schon erwähnt, die einzelnen im Wasser vorhandenen Bakterienarten verschieden rasch (vgl. S. 207) und es gibt einige unter ihnen, bei denen Zellteilung und Koloniebildung so schnell erfolgen, daß, wenn dabei zugleich eine Verflüssigung der Nährgelatine stattfindet (vgl. Abb. 13), eine Zerstörung der Kulturplatte auch schon vor Ablauf von 48 Stunden möglich ist, allerdings nur bei dichter Besäung. Im übrigen sind solche Zufälle auch nicht selten dadurch bedingt, daß der Schmelzpunkt der Nährgelatine infolge fehlerhafter Herstellung des Nährbodens zu niedrig liegt. Man prüfe also in solchen Fällen den Schmelzpunkt noch einmal (vgl. S. 222).



Abb. 14. Zähllupe.
(Aus OHLMÜLLER
und SPITTA,
Handbuch.)

a) **Zählung mit der Lupe.** Die Zählung der Kulturplatten kann mit der Lupe und mit dem Mikroskop erfolgen. Die erstere Art ist bei der Trinkwasseruntersuchung die übliche und auch in der amtlichen Anweisung vorgesehen². Voraussetzung für die Durchführung der Zählung mit der Lupe ist, daß sich nicht zu viel Kolonien auf der Platte entwickelt haben. Bis zu etwa 300 Kolonien lassen sich vollständig auszählen, sind mehr vorhanden, und ist die Verteilung der Kolonien über die Platte sehr gleichmäßig (eine Voraussetzung dafür war u. a.: ebener Boden der Kulturschale, gute Durchmischung von Wasser und Nährgelatine beim „Gießen“ der Platte und Erstarrung der Gelatine auf völlig horizontaler Fläche), so pflegt man die ungefähr vorhandene Menge der Kolonien lieber zu berechnen. Als Hilfsmittel bei der Zählung wird am besten die Zählplatte nach WOLFFHÜGEL³ benutzt. Die Zähllupe soll eine etwa 6fache Vergrößerung haben. Ob man sie an einem Griff in der Hand hält oder ob man eine auf drei Beinen stehende verschiebbare Lupe (vgl. Abb. 14) benutzt, ist minder wichtig, im allgemeinen ist das Zählen mit der dreibeinigen Stativlupe bequemer. Man legt die Kulturplatte, um bei der Zählung eine parallaktische Verschiebung zu vermeiden, dicht unter die mit dem Liniennetz versehene PETRI-Schale nach Entfernung des Deckels mit der Öffnung nach unten auf die schwarze Glas- (oder Holz-)platte, so daß der Boden der PETRI-Schale der Zählplatte dicht anliegt. Die Zählplatte ist in 1 qcm große Quadrate eingeteilt. Die vier mittelsten Quadrate und die von hier aus diagonal nach den Ecken der Zählplatte ausstrahlenden vier Reihen weisen in den Feldern noch Unterteilungen in je 9 kleinere Quadrate auf. Kann man die PETRI-Schale nicht ganz auszählen, indem man die Lupe planmäßig über sie hinwandern läßt, so legt man

¹ Auch die Vorschläge, eine Verbilligung der Nährböden durch Ersatz des Fleischextraktes z. B. durch Hefeextrakt (vgl. LICHTENSTEIN: Zentralbl. Bakteriol. I 1923, 90, 389 und HÖRNING: Zentralbl. Bakteriol. 1925, 96, 73) zu erreichen, oder ihre Herstellung zu vereinfachen, in dem man z. B. die (billige) Kieselsäure als gelierenden Stoff an Stelle des Agars verwendet (vgl. H. O. HEFTCHE und H. MÜNCH: Arch. Hygiene 1937, 119, 168), haben bisher die üblichen Grundlagen der Nährböden für die bakteriologische Untersuchung (Fleischwasser, bzw. Fleischextrakt, Pepton, Gelatine und Agar) nicht zu verdrängen vermocht.

² Eine gute Anweisung zur Keimzählung und alle hierzu notwendigen Vorarbeiten gab der von HAYO BRUNS-Gelsenkirchen im amtlichen Auftrage herausgegebene „Leitfaden für die Ausführung bakteriologischer Wasseruntersuchungen“. Berlin: Richard Schoetz 1906.

³ Vgl. dieses Handbuch, Bd. II, S. 1593, Abb. 38.

sie so unter die Zählplatte, daß ihr Zentrum mit dem der Zählplatte zusammenfällt. Dann zählt man die vier Mittelquadrate aus und noch je zwei in den vom Mittelpunkt ausgehenden vier diagonalen Strahlen also $8 + 4 = 12$. Eine PETRI-Schale hat einen Durchmesser von 9 cm im Lichten und bedeckt von der Zählplatte gerade so viel Fläche, daß diese 12 Felder noch gezählt werden können. Die nutzbare Fläche einer solchen PETRI-Schale beträgt rund 64 qcm. Addiert man daher die in 12 Gesichtsfeldern gezählten Kolonien, so braucht man diese Zahl nur mit 5,3 zu multiplizieren, um rechnerisch die vermutlich auf der ganzen Platte vorhandene Zahl von Kolonien zu erhalten¹.

Beispiel: Zur Anlage der Gelatineplatte wurde 0,1 ccm Wasser benutzt. Die Zählung ergab in den 12 Gesichtsfeldern folgende Kolonienmengen: 21, 18, 17, 20, 24, 16, 19, 22, 17, 20, 23, 18, zusammen also 235 Kolonien in 12 Quadraten, mithin $5,3 \times 235 = 1246$ Kolonien auf der ganzen Platte. Aus 1 ccm des untersuchten Wassers (die Keimzahlen werden stets auf 1 ccm Wasser bezogen) würden sich also rund 1246×10 , also 12460 Kolonien entwickelt haben. Man rundet solche durch Berechnung bzw. Schätzung gewonnenen Zahlen natürlich ab, hier also beispielsweise auf 12500 oder 13000, um nicht eine Genauigkeit vorzutäuschen, die tatsächlich nicht vorhanden ist.

Auch bei hohem Keimgehalt eines Wassers ist die Zählung mit der Lupe möglich, wenn das Wasser vorher um das 10- oder 100fache mit sterilem Wasser verdünnt worden ist.

b) **Mikroskopische Zählung.** Die mikroskopische Zählung der Kolonien bei der bakteriologischen Wasseruntersuchung ist besonders von M. NEISSER² und von F. KONRICH³ empfohlen worden. Die Ergebnisse der Lupenzählung und der mikroskopischen Zählung sind aber nicht miteinander vergleichbar, auch ist die mikroskopische Zählung nur anwendbar bei keimreichen Wässern, also weniger bei Trinkwässern, als bei ungereinigten Oberflächewässern. Da auch die mikroskopische Zählung nicht frei von Fehlerquellen ist und eine absolut gleichmäßige Verteilung der Kolonien über die ganze Platte voraussetzt, wird man sie bei der praktischen Trinkwasseruntersuchung nur selten in Anwendung bringen.

Im folgenden möge die Art der Berechnung unter Verwendung bestimmter Objektive und Okulare (vgl. S. 204) angegeben werden. Zum Zählen dient am einfachsten ein gewöhnliches Zählmikroskop (Abb. 15).

¹ Beim Auszählen von Kolonien unter der Lupe kann man, um zu vermeiden, daß eine Kolonie doppelt gezählt wird, jede gezählte Kolonie mit Hilfe einer Feder auf dem Glase mit einem Punkt (Tinte, Skribtol oder Farbstift) versehen. Um zu vermeiden, daß man die Zahlen im Kopf behalten muß, hat БУДНУ einen kleinen Apparat in Form einer Feder mit anhängender Zählvorrichtung konstruiert. Bei jedem Aufdrücken der Feder auf das Glas der PETRI-Schale über einer Kolonie springt die Zählvorrichtung um eine Nummer weiter (Bezugsquelle F. Hugershoff, Leipzig). KONRICH hat den Gebrauch kleiner Zählmaschinen empfohlen, die im Handel (Apparatefabrik B. Thormann, Berlin NO 18, Waßmannstr. 25/26) zum Preise von je 12 RM zu haben sind und die das Auszählen sehr erleichtern sollen. Bei mikroskopischer Zählung der Kolonien (s. unten) dient ein mit Taste versehenes Maschinchen zum Zählen der Kolonien, das mit Druckknöpfchen versehene zum Zählen der Gesichtsfelder. Man kann damit vierstellige Zahlen aufschreiben (Bezugsquelle: „La bag“ Berlin NW 7).

² M. NEISSER: Zeitschr. Hygiene 1895, 20, 119.

³ F. KONRICH: Zentralbl. Bakteriol. I Orig. 1929, 115, 108.

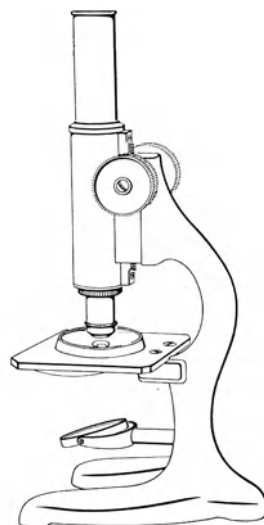


Abb. 15. Zählmikroskop.
(Nach OHLMÜLLER und SPITTA,
Handbuch.)

Ist s die Anzahl der in 30 mikroskopischen Gesichtsfeldern gezählten Kolonien, $s/30$ also die Anzahl der auf ein Gesichtsfeld entfallenden Kolonien, x die Gesamtanzahl der auf der Platte befindlichen Kolonien, r der Radius der Platte (bei PÉTRI-Schalen von 90 mm Durchmesser also 45 mm) und ϱ der Radius des mikroskopischen Gesichtsfeldes, wie ihn die Messung mit dem Objektmikrometer ergeben hat, so verhält sich die Anzahl der Kolonien in einem mikroskopischen Gesichtsfeld zu der Gesamtanzahl der Kolonien auf der Platte wie die Fläche des mikroskopischen Gesichtsfeldes zu der Fläche der Platte, also

$$\frac{s}{30} : x = \varrho^2 \pi : r^2 \pi,$$

d. h.

$$x \cdot \varrho^2 \pi = \frac{s}{30} \cdot r^2 \pi$$

oder

$$x = \frac{s}{30} \cdot \frac{r^2}{\varrho^2}.$$

Der Ausdruck

$$\frac{r^2}{\varrho^2 \cdot 30}$$

ist nun aber für dieselbe Plattengröße und bei Benutzung der gleichen optischen Systeme ein konstanter Wert, den man sich ausrechnet. Setzt man nun für s die Werte 1—10 ein und multipliziert damit den Wert

Berechnungstabelle für einen inneren
Schalendurchmesser von 90 mm.

Anzahl der in 30 Gesichtsfeldern gezählten Kolonien	Anzahl der Kolonien auf der ganzen Platte		
	Okular 1, Objektiv 3, 2 $\varrho = 2,74$ mm	Okular 4, Objektiv 3, 2 $\varrho = 1,80$ mm	Okular 4, Objektiv 3, Okularnetz, 25 Quadrate bedecken 0,7569 qmm
1	35,963	83,333	280,089
2	71,926	166,666	560,178
3	107,889	249,999	840,267
4	143,852	333,332	1120,356
5	179,815	416,665	1400,445
6	215,778	499,998	1680,534
7	251,041	583,331	1960,723
8	287,704	666,664	2240,712
9	323,667	749,997	2520,801
10	359,630	833,330	2800,890

$\frac{r^2}{\varrho^2 \cdot 30}$, so erhält man x , d. h. die Gesamtzahl der auf der Platte vorhandenen Kolonien. Durch entsprechende Kommaverschiebung und Addition kann man auch für s -Werte, welche 10 übersteigen, die zugehörigen Zahlen leicht ermitteln.

In derselben Weise stellt man sich auch eine Tabelle für das Okularnetzmikrometer her, indem man sich mit Hilfe des Objektmikrometers die scheinbare Größe des Netzes (25 Quadrate) berechnet. Gezählt werden nur die innerhalb der 25 Quadrate im Gesichtsfeld liegenden Kolonien.

Die nebenstehende Tabelle gilt für Platten von 90 mm lichtem Durchmesser und ist berechnet für ein Leitzsches Objektiv Nr. 3, kombiniert mit den Okularen 1 und 4. In der 3. Kolonne sind die Zahlen angegeben bei Benutzung des Okularnetzes¹.

3. Schätzung der Keimzahl mit Hilfe der Verdünnungsmethode.

Statt einer genauen Keimzählung kann man zur ungefähren Schätzung der im Wasser vorhandenen Bakterienmenge — das Verfahren empfiehlt sich hauptsächlich für bakterienreiche Wässer — die Verdünnungsmethode anwenden. Zu diesem Zweck werden einige sterile Reagensröhrchen mit je 9 ccm steriler klarer Nährlösung (z. B. Peptonwasser oder Nährbouillon) beschickt und außen mit Nummern oder Buchstaben (1, 2, 3 usw. oder a, b, c usw.) gekennzeichnet. In das Röhrchen 1 bzw. a kommt ein Kubikzentimeter des zu untersuchenden Wassers (bakteriologische Vorsichtsmaßnahmen sind hierbei genau zu beobachten!). Nach gründlicher Mischung durch Neigen

¹ Diese Zahlen gelten nicht für alle Objektive Nr. 3 und Okulare Nr. 1 und 4 der Firma Leitz. Eine Kontrollmessung mit dem Objektmikrometer ist bei jedem neuen System vorzuschicken.

und Drehen (nicht durch Schütteln!) des Röhrchens, wird aus Röhrchen 1 1 ccm in das Röhrchen Nr. 2 gebracht und wieder gemischt, von diesem wieder 1 ccm in das dritte Röhrchen usw. Hätte man in dieser Weise z. B. 5 Röhrchen gefertigt und zeigte von diesen 5 Röhrchen nach 24stündiger Bebrütung bei 37° C oder nach 48stündiger Bebrütung bei 22° C nur Röhrchen 1—3 eine Trübung, während Röhrchen 4 und 5 klar geblieben sind, so spräche dies dafür, daß das untersuchte Wasser im Kubikzentimeter mindestens 100, aber unter 1000 wachstumsfähige Keime enthalten hätte. Eine solche approximative Bestimmung genügt bisweilen zur Orientierung. Eine einfache Vorrichtung zur Herstellung solcher Verdünnungen zeigt Abb. 16.

Benützt man die Verdünnungen zur Anlegung von Gelatineplattenkulturen, so kann man auf diesem Wege auch keimreichere Wässer mittels Lupenzählung der Kolonien (vgl. S. 230) untersuchen.

Zur Prüfung der Dichtigkeit natürlicher Bodenfilter oder künstlicher Filter und zur Feststellung eines etwaigen Zusammenhanges zwischen einem offenen Gewässer usw. und einem Grund- oder Quellwasser werden bisweilen farbstoffbildende Bakterien, am meisten das *B. prodigiosum* (vgl. S. 206) herangezogen. Über die Technik solcher Versuche vgl. OHLMÜLLER-SPITTA¹ und v. ANGERER². (Zit. S. 246.)

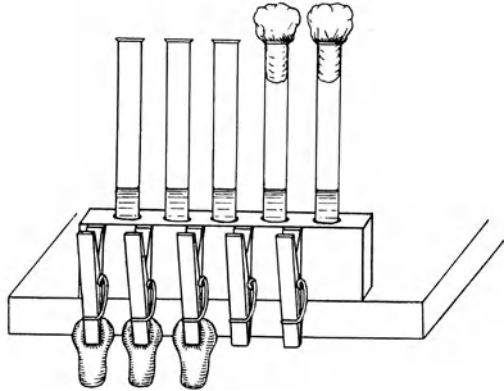


Abb. 16. Vorrichtung zur Herstellung von Verdünnungen. (Aus OHLMÜLLER und SPITTA, Handbuch.)

IV. Chemisch-bakteriologisches Verfahren zur annähernden Bestimmung des Bakterienreichtums des Wassers (Sauerstoffgleichgewicht).

Ogleich diese Methode mehr zu den Methoden der chemischen Wasseruntersuchung gehört, darf an dieser Stelle doch ihre Erwähnung nicht unterlassen werden, denn sie ist ihrem eigentlichen Wesen nach mehr eine biologische, im besonderen eine bakteriologische, als eine chemische Methode. Sie führt nicht den unmittelbaren Nachweis der Bakterien, sondern nur ihren mittelbaren. Wie A. MÜLLER³ festgestellt und ausgeführt hat, gibt die Sauerstoffzehrung bei überwiegender Einfluß der Bakterien einen zuverlässigen Maßstab zur Beurteilung des Verschmutzungsgrades eines Wassers. Sie ist eine außerordentlich empfindliche Methode zum Nachweis aller die Bakterienentwicklung fördernden Substanzen (vgl. S. 209) und umgekehrt kann man aus ihrer Größe Rückschlüsse auf die Menge der vorhandenen Bakterien ziehen. An Stelle der Zahl der Mikroorganismen wird ihre Wirkung festgestellt⁴. Naturgemäß ist die Feststellung der Sauerstoffzehrung bzw. des biochemischen Sauerstoffbedarfs nur dort angebracht, wo es sich um keimreiche Wässer handelt (Flußwasseruntersuchungen und dgl.). Näheres s. bei der chemischen Wasseruntersuchung.

¹ OHLMÜLLER-SPITTA: Handbuch, dort S. 342.

³ A. MÜLLER: Arch. Hygiene 1920, 89, 135.

⁴ O. SPITTA: Arch. Hygiene 1900, 38, 257.

² v. ANGERER: Methodik, dort S. 248.

V. Der Nachweis des *Bacterium coli* als Indicator für fäkale Verunreinigung des Wassers.

1. Allgemeines zur Colifrage.

Mit dem Nachweis des *B. coli* begibt man sich bereits auf ein Gebiet, das den Übergang bildet von der einfachen quantitativen Bestimmung beliebiger zum Nachweis spezifischer Keime, insbesondere von Krankheitserregern, das dem Arzt vorbehalten bleiben soll (vgl. § 22 der Prüfungsordnung für Lebensmittelchemiker). Da aber das *B. coli* zur normalen Flora des Darms der Menschen und Tiere gehört und nur gelegentlich einmal einen pathogenen Charakter annimmt, ist es gerechtfertigt, seinen Nachweis auch kurz zu behandeln in einem Buche, das zum Gebrauch für den Nahrungsmittelchemiker bestimmt ist. Daher wird auch in den von Chemikern geleiteten Laboratorien mancher größerer Wasserwerke (als Beispiel sei die Stadt Dresden genannt¹) mit besonderer Sorgfalt der Nachweis des *B. coli* im Wasser geführt. Von dem langen, immer noch nicht ganz ausgekämpften Streit der Meinungen über die Bedeutung des Colinachweises für die hygienische Beurteilung des Trinkwassers soll hier nicht die Rede sein; wer sich dafür interessiert, möge darüber in dem Schrifttum nachlesen².

Zunächst ist es aber notwendig, sich darüber klar zu werden, was man unter „*Bacterium coli*“ überhaupt zu verstehen, wie man es bakteriologisch zu charakterisieren hat, und hier beginnen schon die ersten Schwierigkeiten. Es ist klar, daß den Hygieniker nur jenes „*B. coli*“ interessieren kann, das aus dem Darm von Mensch und Tier stammt, mithin als Indicator für eine Verunreinigung des Trinkwassers durch die Abgänge beider dienen darf. Man nennt diese Art des *B. coli* auch „*Faecal coli*“. Gäbe es nur diese eine Form, so würde die bakteriologische Beurteilung des Wassers beim Auffinden dieses Leitorganismus leicht sein.

Die wissenschaftliche Abgrenzung des echten, d. h. wirklich den Fäkalien entstammenden *B. coli* gegen die coliähnlichen Keime macht aber gewisse Schwierigkeiten, die man versucht hat, durch Anwendung verschiedener Reaktionen und Kulturverfahren z. B. die VOGES-PROSKAUER-Reaktion, die Methylrotprobe, die Kultur auf Citratnährböden usw. zu überwinden.

VOGES und PROSKAUER³ hatten gefunden, daß gewisse Bakterien bei Züchtung in Peptonwasser, das mit bestimmten organischen Salzen versetzt war, eine Substanz bilden, die nach zweistündigem Stehen mit Kalilauge eine eosinähnliche Rotfärbung gibt. Als Muttersubstanz dieses roten Farbstoffs wurde das Acetylmethylcarbinol bestimmt. LEVINE⁴ fand, daß Stämme der Coligruppe, welche diese Reaktion nicht gaben, in Traubenzucker-peptonsalzlösung so viel Säure bilden, daß der Umschlagspunkt des Methylrots erreicht wird (Rotfärbung; p_H des Umschlagspunktes 5,1), während die Stämme, die nach VOGES-PROSKAUER positiv reagieren, die Farbe, die Methylrot bei alkalischer Reaktion hat (Gelb), bestehen lassen. KOSER⁵ stellte fest, daß *B. aerogenes* in Harnsäure- und Citratlösungen wächst im Gegensatz zu *B. coli*. Diese Angaben sind indessen nicht immer bestätigt worden. (Zitiert nach v. ANGERER S. 234; Zit. S. 213.)

Besonders in Amerika hat man sich in dieser Richtung bemüht⁶. Diesen Versuchen, die Trennung durch besondere Nährböden und chemische Reaktionen zu erzielen, steht das Verfahren gegenüber, durch Kultivierung der Proben bei hoher Temperatur eine Auslese zu treffen, wie es ELJKMAN⁷

¹ OLSZEWSKI u. KÖHLER: Zentralbl. Bakteriol. II 1922, 56, 302; 1923, 58, 1 u. 312; 1924, 61, 6.

² OHLMÜLLER-SPITTA: Handbuch, S. 301 u. 492.

³ VOGES u. PROSKAUER: Zeitschr. Hygiene 1898, 28, 20.

⁴ N. LEVINE: Journ. inf. Dis. 1916, 18, 358; 19, 773.

⁵ KOSER: Journ. inf. Dis. 1918, 23, 377; Journ. Bacteriol. 1923, 8, 493; 1924, 9, 59.

⁶ Vgl. auch OHLMÜLLER-SPITTA: Handbuch, S. 306. ⁷ Vgl. S. 236 dieser Abhandlung.

vorgeschlagen hat. Natürlich kann man auch beide Differenzierungsmethoden nebeneinander anwenden, um mit ihrer Hilfe das *B. coli* bzw. die coliähnlichen Formen in verschiedene Gruppen zu unterteilen.

Neuerdings hat sich Dr. LADISLAUS HARANGHY vom biologischen Forschungsinstitut in Baja (Ungarn) mit dieser Frage wieder beschäftigt¹. Er verweist auf die einesteils von LEVINE² versuchte Gruppenbildung, andererseits auf die von MINKEWITSCH³ vorgeschlagene Einteilung und entscheidet sich auf Grund seiner Untersuchungen für letztere. Bei ihr werden 2 Hauptgruppen voneinander getrennt: 1. die Coligruppe und 2. die Aerogenes-Gruppe. Erstere umfaßt 3 Typen: 1. *B. coli commune*, ferner die Lactose nicht beeinflussenden Paracolibacillen und das *B. coli mutabile*. Sie vergären die Kohlenhydrate und Mannit bei 46° C und geben eine positive Methylrotprobe und eine negative VOGES-PROSKAUER- und Citratprobe. 2. *B. coli citrovorum* KOSEB, bei dem die Gärung bei 46° C eintritt, Indolbildung und VOGES-PROSKAUER-Probe negativ, die Methylrotprobe und die Citratprobe positiv ausfallen. 3. *B. coli anaerogenes* LEMBKE, das Kohlenhydrate nur unter Säurebildung ohne Gasproduktion zersetzt und sich hinsichtlich der anderen Proben uncharakteristisch verhält. In der Aerogenes-Gruppe werden 2 Typen unterschieden: 1. *Bacterium aerogenes*, das bei 46° C keine Vergärung zeigt und bei dem die VOGES-PROSKAUER-Reaktion und die Citratprobe positiv ausfallen, die Methylrotprobe dagegen negativ und 2. das *Bacterium cloacae* JORDAN, das sich schon durch die Verflüssigung der Gelatine kennlich macht, bei 46° C nicht wächst, aber Kohlenhydrate unter Säure- und Gasbildung zersetzt, eine positive VOGES-PROSKAUER- und Citratprobe gibt, aber eine negative Methylrotprobe. Auch HARANGHY hält diese Proben für sehr geeignet, das typische *Bacterium coli* (*B. coli commune*) von den übrigen Coliarten zu trennen. Auch die Indolprobe (s. S. 243) hält er für brauchbar, da er bei seinen ziemlich umfangreichen Untersuchungen bei echtem *B. coli* einen positiven Ausfall in fast 99% der Fälle hatte. Engt man den Begriff des *B. coli* in dem besprochenen Sinne ein, so wird man dieses *Bacterium* nicht für überall vorkommend (ubiquitär) anzusehen brauchen. Bei der Differenzierung zwischen der Coligruppe und der Aerogenesgruppe zeigt sich, daß Bakterien der Aerogenesgruppe im Darm von Mensch und Tier selten, sonst aber (z. B. im Wasser) ziemlich häufig sind⁴.

Trotzdem bin ich der Meinung, daß man für die Praxis mit dem thermischen Ausleseverfahren, d. h. mit der Herbeiziehung der ELJKMANSchen Methode, in der Regel auskommen kann, wenn man noch einige andere Differenzierungsverfahren mit verwendet, also Kulturverfahren anwendet, die unter dem Namen der „bunten Reihe“ gehen, wie: Kultur auf Neutralrotagar, in Neutralrot-Mannitlösung nach BULFR usw. HEY hat die in dieser Beziehung an der Preußischen Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene hauptsächlich verwendeten Untersuchungsverfahren zum Nachweis des *Bacterium coli* im Wasser vor einiger Zeit zusammengestellt⁵. Das Urteil über die Zuverlässigkeit des ELJKMAN-Verfahrens lautet allerdings noch immer nicht ganz einheitlich⁶. In der Preußischen Landesanstalt für Wasserhygiene gilt das ELJKMANSche

¹ L. HARANGHY: Arbeiten der I. Abteilung des Ungarischen Biologischen Forschungsinstituts 1936, 8, 247—267.

² Vgl. OHLMÜLLER-SPITTA: Handbuch, dort S. 304, Fußnote.

³ MINKEWITSCH: Zeitschr. Hygiene 1930, 111, 180 und anderwärts.

⁴ TONNEY u. NOBLE: Journ. inf. Dis. 1931, 48, 413. Ferner HOLWERDA: Medel. Dienst Volksgezdh. Nederl.-Indie 1930, 19, 289.

⁵ R. HEY: Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden-, Lufthygiene 1936, 12, 87—103. Vgl. auch Gas- u. Wasserfach 1932, Nr 10.

⁶ Vgl. OHLMÜLLER-SPITTA: Handbuch, dort S. 313. v. ANGERER: Methodik, dort S. 245.

Verfahren (in der Modifikation von BULÍR) aber als zweckmäßig¹, eine Ansicht, der ich mich anschließe.

Diese Ausführungen mußten zum Teil dem etwas vorgreifen, was in den folgenden Abschnitten noch näher zu erörtern sein wird.

2. Charakteristik des *B. coli*.

Für den aus dem Darm stammenden Colibacillus also für das *B. coli* im engeren Sinne gelten folgende Merkmale als charakteristisch:

Mikroskopisches Bild: Sporenfrees, nicht immer deutlich bewegliches Kurzstäbchen, das sich nach Gram entfärbt (vgl. S. 206). Kultur: Auf der Oberfläche von Nährgelatine bilden die Kolonien des *B. coli* nach einigen Tagen weinblattartige Formen, die Kolonien verflüssigen aber, selbst bei längerer Aufbewahrung der Platten, die Nährgelatine nicht. Hierin liegt ein Unterschied zu dem sonst ähnlichen *B. cloacae*, das die Gelatine, wenn auch langsam, erweicht. *B. coli* wächst sowohl bei Sauerstoffgegenwart als auch bei fehlendem Sauerstoffzutritt. In zuckerhaltige Nährlösungen eingepflegt, vergärt es eine große Reihe von Zuckerarten, und zwar bildet es aus folgenden Zuckern und zuckerähnlichen Stoffen Säure und Gas (Kohlendioxyd und Wasserstoff): Traubenzucker (Dextrose), Milchzucker (Lactose), Malzzucker (Maltose), Dulcitol und Mannit, nicht aus Rohrzucker. Die gleicherweise erfolgende Vergärung von Traubenzucker und Milchzucker durch das *B. coli* ist für die Praxis besonders beachtlich; das sog. *B. paracoli* vergärt nur Traubenzucker. Die bei den Gärungen entstehende Säure rötet z. B. eine durch Lackmusfarbstoff blau gefärbte Nährlösung. Beim Einimpfen in Milch bringt die (aus dem Milchzucker entstandene) Milchsäure, zusammen mit einem vom *B. coli* gebildeten Ferment, die Milch zur Gerinnung (Koagulation des Caseins). Das *B. coli* entfaltet außerdem auch reduzierende Eigenschaften. So wird z. B. der Farbstoff Neutralrot unter grünlicher Fluoreszenzerscheinung zu einem gelben Farbstoff umgewandelt. Praktisch wichtig ist auch das Verhalten des *B. coli* auf einem mit Fuchsin gefärbten Natriumsulfid enthaltenden Milchzuckeragar (sog. „ENDO²-Agar“). Auf der Oberfläche dieses in frischem und abgekühltem Zustande fast farblosen Nährbodens bildet das fäkale *B. coli* tiefrote ziemlich dicke Kolonien von eigenartig grünschillerndem Metallglanz. Es handelt sich dabei um unter dem Einfluß des Bakterienwachstums aus dem Milchzucker entstandene Säure- und Aldehydwirkung. Eine für die Praxis der bakteriologischen Wasseruntersuchung gleichfalls wichtige Eigenschaft des *B. coli*, aus Nährböden, die angedautes Pepton enthalten, Indol zu bilden, scheint nicht ganz konstant zu sein, doch sind Versager wohl auch öfter einer unzweckmäßigen Zusammensetzung des Nährbodens (vgl. S. 243) zuzuschreiben.

Verhalten zur Temperatur. Auf ihm zusagenden Nährböden erfolgt Wachstum des *B. coli* zwischen etwa 18° C und höchstens 46° C. Das Wachstum bei hoher Temperatur (45—46° C) hat, wie schon erwähnt, EIJKMAN³ differentialdiagnostisch auszunutzen versucht („EIJKMANSche Probe, S. 235).

Verhalten gegen verschiedene Reaktion des Nährbodens. Nach DERNBY⁴ liegen die Grenzwerte, innerhalb deren das Wachstum des *B. coli* erfolgt, bei einer Wasserstoffionenkonzentration des Nährbodens von pH 4,4 bis 7,8, die optimale Reaktion liegt zwischen pH 6,0 und 7,0.

¹ B. BÜRGER: Gesundh.-Ing. 1927, 910.

² ENDO ist der Name des japanischen Bakteriologen, der diesen Nährboden angegeben hat.

³ EIJKMAN: Zentralbl. Bakteriol. I Orig. 1904, 37, 742.

⁴ DERNBY: Ann. Inst. Pasteur 1921, 35, 277.

3. Die quantitative Bestimmung des *B. coli*.

a) Durch Plattenkultur.

Die Anwendung der Plattenkultur zum Nachweis des *B. coli* kommt ohne besondere apparative Hilfsmittel nur dann in Frage, wenn es sich um Wasser handelt, in welchen man *B. coli* in reichlicher Menge vermuten kann, d. h. wenn nicht mehr als etwa 1 cem Wasser ausgesät zu werden braucht. Da die Kolonien des *B. coli* aber nur dann als solche leichter erkennbar und weiterer Untersuchung zugänglich sind, wenn sie auf der Oberfläche der Kulturplatte liegen, so wird man für gewöhnlich davon Abstand nehmen, sog. Gußplatten mit Nährgelatine oder Nähragar herzustellen, bei welchen Wasser und Nährmaterial zunächst gemischt und die Mischung dann in Platten ausgegossen wird — denn bei diesem Vorgehen kann natürlich immer nur ein geringer Bruchteil der Keime an die Oberfläche des Nährbodens gelangen —, sondern man wird von vorne

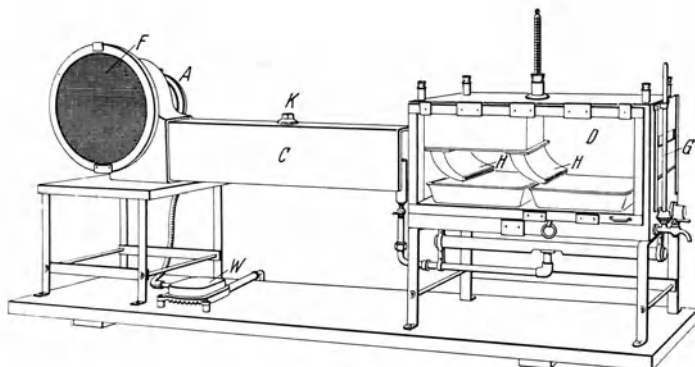


Abb. 17. Schnellleindampfapparat nach FAUST-HEIM. (Aus OHLMÜLLER und SPITTA, Handbuch.)

herein das zu untersuchende Wasser auf der Oberfläche der Platten mit einem sterilen Glasspatel¹ austreichen, damit nur Oberflächenkolonien angehen können. Die Aufnahmefähigkeit einer gewöhnlichen mit Nährgelatine oder Nähragar beschickten PETRI-Schale für Wasser ist aber gering, eine Verarbeitung größerer Wassermengen auf diesem Wege also nicht möglich, will man nicht das von BÜRGER² angegebene Verfahren der Verwendung konzentrierter Nährgelatine heranziehen. Heute dürfte die Methode der Wahl, wenigstens in größeren Laboratorien, das sog. Göttinger Verdunstungsverfahren (v. ESMARCH-INGELFINGER-MARMANN) sein, das sich des FAUST-HEIMSchen, allerdings ziemlich teuren Schnellleindampfapparates bedient (vgl. MARMANN³). Je nach Größe der Schalen, die in den Apparat (Abb. 17) eingesetzt werden, kann man in verhältnismäßig kurzer Zeit 2,5—10 cem Wasser zur Verdunstung bringen. Wählt man als Nährboden den Fuchsinsulfitmilchzuckeragar nach ENDO oder einen sonst passenden Spezialnährboden⁴, so läßt sich das *Bacterium coli* annähernd quantitativ bestimmen, und zwar innerhalb von 24 Stunden. Wegen der Umständlichkeit der benötigten Apparatur wird im allgemeinen aber lieber das im folgenden beschriebene Anreicherungsverfahren (der „Colititer“) benutzt, auch aus dem Grunde, weil mit ihm größere Wassermengen zur Untersuchung gebracht werden können.

¹ Vgl. dieses Handbuch, Bd. II, S. 1580.

² B. BÜRGER: Zentralbl. Bakteriol. I Orig. 1917, 79, 462.

³ MARMANN: Zentralbl. Bakteriol. I Orig. 1909, 50, 267.

⁴ OHLMÜLLER-SPITTA: Handbuch S. 374.

b) Annähernd quantitative Bestimmung des B. coli durch das Anreicherungsverfahren (Bestimmung des „Colititers“).

Unter „Colititer“ versteht man die kleinste Menge Wasser (in Kubikzentimetern), in welcher B. coli durch das Anreicherungsverfahren (Vorkultur) noch nachweisbar ist. Je größer die Wassermenge (der „Titer“), um so reiner also das Wasser! Es ist üblich, mit den Wassermengen jeweils um das 10fache zu steigen oder herabzugehen. Dieser aus technischen Gründen vorgezogene Weg bringt es mit sich, daß die Bestimmung des B. coli auf diese Weise nur eine sehr approximative ist und daß auch gelegentlich durch die zufällige bzw. ungleichmäßige Verteilung der Colibacillen im Wasser die paradoxe Erscheinung auftritt, daß man z. B. in 10 ccm Wasser B. coli feststellt, in 100 ccm aber nicht. Trotz dieser sich gelegentlich unangenehm bemerkbar machenden Schwächen wird das Verfahren doch allgemein angewendet in dem Gedanken: Ein gutes Trinkwasser soll am besten B. coli überhaupt nicht enthalten oder es soll wenigstens einen möglichst hohen Colititer besitzen.

Schon die im Jahre 1903 von PETRUSCHKY und PUSCH¹ empfohlene Bestimmung des sog. „Thermophilentiters“ bezweckte eine Erfassung der im Wasser vorhandenen, bei Blutwärme wachsenden Keime, von denen man annahm, daß sie im wesentlichen Darmbakterien seien. Das trifft nun nicht ganz zu, und daher ist diese einfache Methode, die sich als Nährflüssigkeit des gewöhnlichen Peptonwassers oder der gewöhnlichen Nährbouillon bediente, für die Trinkwasseruntersuchung verlassen worden, sie findet aber bei der Untersuchung natürlicher Oberflächenwässer noch Anwendung. Zur Bestimmung des Colititers ist es notwendig, der Nährlösung Stoffe zuzusetzen, deren Veränderung durch das Wachstum des B. coli für dieses mehr oder minder charakteristisch ist, z. B. bestimmte Zuckerarten, aus denen sich Säure und Gas bilden (vgl. S. 236 bei der Besprechung der Charakteristik des B. coli). Die Säurebildung erfährt man am einfachsten durch Zusatz eines Indicators zum Nährboden; als solcher bewährt sich noch immer der Lackmusfarbstoff bzw. das Azolithmin am besten. Die Gasbildung erkennt man, wenn man die Kulturen nicht in offenen Reagens- usw. Gläsern anlegt, sondern in mit der Nährlösung gefüllten Gärröhrchen oder Gärkölbchen (vgl. S. 242).

Während also beim Plattenverfahren die zur Untersuchung gewählte Wassermenge in der Regel konstant und die Anzahl der festgestellten Kolonien auf der Platte wechselnd ist, verändert man bei der Bestimmung des „Colititers“ die angesetzte Wassermenge und stellt nur den positiven oder negativen Ausfall der Probe fest. Fällt diese z. B. bei Anwendung von 1 ccm Wasser negativ, bei 10 ccm Wasser positiv aus, so könnten, eine völlig gleichmäßige Verteilung der Colibakterien im Wasser vorausgesetzt, in dieser Wassermenge ebenso gut 9, wie 1 Colikeime enthalten gewesen sein. Man bestimmt also nur die Größenordnung der bakteriellen Verunreinigung durch Darmkeime.

Es genügt gewöhnlich, folgende Wassermengen in Arbeit zu nehmen (vgl. das Schema auf S. 239): 100, 50, 25 und 10 ccm. Nur bei Trinkwässern, bei denen der Verdacht auf stärkere Verunreinigung durch Abfallstoffe besteht, geht man noch weiter herunter auf 5 und 1 ccm.

Am besten setzt man die Proben sowohl in Traubenzuckernährlösung wie in Milchzuckerlösung an und sowohl bei 37° C wie bei 45—46° C. Als ungefähre Anhaltspunkte können die Angaben in dem Schema unter I A dienen. Zwingen die Umstände zu sparsamem Arbeiten, so wird man etwa die unter I B aufgeführten Proben ansetzen. Für ungereinigtes Oberflächenwasser und für Abwasser mag man sich an die unter II und III gemachten Vorschläge halten.

¹ PETRUSCHKY u. PUSCH: Zeitschr. Hygiene 1903, 43, 304.

Schema für die anzuwendenden Wassermengen über und unter 1 ccm.

	Angewandte Kubikzentimeter Wasser									
	100	50	25	10	5	1	0,1	0,01	0,001	0,0001
<i>I. Trinkwasser</i>										
A. Vollständige Untersuchung										
a) Traubenzuckerpeptonlösung bei 37°	+	+	+	+	+ ¹	+ ¹	+ ¹	—	—	—
b) Milchzuckerpeptonlösung bei 37°	+	+	+	+	+ ¹	+ ¹	+ ¹	—	—	—
c) Traubenzuckerpeptonlösung bei 45°	+	+	+	+	+ ¹	+ ¹	+ ¹	—	—	—
d) Bulfrische Lösung bei 45° ² .	+	+	+	+	+ ¹	+ ¹	+ ¹	—	—	—
B. Eingeschränkte Untersuchung										
a) Traubenzuckerpeptonlösung bei 37°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
b) Milchzuckerpeptonlösung bei 37°	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—
c) Traubenzuckerpeptonlösung bei 45°	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—
d) Bulfrische Lösung bei 45° .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>II. Ungereinigtes Oberflächenwasser</i>										
a) Traubenzuckerpeptonlösung bei 45° (oder Bulfrische Lösung)	—	—	—	+	—	+	+	+	—	—
b) Milchzuckerpeptonlösung bei 37°	—	—	—	+	—	+	+	+	—	—
<i>III. Abwasser</i> (sedimentiert oder durch Watte filtriert)										
a) Traubenzuckerpeptonlösung bei 45°	—	—	—	—	—	—	+	+	+	+
b) Milchzuckerpeptonlösung bei 37°	—	—	—	—	—	—	+	+	+	+

Nach Lage des Falles können auch einzelne Wassermengen ausfallen.

Die eingehendste Untersuchung des Trinkwassers sollte immer in neuen Fällen oder dort Platz greifen, wo das Wasserwerk schwache Punkte und kritische Perioden aufzuweisen hat, die einfachere Untersuchung mag dort erlaubt sein, wo ein gut geschütztes Grundwasserwerk vorliegt, bei dem nach Lage der Dinge eine Infektion praktisch unwahrscheinlich ist. Dies zu entscheiden, ist Sache des Medizinalbeamten und seiner Berater (Hydrologen, Geologen, Ingenieure).

Warum beschränkt man sich nun nicht auf eine Gärungsprobe (z. B. mit Traubenzuckernährlösung bei 37° C)? Es wurde bereits oben darauf hingewiesen, daß für das B. coli die Vergärung beider Zuckerarten (Traubenzucker und Milchzucker) bezeichnend ist. Es wird außerdem von manchen Sachverständigen, vielleicht nicht mit Unrecht, besonderer Wert darauf gelegt, festzustellen, ob die Verunreinigung eines Wassers mit Abfallstoffen (Darmbakterien) frisch ist, oder ob sie räumlich oder zeitlich weiter zurückliegt. Die frische Verunreinigung gilt hygienisch im allgemeinen für gefährlicher als die alte. Allerdings sind sie andererseits von dem Hygieniker

¹ Nur bei Verdacht auf stattgehabte stärkere Verunreinigung. ² Vgl. S. 244.

insofern annähernd gleich zu beurteilen, weil unser Ziel sein muß, Wasserversorgungsanlagen zu schaffen, die überhaupt nicht verunreinigt werden können.

Nun vertritt SMIT¹ die Meinung, daß man aus dem Verhalten des *B. coli* in Nährböden mit verschiedenen Zuckerarten und bei verschiedenen Bebrütungstemperaturen folgenden Schluß ziehen dürfe: Bei einer frischen Verschmutzung fällt der Colititer bei b und c (vgl. Schema auf S. 239) zusammen, bei einer alten Verschmutzung fällt die Probe a zwar noch mit der gleichen Wassermenge positiv aus, dagegen wären zum positiven Ausfall bei b und c größere Wassermengen nötig, d. h. die Colititer rücken bei den verschiedenen Proben auseinander oder, anders ausgedrückt, je weiter die Verschmutzung des Wassers zurückliegt, um so rascher nimmt die Zahl der bei 45° C ELJKMAN-positiven Keime ab, dann folgen die Milchzucker bei 37° C vergärenden Keime und am längsten halten sich die Keime, die Traubenzucker bei 37° C zersetzen. Ob sich diese Beobachtung verallgemeinern läßt, möge dahin gestellt sein, ich habe sie hauptsächlich deshalb erwähnt, um zu zeigen, daß das Ansetzen der gleichen Wasserprobe bei verschiedener Temperatur und unter Darreichung verschiedener Zuckerarten mit besonderem Vorbedacht geschieht.

In einfachster Form hat FLÜGGE² die Prüfung auf *B. coli* mittels Anreicherung gestaltet. Er benutzt eine Milchzucker-Pepton-Lackmusstamm-lösung, deren Zusammensetzung unter VI auf S. 244 angegeben ist, und prüft nach 24stündiger Bebrütung bei 45° C lediglich auf Rotfärbung (Säurebildung). Es steht natürlich nichts im Wege, die mit dem zu untersuchenden Wasser um zehnfache verdünnte Nährlösung in Gärröhrchen einzufüllen. Auch die später von BULÍR³ beschriebene Modifikation des ELJKMAN-Verfahrens ist nicht un-zweckmäßig. Bei ihr wird statt des Traubenzuckers Mannit verwendet und durch Hinzufügen von Neutralrot zur Nährflüssigkeit ein weiteres Kriterium für die Anwesenheit des *B. coli* bereitgestellt. Die entstandene Säuerung wird nachträglich für sich festgestellt. BULÍR ist der Meinung, daß, wenn eine der in seinem Verfahren vereinigten Reaktionen (Wachstum bei 46° C, Gas- und Säurebildung, Neutralrotreduktion) ausbleibt, es sich ganz gewiß nicht um ein echtes *B. coli* handelt. Aus einem positiven Ausfall aller Reaktionen dürfe man zwar mit großer Wahrscheinlichkeit auf echtes *B. coli* schließen, doch empfehle es sich, um sicher zu gehen, ein Tröpfchen der getriebenen Flüssigkeit mit Hilfe von Spezialnährböden („bunte Reihe“) bakteriologisch weiter zu untersuchen, eine Aufgabe, die aber in der Regel dem Fachbakteriologen vorzubehalten sein wird. Das bisher geschilderte Verfahren entspricht also ungefähr dem in der englisch-amerikanischen Literatur⁴ als „presumptive“ oder „partially confirmed (coli-) test“ bezeichneten.

MINKEWITSCH und SOBOLEWA⁵ schlagen vor, die ELJKMAN-BULÍR-Probe nicht bei 46° C, sondern bei 43—43,5° C anzusetzen.

Die Frage, welche größten Wassermengen man zum Ansetzen des Colititers nehmen soll, z. B. maximal 100 ccm oder maximal 50 ccm usw. führt zwanglos zur Erörterung der Notwendigkeit von Grenzzahlen (siehe S. 329) für die hygienische Beurteilung des Wassers. Wir haben oben gesehen, daß man schon vor mehr als vier Jahrzehnten gefühlsmäßig mit glücklichem Griff für die gewöhnliche

¹ SMIT: Jahrbuch „Vom Wasser“, Bd. 2, S. 83; Bd. 5, S. 178. Berlin: Verlag Chemie 1928 und 1931.

² FLÜGGE: Zeitschr. Med. beamte 1908, 21 (Beilage), 20.

³ BULÍR: Arch. Hygiene 1907, 62, 1.

⁴ Standard Methods of Water Analysis, 5. ed., S. 100f.

⁵ MINKEWITSCH u. SOBOLEWA: 1935 (russ.). Ref. Zentralbl. Hygiene 37, 155.

Keimzählung eine Art von Grenzwert, nämlich „100 Keime im Kubikzentimeter“ festgelegt hat (vgl. S. 230). Kann man einen Grenzwert auch beim „Colititer“ einhalten? Diese Frage ist schwer zu beantworten. Ich möchte mich hier im wesentlichen auf das beziehen, was ich über die Grenzzahlen im Handbuch OHLMÜLLER-SPITTA geschrieben habe. Dort heißt es (S. 491): „Daß das Bedürfnis nach „Grenzzahlen“ für den Keimgehalt eines Wassers sehr groß ist, leuchtet ohne weiteres ein, denn sie ersparen dem Gutachter jegliches Kopfzerbrechen. Daher ist die „Grenzzahl“ hauptsächlich für diejenigen der erwünschte Rettungsanker, die in die Probleme der Wasserhygiene nur sehr wenig eingedrungen sind; ihre Anwendung durch solche Untersucher ist darum aber auch doppelt bedenklich. Wer sich aber tiefer in die Materie eingearbeitet hat, wird — abgesehen von den amtlich festgelegten Fällen (vgl. Sandfiltration) — sich an Grenzzahlen möglichst wenig binden, sondern wird versuchen, sich aus den einzelnen Feststellungen, sie gegeneinander abwägend, ein Urteil zu bilden.“ Das gilt sicherlich auch für den Colititer. Es geht schon darum nicht an, solchen Zahlen eine entscheidende Bedeutung beizulegen, weil bei der hygienischen Beurteilung eines Wassers abgesehen davon, daß man in wichtigen Fällen nie auf den Ausfall einer einzigen Untersuchung sein Urteil gründen soll, wie schon erwähnt (vgl. S. 216), ohne eine örtliche Inaugenscheinnahme einer Wasserentnahmestelle, d. h. lediglich auf Grund eines bakteriologischen Befundes, ein Schluß auf die hygienische Bedenklichkeit oder Unbedenklichkeit des Wassers nicht gezogen werden darf. Vielleicht interessiert diese Frage hier nicht so sehr, weil die hygienische Begutachtung in der Regel in die Hand des Medizinalbeamten bzw. des hygienisch vorgebildeten Arztes zu legen sein wird, während im Laboratorium nur Feststellungen gemacht werden, die bei der Fällung dieses Urteils als Stützen dienen können. Indessen, bei den regelmäßigen Kontrolluntersuchungen von Wässern kann es doch erwünscht sein, mit einer Art Grenzzahl auch beim Colititer praktisch zu operieren. Sie kann dann unter Umständen darauf hindeuten, daß sich die Beschaffenheit des Wassers geändert hat und wird dann den Anlaß zu weiterem gründlichem Nachforschen geben. Bisher gibt es eine der „Keimzahl“ bei der Gelatineplattenkultur für das B. coli entsprechende amtlich festgelegte Grenzzahl noch nicht, sie ist zur Zeit noch mehr eine auf privaten Ansichten der Wasserhygieniker beruhende Größe. Dagegen haben einige andere Länder solche Grenzwerte aufgestellt¹.

Die Preußische Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene in Berlin-Dahlem bzw. ihr zuständiger Referent hat z. B. folgenden Standpunkt in einer (oben schon erwähnten) Veröffentlichung² vertreten: B. coli soll im Wasser von Grund- und Quellwasserwerken nicht vorkommen. Wird es hier ausnahmsweise einmal in etwas größeren Wassermengen, z. B. in 100 ccm gefunden, so ist eingehend nach einer Verunreinigungsquelle zu forschen. Im Filtrat von Sandfilterwerken braucht dagegen ein öfteres Vorkommen von B. coli in 100 ccm Filtrat nicht unbedingt als Alarmsignal zu gelten.

Nach einer Mitteilung von J. KISTER (Hamburg)³ wird dort ungefähr der gleiche Standpunkt vertreten. Siehe weiterhin das auf S. 329 Gesagte.

Ist ein Trinkwasser mit Chlor behandelt (desinfiziert) worden, so sind im allgemeinen strengere Anforderungen zu stellen. Im „Entwurf⁴ hygienischer Leitsätze für die Trinkwasserversorgung“, ausgearbeitet von der Preußischen

¹ Standard Methods for the examination of water and sewage. American public health association New York. N. Y.

² B. BÜRGER: Gesundh.-Ing. 1927, 910.

³ J. KISTER: Techn. Gemeindebl. 1930, 33, 219.

⁴ Veröff. Med.verw. 1932, 38, 403—495.

Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene im Benehmen mit dem Preußischen Landesgesundheitsrat (zur Zeit der Niederschrift dieser Zeilen hatte dieser Entwurf noch keine bindende Kraft erlangt) wird gefordert, daß nach der Entkeimung des Wassers auf chemischem Wege (in der Regel also durch Chlorung) *B. coli* in Wassermengen von 200 ccm in der überwiegenden Zahl der Proben nicht enthalten sei (s. dort, S. 401). Im Filtrat von langsam filtrierenden Sandfiltern soll das *B. coli* in mehr als der Hälfte der 100-ccm-Proben nicht nachgewiesen werden können (S. 467 des Entwurfes). Siehe ferner S. 329 dieses Handbuchs.

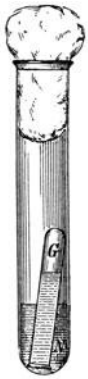


Abb. 18.
Gärungsröhrchen
nach DURHAM. (Aus
OHLMÜLLER und
SPITTA, Handbuch.)

In derartigen Fällen erscheint es mir richtig, die größte Wassermenge für die Bestimmung des Colititers nicht unter 100 ccm zu wählen. Dabei kann es dem Untersucher überlassen bleiben, ob er diese 100 ccm insgesamt zur Untersuchung verwenden will, oder unterteilt in verschiedene kleinere Mengen. Ich möchte im allgemeinen das Erstere empfehlen, weil, besonders bei bakteriologisch nicht sehr gut geschulten Personen, das Risiko einer ungewollten künstlichen Infektion des Wassers bei der Verarbeitung einer einzelnen Probe von 100 ccm geringer ist, als z. B. beim Verarbeiten von 10 Proben zu je 10 ccm. Eine Unterteilung wird man meines Erachtens

zweckmäßigerweise nur dann vornehmen, wenn man größere Mengen als 100 ccm verarbeiten will. Man würde also z. B. 200 ccm besser in zwei Proben von je 100 ccm untersuchen. Siehe außerdem S. 329.

Welche Gefäße soll man nun für diese Arbeiten wählen? Man kann zwei Typen von Gärungsgefäßen unterscheiden, die gewöhnlichen Gärkolben

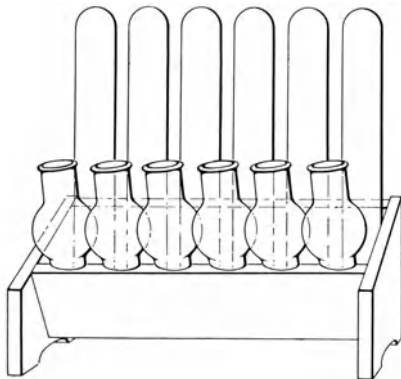


Abb. 19. Gestell für 6 EIJKMAN-Gärungskolben 100 ccm, aus Holz zum bequemen Transport und zum Einstellen in den Brutschrank. (Aus OHLMÜLLER und SPITTA, Handbuch.)

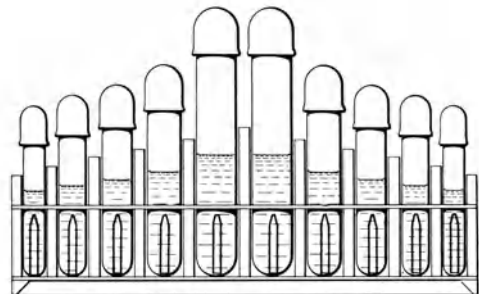


Abb. 20. Gestell mit Gläsern nach OLSZEWSKI und KÖHLER zum Ansetzen des Colititers. (Aus OHLMÜLLER und SPITTA, Handbuch.)

Gärungsröhrchen bzw. -gefäße nach DURHAM (Abb. 18). Die Gärkolben kann man gut in einem Gestell unterbringen, wie es die Abb. 19 zeigt. (Lieferfirma: Paul Altmann, Berlin NW 6.) Die DURHAMschen Gärungsgefäße bestehen lediglich aus einem kleineren, mit der Öffnung nach unten in ein größeres zylindrisches Gefäß eingesetzten reagensglasförmigen Röhrchen². Auch

¹ Vgl. dieses Handbuch, Bd. II, S. 1612, Abb. 58.

² Beim Sterilisieren der mit den DURHAMschen Röhrchen und der Nährlösung beschickten Gefäße wird zunächst die Luft aus den DURHAM-Gärröhrchen ausgetrieben. Beim Erkalten saugen sie dann die Nährlösung ein.

diese Gärröhren kann man sich natürlich mit verschiedenem Fassungsraum herstellen lassen. OLSZEWSKI und KÖHLER¹ haben zehn solcher Gläser auf einem Gestell angeordnet, von denen je zwei für 100, 50, 25, 10 und 1 ccm Wasser bestimmt sind (Herstellerfirma: Hugo Keyl, Dresden A 1). Ihre mit DURHAM-Gärröhrchen versehenen Röhren besitzen anstatt eines Watteverschlusses eine Glaskappenbedeckung nach FORNET und KASPAREK (Abb. 20).

In den Fällen, wo der Colititer an stärker verunreinigtem Wasser festgestellt werden soll, muß das zu untersuchende Wasser in der Weise verdünnt werden, wie es auf S. 232 beschrieben worden ist. Man setzt auch hier DURHAM-sche Gläschen ein.

4. Die bakteriologisch-chemische Prüfung („Indoltiter“).

Die längere Zeit bei der bakteriologischen Untersuchung des Wassers ziemlich unbeachtet gebliebene Indolreaktion als Anzeichen für das Vorhandensein des *B. coli* ist vor einigen Jahren von NEISSER², FRIEBER und GERSBACH wieder empfohlen worden. Für die Anstellung der Reaktion kommen nur Nährböden in Frage, die Pepton oder abgebautes Eiweiß enthalten, am besten durch Trypsin angedaute Fleischbrühe³. Vor allem wird auf das Vorhandensein von freiem Tryptophan Gewicht gelegt, nachweisbar durch die rotviolette Färbung, die bei Zusatz einer Spur Bromwasser auftritt. Das Tryptophan (β -Indol- α -aminopropionsäure) liefert bei Zersetzung durch das *B. coli* unter Luftzutritt Indolelessigsäure, Indol und Skatol. Das Indol dient als Indicator, doch scheint in den für den Nachweis des *B. coli* üblichen zuckerhaltigen Nährböden der Zucker oder die daraus entstandene Säure das Auftreten der Indolreaktion gelegentlich zu stören. Es empfiehlt sich daher, für die Indolprobe ungezuckerte Nährlösungen zu verwenden. Über die Reaktion selbst ist schon im Bd. II dieses Handbuchs S. 1615 kurz gesprochen worden. Für die Herstellung der „Trypsinbouillon“ geben NEISSER, FRIEBER und GERSBACH die im Abschnitt VI mitgeteilte Vorschrift. Näheres über den Indoltiter und seine Bewertung siehe im Handbuch OHLMÜLLER-SPITTA, S. 324f.

Maßgebend ist der Ausfall der Probe nach 24 Stunden. Nach 48 Stunden besagt der Ausfall der Probe weniger. Auf den „Indoltiter“ allein wird man sich aber niemals stützen dürfen, da die Probe trotz Anwesenheit des *B. coli* durch Hemmungen gelegentlich versagt. Für den Chemiker hat diese Methode etwas Verführerisches und darin liegt eine gewisse Gefahr. Man sollte diese Probe nur als eine Ergänzung des rein bakteriologischen Colinachweises gelten lassen, nicht als einen Ersatz für ihn. Neben diesem „Indol-“ bzw. „Fäkaltiter“ wird man mindestens noch die Anreicherung (Vorkultur) in Traubenzuckerpeptonlösung bei 45° vorzunehmen haben (vgl. SIEKE und KEIM⁴). Nach Angaben der Literatur soll der Prozentsatz der Colistämme, die überhaupt imstande sind, Indol zu bilden, sich nur zwischen 70 und 95 belaufen.

VI. Nährbodenzusammensetzung.

Die Herstellung der hauptsächlich für die praktische bakteriologische Wasseruntersuchung benötigten Nährgelatine ist im Technischen Teil S. 219 ausführlich besprochen worden. Bei der Herstellung der Nährgelatine und des

¹ OLSZEWSKI u. KÖHLER: III. Mitteilung (vgl. S. 234).

² M. NEISSER: Gas- u. Wasserfach 1927, 1043.

³ In gewöhnlichem Peptonwasser kommt es sehr oft überhaupt nicht zur Indolbildung.

⁴ SIEKE u. KEIM: Arch. Hygiene 1928, 100, 44.

Nähragars für wissenschaftliche bakteriologische Arbeiten geht man aber gewöhnlich nicht vom Fleischextrakt, sondern vom Fleisch selbst aus. Wegen der Herstellung dieser Nährböden muß auf den Abschnitt III: „Nährböden“ des Beitrages von C. GRIEBEL in Bd. II dieses Handbuchs verwiesen werden. Von den zahlreichen zur Kultivierung des *B. coli* angegebenen Nährlösungen und festen Nährböden beschränke ich mich nur auf die Angabe der wichtigsten im Text erwähnten. Wegen sonstiger Vorschriften zur Herstellung von Spezialnährböden vgl. OHLMÜLLER-SPITTA¹ und v. ANGERER².

1. Konzentriertes Traubenzucker- oder Milchzuckerpeptonwasser. (Diese sterilisierte Nährlösung ist beim Ansetzen des Colititers mit der zehnfachen Menge des zu untersuchenden Wassers zu mischen, also z. B. 10 ccm mit einer Wasserprobe von 100 ccm.) Herstellung: 10 g Pepton, 5 g Kochsalz und 5 g Trauben- bzw. Milchzucker werden in etwa 80 ccm heißem Wasser gelöst, nach dem Erkalten mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt und sterilisiert.

2. Einfache Lösung zur Feststellung des Colititers nach FLÜGGE. 50 g Milchzucker, 25 g Pepton, in 950 ccm warmem destilliertem Wasser lösen und filtrieren. Zum Filtrat gibt man 1,1 g Azolithmin, gelöst in 50 ccm heißem destilliertem Wasser. Bei zehnfacher Verdünnung mit Wasser muß diese Lösung einen bläulichen Farbton besitzen, anderenfalls muß sie etwas alkalisiert werden. Die Lösung wird 30 Minuten im Dampf sterilisiert. (Zu dem zu untersuchenden Wasser wird jeweils ein Zehntel seines Volumens der vorstehend beschriebenen Lösung unter den üblichen bakteriologischen Vorsichtsmaßnahmen zugefügt.)

3. Nährboden nach ENDO („ENDO-Agar“). Zu 1 Liter verflüssigtem neutral reagierendem 3% igem Nähragar (der in Bd. II, S. 1570 dieses Handbuchs angegebene Fleischwasser-Peptonagar ist nur 1—2% ig!) setzt man 10 ccm 10% ige Sodalösung (aus Natrium carbon. cryst.), weiter 5 ccm einer kalt gesättigten alkoholischen filtrierten Fuchsinlösung (Diamantfuchsin), 10 g chemisch reinen Milchzucker und 25 ccm einer frisch hergestellten 10% igen Natriumsulfatlösung. Nach völliger Lösung des Gemisches wird dieser Nährboden zu je 15 (!) ccm in Reagensgläschen (für eine PETRI-Schale bestimmt) gefüllt und in diesen sterilisiert. Der in heißem Zustande rote Nährboden ist, erkaltet, höchstens noch rosa gefärbt. Er ist vor Licht geschützt aufzubewahren. Es empfiehlt sich, diesen Nährboden nur in kleineren Mengen zu bereiten, da er sich mit der Zeit rot färbt und dadurch unbrauchbar wird. Der in den Reagensgläsern verflüssigte Nährboden wird in PETRI-Schalen gegossen. Nach dem Erstarren werden auf ihm entweder Ausstriche der zu untersuchenden Flüssigkeit (z. B. des angereicherten Peptonwassers) gemacht oder das zu untersuchende Wasser wird unmittelbar in Mengen von 2,5 ccm auf dem in einer gewöhnlichen PETRI-Schale befindlichen Nährboden ausgegossen und im FAUST-HEIMSchen Apparat abgedunstet³.

4. Neutralrotagar nach ROTHBERGER-SCHEFFLER, Modifikation nach OLDEKOP. Man löst unter Erwärmen in 500 g destilliertem Wasser 5 g Liebig'schen Fleischextrakt, 2,5 g Kochsalz und 10 g Pepton, macht die Mischung mit Sodalösung schwach alkalisch, kocht 1 Stunde im Dampftopf und filtriert. Zum Filtrat setzt man 0,3% Stangenagar, löst dieses durch 1stündiges Erhitzen des Gemisches im Dampftopf, filtriert die heiße Lösung und gibt zu je 100 ccm des Filtrates 1 ccm einer frisch bereiteten konzentrierten Neutralrotlösung und 0,15 g Traubenzucker.

Die fertige Lösung wird zu je 5 ccm in Reagensröhrchen abgefüllt, welche danach 1 bis 1½ Stunden im Dampftopf sterilisiert werden.

Bacterium coli ruft in dem Nährboden Gelbfärbung mit grüner Fluorescenz hervor. Man benutzt diesen Nährboden lediglich zur Anlage von Stich- bzw. Schüttelkulturen.

5. Mannitbouillon nach BULIR. 1 kg feingehacktes Rindfleisch wird mit 2 Liter Wasser 24 Stunden maceriert und dann durch Leinwand filtriert und ausgepreßt; zu 1 Liter des auf diese Weise gewonnenen Fleischwassers werden 25 g Pepton Witte, 15 g Kochsalz und 30 g Mannit hinzugefügt und weiter wie bei der Bereitung der gewöhnlichen Bouillon vorgegangen. Es wird mit Sodalösung neutralisiert. Diese Bouillon wird mit dem zu prüfenden Wasser in der Weise gemischt, daß auf 2 Volumen Wasser 1 Volumen Bouillon kommt, also z. B. auf 100 ccm Wasser 50 ccm Mannitbouillon. Zu dieser Mischung werden 2% einer sterilen wäßrigen 0,1% igen Neutralrotlösung (also z. B. auf 150 ccm Mischung 3 ccm) zugefügt. Die Mischung wird in ein großes Gärröhrchen gefüllt oder in mehrere kleinere verteilt und bei 45° C im Brutschrank 12—24 Stunden lang bebrütet. Prüfung auf Gasbildung und Fluorescenz. Mit einer Pipette werden dann etwa 10 ccm der Flüssigkeit aus dem Gärungsröhrchen entnommen, in ein Reagensglas gebracht und hier mit 1 cm alkalischer Lackmustinktur versetzt (bestehend aus 100 ccm Lackmustinktur Schering-Kahlbaum + 2 ccm Normalnatronlauge). Prüfung auf Säurebildung. Nach

¹ OHLMÜLLER-SPITTA: Handbuch S. 367f. ² v. ANGERER: Methodik, S. 238.

³ Der fertige Nährboden wird am besten auf eine p_H-Zahl von 7,6—8,0 eingestellt.

BULIR müssen alle Reaktionen bei dieser kombinierten Prüfung positiv sein, um auf *B. coli* schließen zu dürfen.

6. Trypsinbouillon nach NEISSER-FRIEBER-GERSBACH. 1 Liter Fleischextraktbouillon, enthaltend 10 g Pepton Witte, 5–10 g Fleischextrakt Liebig und 5 g Kochsalz, mit einer Sodaalkalität über den Lackmusneutralpunkt hinaus von 7 ccm N.-Sodalösung, wird nach dem Kochen, 35–40° C warm, in dicht schließender Glasstopfenflasche (zubinden!) mit 0.2 g Trypsin GRÜBLER und 10 ccm Chloroform, sowie 10 ccm Toluol versetzt und unter öfterem Umschütteln 24 Stunden bei 37° angedaut, durch feuchtes Faltenfilter gegeben, vierfach (1 + 3) mit physiologischer Kochsalzlösung verdünnt, zu etwa 3 ccm in Röhrcchen gefüllt und an 2 Tagen je 30 Minuten sterilisiert. Diese Lösung entspricht einem Gehalt von 0,25% Pepton. Sie ist wasserhell, gestattet selbst den anspruchsvolleren Bakterien gutes Wachstum, ist leicht herstellbar und, von unwesentlichen Schwankungen des Fleischextrakts abgesehen, relativ konstant.

Da die Trypsinbouillon nur 0,25% Pepton enthält, lassen sich mit ihr große Wassermengen nicht ansetzen. Gewöhnlich werden 5 ccm der Bouillon mit nur wenigen Kubikzentimetern Wasser gemischt. Man kann natürlich auch die von der Peptonwasseranreicherung stammende getrübe Flüssigkeit mit ihr prüfen. Ebenso, wie die Vorschriften für die Herstellung der Trypsinbouillon etwas wechseln, so sind auch die Angaben über die Bereitung des zugehörigen Reagens auf Indol nicht einheitlich. (Die Reaktion ist ursprünglich von EHRLICH-BOEHME angegeben.) Folgende Herstellungs- und Anwendungsweise wird empfohlen:

Man löst 5 g p-Dimethylamidobenzaldehyd (Merck) in 50 g reinem Methylalkohol und fügt nach erfolgter Auflösung 40 ccm Acidum hydrochloricum purum (25%ige reine Salzsäure) hinzu. Das Reagens ist in mit Glas- oder Gummistopfen verschlossenen Flaschen vor Licht geschützt aufzubewahren. Von diesem Reagens werden jeweils 5–10 Tropfen, zu 3–5 ccm der zu prüfenden Kultur gesetzt. Nach mehrmaligem vorsichtigem leichtem Schwenken (nicht Schütteln) nimmt bei Anwesenheit von Indol der obenauf schwimmende Methylalkohol eine kirschrote Färbung an.

Das Hinzufügen von einigen Tropfen gesättigter Kaliumpersulfatlösung, das von manchen Autoren bei Anstellung der EHRLICH-BOEHMESchen Reaktion geübt wird, ist hier unnötig.

VII. Schlußwort.

Im vorstehenden ist versucht worden, von der Trinkwasserbakteriologie das darzustellen, was der Lebensmittelchemiker entsprechend den Vorschriften seiner Prüfungsordnung wissen muß. Es ist nun die Frage, ob der Lebensmittelchemiker sich überhaupt mit solchen Untersuchungen befassen soll, Gegenstand von Erörterungen zwischen Ärzten (Hygienikern) und Lebensmittelchemikern gewesen¹. Dabei ist ärztlicherseits die bakteriologische Wasseruntersuchung weitgehend als zum Arbeitsgebiet des Hygienikers gehörend in Anspruch genommen worden. Der Verfasser des vorliegenden Abschnittes des Handbuchs der Lebensmittelchemie erkennt, wie er öfter bewiesen hat, weit mehr als manch anderer Hygieniker die Bedeutung des Chemikers bei der hygienischen Trinkwasseruntersuchung an. Trotzdem muß er im wesentlichen der vorgenannten Meinung der Fachgenossen beipflichten. Zwar kann nicht bestritten werden, daß es Lebensmittelchemiker gibt, die sich so eingehend mit der Bakteriologie des Wassers befaßt haben, daß sie manchen Medizinalbeamten darin überlegen sind, umgekehrt sind auch Beispiele dafür bekannt, daß Mediziner auf chemischem Gebiet erfolgreiche, oft bahnbrechende Arbeit geleistet haben und leisten. Aber das sind doch Ausnahmen, auf die es bei der hier zur Erörterung stehenden Abgrenzung des Arbeitsgebietes nicht ankommt. Entscheidend ist hier lediglich die durchschnittliche Ausbildung des Lebensmittelchemikers und des Arztes auf bakteriologischem Gebiet und hier wird der hygienisch vorgebildete Arzt dem hygienisch vorgebildeten Chemiker in der Regel überlegen sein. Es beruht dies auf seiner andersartigen Ausbildung, die ihm für die Beurteilung von Verhältnissen, die oft enge Beziehungen zu den Infektionskrankheiten haben, ein besseres „Fingerspitzengefühl“ auf den Weg

¹ KISSKALT: Gesundh.-Ing. 1933, 28 u. 45. — Beilage zu Angew. Chemie 1934, Nr 6.

gegeben hat. Verhältnismäßig wenige Lebensmittelchemiker haben Gelegenheit — von einer Ausbildung in Kursen abgesehen — durch die Schule der Preußischen Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene oder ähnlicher Anstalten zu gehen, um auch auf bakteriologischem Gebiet größere Erfahrungen zu sammeln. Der Durchschnitt der Lebensmittelchemiker — und auf diesen kommt es, wie gesagt, an — kann sich mit den hier in Betracht kommenden Spezialaufgaben seltener beschäftigen.

Ich habe mich in der vorstehenden Darstellung ferner besonders bemüht, die große Empfindlichkeit der Mikroorganismen gegenüber den verschiedensten Einflüssen zu schildern und wollte dadurch zum Ausdruck bringen, daß der mit der bakteriologischen Untersuchung eines Trinkwassers Betraute über ein „spezifisches bakteriologisches Denken“ verfügen muß, das man sich nicht in einem kurzen Unterweisungskurs aneignen kann. Dieses bakteriologische Denken wird beim Arzt stärker ausgeprägt sein als beim Lebensmittelchemiker, und deshalb sollte meines Erachtens, wo es die Verhältnisse irgend gestatten, die bakteriologische Trinkwasseruntersuchung und die hygienische Beurteilung der Wasserentnahmestelle (Ortsbesichtigung) vom medizinischen Fachbakteriologen ausgeführt werden. Aber bekanntlich zwingen die Verhältnisse oft, von Grundsätzen abzuweichen. Es wird dann in vielen Fällen sich ergeben, dem Lebensmittelchemiker die in seiner Prüfungsordnung erwähnten einfachen bakteriologischen Trinkwasseruntersuchungen mit zu überlassen. Ihm hierfür die notwendigen Grundlagen zu geben, ist der Zweck meines Beitrages in diesem Handbuch.

Buch-Literatur.

K. v. ANGERER: Die Methodik der bakteriologischen Wasseruntersuchung. In Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. IV, Teil 11, Heft 2, S. 201—264. Berlin u. Wien: Urban & Schwarzenberg 1929. (Im Schrifttumshinweis als „v. ANGERER: Methodik“ bezeichnet.) — A. GÄRTNER: Die Hygiene des Wassers. Braunschweig: F. Vieweg & Sohn 1915. — L. GRÜNHUT: Trinkwasser und Tafelwasser. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1920. — OHLMÜLLER-SPITTA-OLSZEWSKI: Untersuchung und Beurteilung des Wassers und des Abwassers. Handbuch, 5. Aufl. Berlin: Julius Springer 1931. S. 233—393, 418—437 und 487—500 betreffen die bakteriologische Wasseruntersuchung. (In den Schrifttumshinweisen mit OHLMÜLLER-SPITTA: Handbuch, bezeichnet.)

Biologie des Trinkwassers.

Von

Univ.-Professor **DR. DR. R. KOLKWITZ** - Berlin,
Ehem. Abteilungsdirektor an der Preuß. Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene
Berlin-Dahlem.

Mit 19 Abbildungen.

A. Einführung.

Die Aufgaben der biologischen Wasseruntersuchung lassen sich in zwei Gruppen gliedern: die biologische Untersuchung des Wassers im allgemeinen und die biologische Untersuchung des Trinkwassers im besonderen. Von ihnen hat die allgemeine biologische Untersuchung des Wassers („Allgemeine biologische Wasseranalyse“) vor allem die Untersuchung des Wassers von Seen, Teichen, Flüssen und Bächen zum Gegenstand; oft muß auch die Beschaffenheit der Ufer sowie des Grundes der Gewässer zur Beurteilung mit herangezogen werden. Die Untersuchung von Talsperren, welche vielfach der Trinkwasserversorgung dienen, erfolgt im allgemeinen nach denselben Methoden, die auch bei der Untersuchung des Wassers von Seen angewandt werden. Die Entnahme von Wasserproben aus der Tiefe wird aber bei Talsperren durch Grundstollen in der Mauer wesentlich erleichtert, wodurch wir über die Natur des „Tiefenwassers“ solcher Anlagen verhältnismäßig gut unterrichtet sind.

Die biologische Untersuchung des Trinkwassers hingegen befaßt sich besonders mit dem Studium von gefaßten Quellen, Brunnen, Zisternen, Wasserwerken und verschiedenen anderen Wasserversorgungsanlagen. Für das Studium solcher Reinwasseranlagen könnten dem Nichtfachmann biologische Untersuchungen entbehrlich erscheinen, weil ein sachgemäß aufbereitetes Trinkwasser, abgesehen von Bakterien, theoretisch frei von Organismen sein soll. In der Praxis gestalten sich die Verhältnisse aber anders, da es nicht möglich ist, selbst durch eine mustergültige Filtration alle Kleinpflanzen und -tiere vom Reinwasser einer Trinkwasseranlage zurückzuhalten.

Viele Lebewesen, welche sich einmal in den Wasserleitungsröhren angesiedelt und dort ausreichende Lebensbedingungen gefunden haben, pflegen sich in den Röhren zu vermehren und lange Zeit lebend zu erhalten. Dies gilt besonders für die Eisen- und Manganbakterien, welche sich sogar oft in größerer Menge als Wandbelag und am Boden von Behältern bilden, ferner für manche Bakterien-Zooglooen, Klein-Krebschen, vereinzelt wachsende Fadenpilze, widerstandsfähige, meist einzellige Algen und verschiedene andere Organismen.

Filtriert man größere Mengen von Trinkwasser aus Brunnen oder Wasserwerken unter Verwendung eines Kupfersiebes, Seidennetzes oder auch eines feinporigen Membranfilters, so wird man häufig bis zu 1 ccm Rückstand, oftmals auch noch größere Mengen, aus 1 cbm Wasser erhalten. Dabei ist es ohne Einfluß, ob zur Speisung der Wasserwerke Grundwasser oder Oberflächenwasser dient. Die mikroskopische Untersuchung derartiger Rückstände gestattet oft wertvolle Schlüsse auf die Beschaffenheit des Wassers und die erforderlichen

technischen Maßnahmen zur Behandlung des Leitungsnetzes. Durch die Anlage von Kulturen läßt sich außerdem in besonderen Fällen noch weiteres wertvolles Untersuchungsmaterial erhalten, das nach dem, an späterer Stelle (S. 268) beschriebenen „Saprobien-system“ beurteilt werden kann.

Finden sich in einem, durch Filtration gewonnenen Rückstand nur geringe Mengen mineralischer Bestandteile, wie z. B. Sandkörnchen, Eisenoxydhydrat u. dgl., während lebende Organismen ganz oder fast ganz fehlen, so ergibt sich daraus allein oft schon der Schluß, daß das untersuchte Wasser in hygienischer Beziehung einwandfrei ist. Liegen aber ausnahmsweise, wie es unter besonderen Umständen der Fall sein kann, stärkere Tontrübungen oder dgl. vor, die über das Maß der geringfügigen und inoffensiven Schweb- bzw. Sinkstoffe erheblich hinausgehen, so wird eine Ortsbesichtigung auf die bestehenden Besonderheiten hinweisen.

In den Leitsätzen für die hygienische Beurteilung und Überwachung von Wasserwerken („Reichsleitsätze“) wird an verschiedenen Stellen auf diese empfehlenswerte Methode der Filtration hingewiesen, jedoch hat die Erfahrung bisher gelehrt, daß bei der hygienischen Trinkwasseruntersuchung noch nicht in wünschenswertem Umfang davon Gebrauch gemacht wird. Erst in neuerer Zeit findet die genannte Methode in zunehmendem Maße Aufnahme zur Untersuchung des Wassers von Wasserwerksanlagen, wobei sich Hinweise für die Gesamtbeurteilung des Werkes gewinnen lassen.

B. Beschreibung der im Wasser vorkommenden Lebewesen.

1. Pflanzliche Organismen.

a) Eisen- und Manganbakterien.

Besonders die Eisenbakterien sind weit verbreitet und allgemein bekannt durch ihr massenhaftes Vorkommen in Wiesengraben und anderen kleinen Gewässern; auch in eisenhaltigen Mineralwässern werden sie vielfach gefunden. Durch ihre biologische Oxydationstätigkeit erzeugen sie stets Ablagerungen von Eisenerde (Eisenoxydhydrat). Da den meist gelbbraunen Massen desselben außerdem Detritusbestandteile in wechselnder Menge beigemischt sind, kann die Farbe der Ockerablagerungen bald heller, bald dunkler erscheinen.

Bei manchen stehenden Gewässern, wie z. B. Tümpeln oder Wasserlöchern auf Wiesen oder Grünlandmooren, findet man häufig die Wasseroberfläche ganz oder teilweise mit einer buntschillernden, ölähnlichen dünnen Haut überzogen, welche meist durch ausgeschiedene Eisenverbindungen gebildet wird. Gelegentlich können nebenbei tatsächlich auch dünne Ölschichten auftreten, welche aber nichts mit der Tätigkeit von Eisenbakterien zu tun haben, sondern aus abgestorbenen Insektenlarven, Schnecken oder kleinen Fischen entstanden sind.

Bei näherer mikroskopischer Untersuchung lassen sich zwischen den Flocken des Eisenoxydhydrates die Eisenbakterien selbst erkennen. Sie besitzen häufig die Form dünner Fäden mit Scheiden [vgl. Abb. 4 (6)], die oft mit gallertartigen Umhüllungen umgeben sind (z. B. *Leptothrix crassa* = *Leptothrix discophora*, vgl. Abb. 1). Andere Arten treten als tordierte, feinste Fädchen ohne Lumen (z. B. *Gallionella ferruginea*, vgl. Abb. 2) oder als etwas dickere Fäden (z. B. *Crenothrix polyspora*, vgl. Abb. 3) in Erscheinung. Außerdem gibt es noch annähernd 40 weitere Arten von meist weniger auffallenden Eisenbakterien, welche hier im einzelnen nicht besprochen werden können; näheres

hierüber findet sich in den Veröffentlichungen von P. DORFF¹ und E. NAUMANN². Viele Eisenbakterien lassen sich unter dem Mikroskop nicht ohne weiteres erkennen und müssen zu ihrer Identifizierung zunächst in Reinkultur oder Rohkultur gezüchtet werden.

Verschiedene Arten von Eisenbakterien, welche in der Natur ebenfalls weit verbreitet sind, geben Anlaß zur Bildung von See-Erz und Raseneisenstein; derartige Ablagerungen treten oft in solcher Menge auf, daß sie technisch ausgebeutet werden können, wie es z. B. in Schweden noch heute an manchen Stellen der Fall ist. In Deutschland dagegen sind derartige Erzvorkommen weniger weit verbreitet.

Noch bekannter als durch ihr Vorkommen in der Natur wurden die Eisenbakterien durch ihr oft massenhaftes Auftreten in Wasserleitungen. Als Beispiel hierfür sei erinnert an die in den Wasserwerken Berlins (Tegel und Westend) im Jahre 1879 einsetzende überaus starke Entwicklung der zu den Eisenbakterien gehörigen *Crenothrix*. Hierdurch



Abb. 1. *Leptothrix crassa*, Eisenockerbakterie. Etwa 230 : 1. (Nach CHOLODNY.)

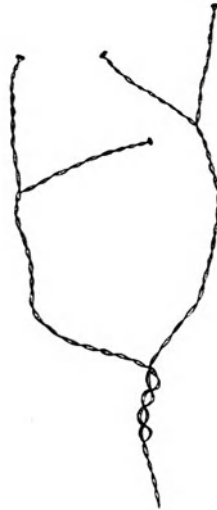


Abb. 2. *Gallionella ferruginea*, Eisenbakterie mit gedrehten, stielartigen Ockerausscheidungen. Etwa 700 : 1. (Nach CHOLODNY.)

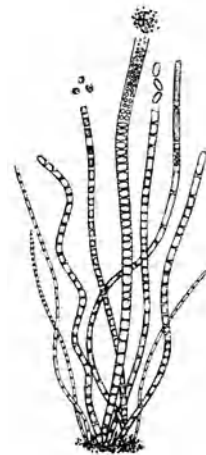


Abb. 3. *Crenothrix polyspora*, Brunnenfaden, Eisenbakterie mit Makro- und Mikrosporen. 200 : 1. (Nach ZOFF.)

entstanden in den Trinkwassersammelbehältern und Leitungsröhren gewaltige Schlammablagerungen (in manchen Behältern bis zu 35000 cbm), die aus einem Gemisch von Eisenbakterien und Eisenoxydhydrat bestanden³.

Auch an der Bildung von „Rostknollen“ und „Rostpickeln“ in den Wasserleitungsröhren können gewisse Eisenbakterien beteiligt sein, doch spielen bei diesen Erscheinungen auch ohne Mitwirkung von Mikroorganismen erfolgende chemische Umsetzungen eine Rolle.

Die Bekämpfung der in technischer und hygienischer Beziehung so sehr störenden Eisenbakterien geschieht in wirksamer Weise dadurch, daß man die im Wasser gelösten Eisenoxydulverbindungen durch Belüftung ganz oder zum größten Teil entfernt. Durch diese Maßnahme wird den Eisenbakterien ihre wichtigste Energiequelle genommen, die nach den Untersuchungen von WINOGRADSKY in der Oxydation des zweiwertigen Eisens besteht. WINOGRADSKY

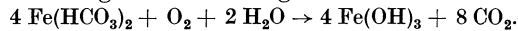
¹ P. DORFF: Pflanzenforschung 1934, 16, 6. — P. DORFF: Die Eisenorganismen. II. Biologie des Eisen- und Mangankreislaufs. Berlin 1935 u. Tabulae biologicae 1938.

² E. NAUMANN: Zentralbl. Bakteriologie. 1929, 78, 380, 512.

³ Betreffend Störungen durch Eisenbakterien vgl. auch H. DE VRIES: Die Pflanzen und Tiere in den dunklen Räumen der Rotterdamer Wasserleitung. Jena: Gustav Fischer 1890.

bezeichnet deshalb die Eisenbakterien als „Anorgoxydanten“, womit zum Ausdruck gebracht werden soll, daß es sich um Lebewesen handelt, welche die zu ihren Lebensvorgängen benötigte Energie durch Oxydation anorganischer Stoffe gewinnen.

Die chemische Umsetzung, welche durch die Eisenbakterien hervorgerufen wird, läßt sich durch folgende Gleichung darstellen:



Bei dieser Umsetzung wird in genügender Menge Energie frei, welche den Eisenbakterien zur Aufrechterhaltung ihrer Lebensvorgänge dient. Zugleich haben sie als autotrophe Organismen die Fähigkeit, ihre Zellsubstanz aus anorganischen Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen aufzubauen. Überraschenderweise ist hierfür weder die Anwesenheit von Chlorophyll noch von Licht erforderlich, wodurch sich das Wuchern dieser Organismen in geschlossenen Wasserleitungen erklären läßt.

Noch heute werden durch Eisenbakterien in manchen Fällen Betriebsstörungen verursacht, und zwar tritt dies besonders dann ein, wenn die erforderlichen Eisenoxydulverbindungen nur in verhältnismäßig geringer Menge vorhanden sind und eine Enteisung daher nicht durchgeführt wurde. Man pflegt sich dann mit wiederholtem Spülen der Rohrleitungen zu begnügen, wodurch größere Anhäufungen von Bakterienmassen vermieden werden. Es gibt auch Fälle, in denen größere Mengen von Eisenbakterien nur zeitweise auftreten, z. B. dann, wenn der Grundwasserspiegel des Versorgungsgebietes erheblichen Schwankungen unterliegt.

Im allgemeinen lassen sich heute die durch Eisenbakterien bedingten Störungen verhältnismäßig leicht vermeiden, da der Technik eine größere Reihe von geeigneten Verfahren (offene und geschlossene Enteisener) zur Verfügung stehen, und da Rohrangriffe durch wirksame Schutzanstriche und durch zweckentsprechende chemische Aufbereitung des Wassers meist vermieden werden können.

Bei der Wiedervereisung in Röhrensystemen spielen weniger die Eisenbakterien als besondere chemische Vorgänge eine Rolle, doch können sich Eisenbakterien sekundär wieder störend bemerkbar machen. Hierbei braucht es sich nicht immer um die fadenförmigen und dadurch verhältnismäßig leicht erkennbaren Eisenbakterien zu handeln, sondern es können auch einfacher gebaute Gattungen (z. B. *Leptothrix lopholea*) auftreten, welche im Verein mit anderen Eisenbakterien dem genauen Erkennen gewisse Schwierigkeiten bieten. In selteneren Fällen treten auch schleimbildende Bakterien störend in Erscheinung, die jedoch noch verhältnismäßig wenig untersucht sind. Auf das Vorkommen solcher Organismen wird besonders von L. MINDER¹ hingewiesen.

Neben den ausschließlich autotroph lebenden Eisenbakterien gibt es nach Untersuchungen von H. MOLISCH² auch solche, welche vorgebildete organische Substanzen für ihren Aufbau verwenden und deshalb zu der Gruppe der heterotroph lebenden Organismen oder auch zu beiden Gruppen gleichzeitig gehören. Derartige Formen können bisweilen in Gemeinschaft mit ausschließlich autotroph lebenden Eisenbakterien (z. B. *Gallionella*) vorkommen bzw. diese ablösen. Es ist eine bei gewissen Bakterienarten nicht unbekannte Erscheinung, daß sie sich je nach den äußeren Bedingungen bald autotroph, bald heterotroph ernähren können. Das gilt z. B. von den durch RUHLAND (1924) näher studierten Wasserstoffbakterien, deren Physiologie verhältnismäßig gut bekannt ist³.

¹ L. MINDER: Monatsbulletin Schweiz. Ver. Gas- u. Wasserfachmänner 1936, 16, 102.

² H. MOLISCH: Die Pflanze in ihren Beziehungen zum Eisen. Jena: Gustav Fischer 1892.

³ W. RUHLAND: Jahrb. wiss. Bot. 1924, 63, 321.

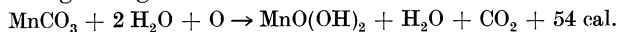
Außer in größeren Wasserwerken finden sich Eisenbakterien naturgemäß auch in Einzelbrunnen, in denen es aber meist nicht zu erheblicheren Ansammlungen zu kommen pflegt, wenn nicht das Wasser erhöhte Temperatur besitzt (z. B. in den Tropen).

In neuester Zeit sind die Eisenbakterien wiederholt zum Gegenstand morphologischer und physiologischer Untersuchungen gemacht worden. Ein genaueres Eingehen hierauf würde jedoch den Rahmen dieses Abschnittes weit überschreiten, weshalb auf die Originalarbeiten¹ verwiesen werden muß.

Neben den Eisenbakterien gibt es noch eine größere Anzahl anderer, nicht zu den Bakterien gehörige Lebewesen, welche ebenfalls imstande sind, Eisenverbindungen auf physiologischem Wege in ihrem Körper zu speichern. Von diesen sei die zu den Flagellaten gehörige *Anthophysa vegetans* genannt, welche in den Stielen ihrer kopfig gestalteten Kolonien Eisen- und zum Teil auch Manganverbindungen ablagert. Bezüglich weiterer Fälle sei auf die Literatur² hingewiesen.

Von besonderer Bedeutung ist es, daß gewisse Eisenbakterien imstande sind, auch geeignete Verbindungen des Mangans zur Deckung ihres Energiebedarfes zu verwerten und in ihre physiologischen Prozesse einzuschalten. Diese Organismen, die zusammenfassend auch als Manganbakterien bezeichnet werden, können ebenfalls von großer hygienischer und technischer Bedeutung sein. Während, wie bereits erwähnt, *Gallionella ferruginea* ausschließlich Eisenverbindungen oxydiert, ist vor allem *Crenothrix (Clonothrix) fusca* hauptsächlich zur Verarbeitung von Manganverbindungen befähigt.

Die Umsetzung erfolgt nach der Formel



In größeren Flußtälern gelegene Wasserwerke (z. B. die Wasserwerke des Oder- und Elbetales) nehmen aus den häufig dort befindlichen manganhaltigen Sanden mit dem Wasser auch bisweilen gelöste Manganverbindungen auf, welche durch besondere Aufbereitungsverfahren wieder entfernt werden müssen. Es ist bekannt, daß die Wasserversorgung der Stadt Breslau vor längerer Zeit durch das Auftreten von Mangansalzen gestört wurde. Auch in Dresden traten früher in der Wasserleitung Störungen ein, welche durch Mangansalze bedingt waren. Sie ließen sich nach einem Vorschlage von Direktor VOLLMAR dadurch beseitigen, daß Sandfilter mit Manganbakterien angelegt wurden. Beim Durchtritt des Rohwassers durch die Filter wurde durch die Lebenstätigkeit der Bakterien dem Wasser das Mangan entzogen, während gleichzeitig durch die Filterwirkung die Bakterien vom Eintritt in das Leitungsnetz zurückgehalten wurden. In letzter Zeit ist man dazu übergegangen, das Mangan aus dem Wasser auch durch chemische Umsetzungen auszuscheiden.

Einer näheren Erwähnung bedarf an dieser Stelle die Tatsache, daß durch die manganverarbeitenden Bakterien Mangansalze in höherem Maße in den Energieumsatz und Ernährungsstoffwechsel einbezogen werden, als es bei der Verwertung der Eisensalze der Fall ist. Die physiologische Begründung hierfür liegt nach H. B. BEGER darin, daß der Energiegewinn aus Manganverbindungen weniger ergiebig ist als der aus Eisenverbindungen, bei deren Oxydation etwa die dreifache Energiemenge frei wird.

¹ H. B. BEGER: Gas- u. Wasserfach 1937, 80, 779, 886f. — P. DOEFF: Siehe S. 249, Anm. 1. — M. G. FAIR and M. C. WHIPPLE: The microscopy of drinking water. 4. Aufl. New York u. London 1927. — H. MOLISCH: Siehe S. 250, Anm. 2. — H. MOLISCH: Die Eisenbakterien. Jena: Gustav Fischer 1910. — W. FRANCIS: Proc. roy. Soc. Queensland 1925, 37, 1 u. f.

² Vgl. insbesondere N. CHOLODNY: Pflanzenforschung 1926, 4, 117.

Über den Kreislauf des Mangans in der Natur und über die Bildung und Zusammensetzung von Eisenmanganknollen finden sich nähere Angaben in einer Arbeit von P. DORFF¹, auf die hier verwiesen werden muß.

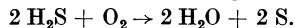
Im Bodensatz von Trinkwasserproben findet man bisweilen neben Flöckchen von gelbbraunem Eisenoxydhydrat dunkelbraune Krümel, welche in ihrem Aussehen an Kohleteilchen erinnern und öfters als zahlreiche winzige Körner in dem Präparat verteilt sind. Diese Bestandteile sind meist Manganverbindungen, welche häufig mit Eisenverbindungen vergesellschaftet auftreten. Beim Schmelzen solcher Bodensatzproben mit einem Gemisch von Salpeter und Soda läßt sich an der auftretenden Grünfärbung der Schmelze leicht erkennen, daß tatsächlich Mangan vorliegt. Die beiden obengenannten Artennamen „ferruginea“ und „fusca“ lassen die Beziehung zu Eisen- bzw. Manganverbindungen leicht erkennen.

Über die Physiologie von Manganorganismen liegen besonders Untersuchungen von M. W. BEIJERINCK² vor, doch beziehen sich diese nicht auf die eigentlichen Manganbakterien, welche hier im Hinblick auf die biologische Trinkwasseruntersuchung interessieren. Unter den manganverarbeitenden Bakterien verdient neben der bereits angeführten *Crenothrix fusca* auch *Leptothrix echinata*, die z. B. im Odertal vorkommt, besondere Erwähnung, da ihre mikroskopisch kleinen Kolonien durch igelartige Gestalt verhältnismäßig leicht erkennbar sind; die genannte Art ist ebenfalls dunkelbraun gefärbt und tritt an manchen Orten ziemlich reichlich auf.

Für die Bekämpfung der Manganbakterien und die Beseitigung der durch sie bedingten Mißstände stehen heute wirksame Verfahren zur Verfügung, durch welche man ihrem Überhandnehmen leicht entgegenzuarbeiten vermag.

b) Schwefelbakterien.

Während bei der Aufbereitung des Trinkwassers Eisen- und Manganbakterien eine große Rolle spielen können, ist hier die Bedeutung der Schwefelbakterien geringer (vgl. hierzu W. BAVENDAMM³). Hingegen besitzen sie als Anzeiger von Schwefelwasserstoff, wie auch von Natriumhydrosulfid (NaHS), immerhin eine gewisse Bedeutung. Demgegenüber spielen die Schwefelbakterien in der Abwasserbiologie eine größere Rolle. In vielen Grundwasserwerken (z. B. in Berlin) besitzt das aus der Tiefe des Bodens hochgepumpte Grundwasser einen schwachen Geruch nach Schwefelwasserstoff, der sich auch der umgebenden Luft in den Enteisernern mitteilt. Bei der Förderung solchen Wassers treten unvermeidlich gewisse Mengen von Luft hinzu, wodurch den aerob lebenden Schwefelbakterien die Entwicklung ermöglicht wird. Sie beziehen die für ihre Lebensvorgänge benötigte Energie hauptsächlich aus der Oxydation des Schwefelwasserstoffs, welche nach der folgenden Gleichung verläuft:



Der gebildete Schwefel kann weiterhin einer Oxydation zu Schwefelsäure unterliegen.

Enthält das geförderte Grundwasser Schwefelwasserstoff, so lassen sich schon mit bloßem Auge kleine weißliche Flöckchen erkennen, in denen Fäden von Schwefelbakterien (z. B. *Thiothrix*) mikroskopisch leicht festgestellt werden können. Ähnliche Erscheinungen lassen sich auch an natürlichen Quellen beobachten. Wohl in allen Schwefelquellen oder in ihren Abflüssen treten Schwefelbakterien auf, unter denen *Thiothrix*, *Beggiatoa* oder *Chromatium*

¹ P. DORFF: Siehe S. 249, Anm. 1.

² M. W. BEIJERINCK: *Folia microbiologica* 1913, 2, 28—32.

³ W. BAVENDAMM: *Pflanzenforschung* 1924, 2, 19 u. 41; *Erg. Biol.* 1936. 13.

häufig gefunden werden. In manchen Fällen können Eisen- und Schwefelbakterien in Abhängigkeit von der chemischen Beschaffenheit des Wassers auch gleichzeitig auftreten. *Thionema vaginatum* oxydiert Schwefel- und Eisenverbindungen vielleicht gleichzeitig. In solchen Wässern pflegt der für die Entwicklung der Schwefelbakterien notwendige Schwefelwasserstoff bisweilen nicht durch Fäulnis von organischen schwefelhaltigen Verbindungen (wie in Abwässern) zu entstehen, sondern durch Reduktion von Sulfaten.

Reichlichere Anhäufungen von Schwefelbakterien sind bisweilen in Reinwasserkammern deutlich zu erkennen; die Bakterien bilden dort weiße, bisweilen spinnwebenartige Bodenablagerungen oder Überzüge an den Wänden. Die weiße Farbe entsteht dadurch, daß die Schwefelbakterien vielfach feine kugelige Schwefelteilchen (sog. Schwefeltröpfchen) in ihrem Körper eingelagert enthalten, die an ihrer Oberfläche auffallendes weißes Licht reflektieren. Dagegen erscheinen diese „Tröpfchen“ im durchfallenden Licht unter dem Mikroskop infolge ihrer starken Lichtbrechung als breite schwarze Ringe mit kleinem farblosem Zentrum [vgl. Abb. 4 (5)]. Die Schwefeltröpfchen können noch organische Stoffe enthalten, doch spielt dieser Umstand für die Beurteilung der Physiologie der Schwefelbakterien und für deren mikroskopisches Bild keine besondere Rolle. Bei manchen Schwefelbakterien, besonders den rotgefärbten Arten, ist ähnlich wie es für Eisenbakterien beschrieben wurde (vgl. S. 250) neben Autotrophie auch Heterotrophie vorhanden.

Während Anhäufungen gewisser *Beggiatoa*-Arten in Form von Bakterien-schleiern an der Oberfläche von Schlamm oder in Schwefelwässern verhältnismäßig häufig aufzutreten pflegen — sie werden in Frankreich mit dem besonderen Ausdruck „barégine“¹ bezeichnet —, sind sie in den der Trinkwasserversorgung dienenden Wässern nur ziemlich selten zu beobachten. Dieser Umstand hängt damit zusammen, daß sich geringe Mengen von Schwefelwasserstoff leicht aus dem Wasser entfernen lassen oder unter Oxydation durch den Luftsauerstoff von selbst verschwinden, wodurch den Schwefelbakterien ihre Entwicklungsmöglichkeit meist schnell genommen wird.

In hygienischer Beziehung ist zu bemerken, daß weder die Schwefelbakterien selbst, noch ihre Ausscheidungsprodukte den menschlichen Körper gesundheitlich zu schädigen vermögen. Diese Tatsache ist deshalb von Bedeutung, weil solche Bakterien beim Genuß mancher Quell- und Brunnenwässer in kleinen Mengen in den Körper gelangen können. Dies gilt besonders für solche Länder, in denen schwefelwasserstoffhaltige Wässer in gekühltem Zustand häufig als Tafelwässer Verwendung finden.

Es gibt Grundwasserwerke, deren Wasser nur sehr geringe Mengen von Schwefelwasserstoff und oft auch von Eisenverbindungen enthält und in dem sich folglich auch nur so geringe Mengen von spezifischen Bakterien entwickeln, daß es nicht notwendig ist, besondere Anlagen zur Entfernung der Beimengungen zu schaffen. In solchen Fällen pflegen die Störungen durch Schwefel- oder Eisenbakterien besonders dann selten und geringfügig zu sein, wenn die Wässer verhältnismäßig kühl sind.

Bei Oberflächenwässern in Seen, Talsperren und Flüssen können am Ufer und auf dem Grund ebenfalls Schwefelbakterien vorkommen, welche aber bei der Aufbereitung des Wassers kaum auf die Sandfilter gelangen und hier gegebenenfalls leicht zurückgehalten würden. Dasselbe gilt auch von den frei schwebenden Schwefelbakterien, z. B. den roten *Chromatium*-Arten, welche besonders im Herbst zur Zeit des Laubfalles aufzutreten pflegen. Bei höherem Gehalt an Schwefelwasserstoff, wie er häufig in Abwässern oder am mit Arm-

¹ Nach dem Schwefelbad Barèges in den französischen Pyrenäen.

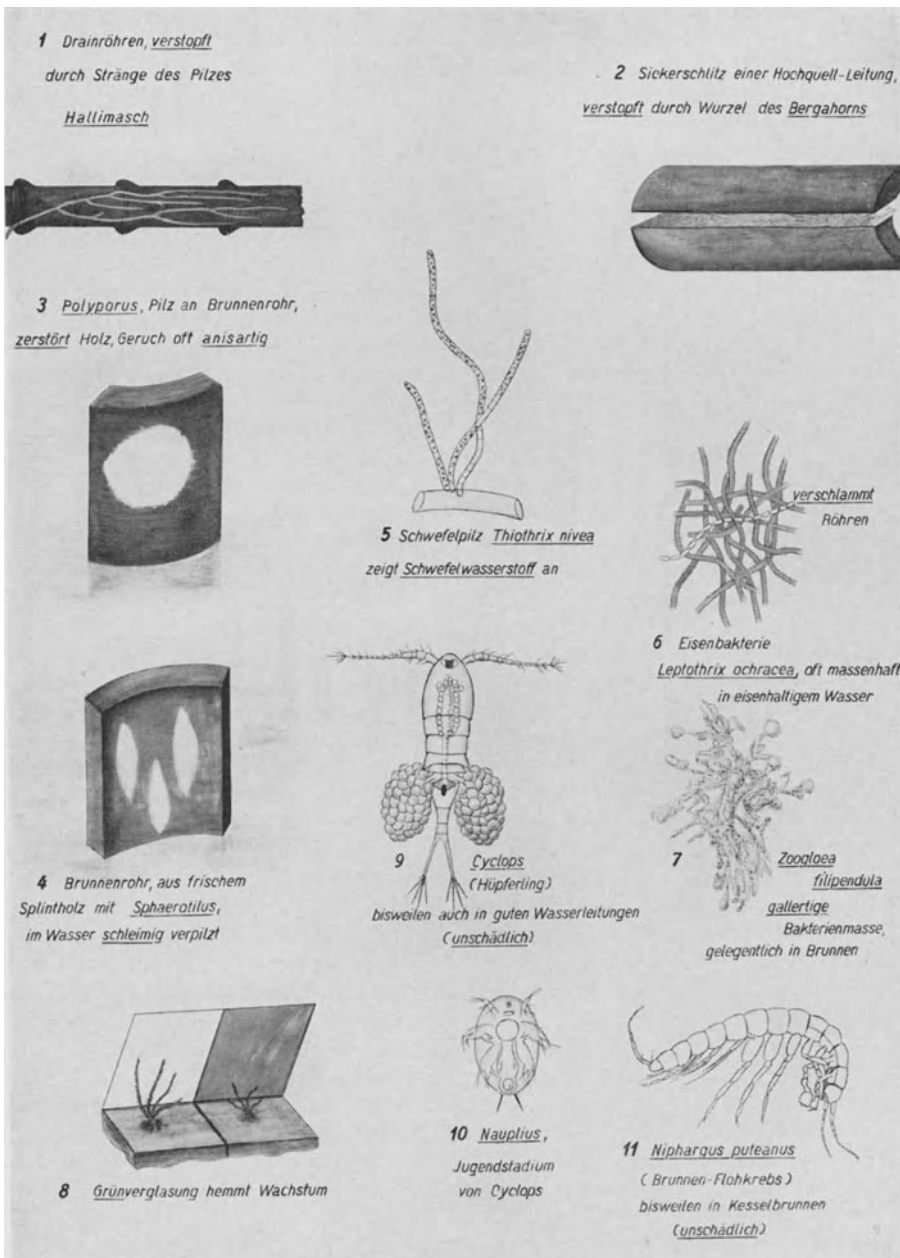


Abb. 4. Organismen aus Grundwasserwerken. (Nach KOLKWITZ.)

- 1 Man erkennt mit Muffen aneinandergefügte Röhren, in welche, bei flacher Bodenlage, durch eine Fuge wurzelartige, federkieldicke, schwarzbraune Pilzstränge von Hallimasch eingedrungen sind.
- 2 In der Nähe der geschlitzten Sickerrohranlage hatte ein Bergahorn seine feinen Faserwurzeln in dem Spalt auf eine Länge von 8 m massenhaft zur Entwicklung gebracht und dadurch zu Verstopfungen geführt. Nach Entfernung der Wurzeln ergab sich wieder die frühere Wasserergiebigkeit.
- 3 In dunstgesättigten Höhlungen im Brunnenraum können Röhrenpilze entstehen, welche zu muffigen bis anisartigen Gerüchen Anlaß geben und zur Zersetzung des Holzes beitragen können.

(Fortsetzung auf S. 255.)

leuchtergewächsen (z. B. Chara, Nitella) bedeckten Teichgrunde vorkommt, kann es sogar geschehen, daß das Wasser durch sich reichlich entwickelnde Schwefelbakterien eine rote Färbung annimmt.

In besonderen Fällen ist es vorgekommen, daß bei der Versorgung mit Oberflächenwasser aus einem an sich reinen See auffällige Störungen durch den Schwefelbakterien verwandte Spaltalgen auftraten. Besonders sind es die feinfädigen Arten *Oscillatoria Agardhii* bzw. Redekei und *Aphanizomenon flos aquae*, welche bisweilen in Mengen bis zu 1000 und mehr Organismen pro Kubikzentimeter auftreten können. Gelangen solche Algen durch die Förderrohre auf die Sandfilter, so dringen sie vermöge ihrer Biegsamkeit und ihres geringen Durchmessers in die Poren des Filters bis zu größerer Tiefe ein, sterben hier infolge Sauerstoffmangels ab und werden schließlich unter Bildung von Schwefelwasserstoff zersetzt. Hierdurch wird an solchen Zersetzungsherden im Inneren der Sandfilter die Bildung der eigentlichen Schwefelbakterien ermöglicht, welche gleichfalls fadenförmig und biegsam sind, sich im Sand aber weiter entwickeln und dadurch in das Rohrnetz des Versorgungsgebietes gelangen, wo sie Störungserscheinungen hervorrufen, die allerdings mehr ästhetischer als hygienischer Natur sind.

Die Beseitigung dieser Mißstände ist im allgemeinen nicht einfach. Sie kann dadurch erfolgen, daß man einen besseren Durchfluß für das Wasser des betreffenden Sees schafft, um dadurch die Entwicklung der störenden Spaltalgen zu verhindern, oder daß man besonders schnell und wirksam spülbare Filter einbaut. Ein dritter Weg ist schließlich der, daß man von der Seewasserversorgung zur Grundwasserversorgung übergeht und das Wasser in der Nähe des Seeufers aus dem Boden entnimmt.

c) Bakterien anderer Gruppen und Pilze.

Außer den bisher behandelten Bakterien ist für Wasserversorgungsanlagen noch eine Reihe anderer Bakterienarten und echter Pilze von Bedeutung.

Aus Einzelbrunnen gepumptes Wasser enthält bisweilen in großer Menge weißlich-graue Flocken, die in der Regel durch die mit dünnen Scheiden versehene langstrännige Fadenbakterie *Sphaerotilus* gebildet sind [vgl. Abb. 4 (4)]. Die überraschend starke Entwicklung dieses Spaltpilzes pflegt daher zu rühren, daß das Brunnenrohr aus frischem Holz hergestellt und im Splint gebohrt ist, so daß organische Bestandteile der sich zersetzenden lebenden Zellen des Holzes insbesondere Kohlehydrate dem Spaltpilz als Nahrung dienen können. Durch die schwebenden Bakterienkolonien wird das Wasser, welches im übrigen einwandfreie Beschaffenheit besitzen kann, ekelerregend und dadurch für den menschlichen Genuß unbrauchbar. In Fällen, in denen

4 Brunnenrohr mit schleimigem *Sphaerotilus*-Spaltpilz, der von Nährstoffen des frischen Holzes lebte. Abbildung etwa $\frac{1}{10}$ natürlicher Größe.

5 Schwefelbakt. (*Thiothrix nivea*) bildet in Grundwässern und an Wänden von Speicherkammern weißliche Massen, wenn im Wasser mehr oder weniger Schwefelwasserstoff enthalten ist. Kommt häufiger in Oberflächengewässern vor. Vergrößerung etwa 100fach.

6 Eisenbakterie (*Leptothrix ochracea*) bildet Fäden und ockergefärbte Scheiden in eisenhaltigen Gewässern. Vergrößerung etwa 200fach.

7 *Zoogloea filipendula* BEGER. Etwa ein Drittel natürlicher Größe. Bildet bisweilen handgroße Massen in Röhrenbrunnen mit nicht ganz einwandfreiem Wasser.

8 Zwei Moospflanzen, von denen sich die linke hinter farblosem Glase gut, die rechte hinter grünem Glase kümmerlich entwickelt hat. Etwa $\frac{1}{6}$ natürlicher Größe.

9 Kleinkrebschen (*Cyclops*), Weibchen mit Eiern; ist sehr zählebig und kann im Jugendstadium auch durch Sand- und Kiesfilter dringen. Vergrößerung etwa 15fach.

10 Larvenstadium (*Nauplius*), Vergrößerung etwa 30fach, ist zählebig und findet sich auch in guten Wasserleitungen.

11 Brunnenflohkrebs findet sich in Brunnenhöhlen und Wasserleitungen. Vergrößerung etwa 2fach.

(Vgl. dazu auch Abb. 6.)

die Erscheinung nach einiger Zeit nicht von selbst nachläßt, empfiehlt sich das Einsetzen eines geeigneteren, längere Zeit gelagerten Rohres, welches nicht im Splint, sondern im Kern gebohrt ist.

Sind in baulichen Anlagen von Wasserwerken oder Brunnen feuchte Holzteile vorhanden, so werden diese leicht von holzerstörenden Pilzen befallen, welche mit ihren Mycelien im Holz wuchern und es zum Teil zermürben. Vertreter dieser Pilze sind der echte Hausschwamm (*Merulius lacrimans*), der Löcherpilz (*Polyporus vaporarius*) sowie *Coprinus*-Arten, deren Mycel hauptsächlich an der Oberfläche des Holzes wuchert und bräunliche Häute bildet. In anderen Fällen kann es vorkommen, daß beim Pumpen von Brunnenwasser in großer Menge auffällige Bakterienklumpen zutage treten. Sie bestehen aus gallertartigen Massen, welche zu lappigen beerenartigen Gebilden von 4—5 cm Länge vereinigt sind [vgl. Abb. 4 (7)]. Die Bildung dieser Spaltpilzmassen, welche von Hb. BEGER¹ unter der Bezeichnung *Zoogloea filipendula* beschrieben wurden, dürfte auf eine Verunreinigung des Untergrundes und damit des Wassers zurückzuführen sein. Das bisweilen beobachtete Auftreten kleinerer Gallertmassen von Bakterien sei an dieser Stelle nur kurz erwähnt. Vgl. auch S. 254.



Abb. 5.
Pilzbart an einem
Zapfhahn, $\frac{2}{3}$ natür-
licher Größe.
(Nach Hb. BEGER
und E. BEGER 1928.)

Eine auffällige Erscheinung, welche durch das Vorkommen von Pilzen hervorgerufen wird, sind ferner die sog. „Pilzbärte“, die bisweilen aus langsam tropfenden Wasserhähnen in Form schleimiger weicher Massen ziemlich weit heraushängen (vgl. Abb. 5). Es handelt sich hier um Fadenpilze, wie z. B. *Fusarium*, *Mucor*, welche von Bakterien Protozoen und Nematoden durchsetzt sein können. Diese Pilze beziehen ihre Nahrung zum einen Teil aus dem Wasser, zum anderen Teil aus dem Staub, der im Laufe der Zeit herangezogen wird. Bei der mikroskopischen Untersuchung findet man zwischen den Pilzfäden bisweilen Vertreter der Gattung *Spirochaeta* (*Spirochaeta pseudoicterogenes*), welche sich aber nicht als pathogen erwiesen haben.

Vereinzelte Pilzmycelfäden sind in Wasserleitungen verhältnismäßig häufig. Sie gehören den verschiedensten Gattungen (z. B. *Citromyces*) und Arten an. Eine nähere Bestimmung solcher Pilze ist meist nur durch Anlegen geeigneter Kulturen möglich.

Zu erwähnen ist hier auch das Eindringen von federkielartigen, zu Bündeln vereinigten Rhizomorpha-Pilzsträngen des Hallimasch (*Armillaria mellea*²) in lückenhaft verbundene Leitungsröhren [vgl. Abb. 4 (1)]. Diese Pilzstränge gleichen äußerlich Wurzelzöpfen, welche bekanntlich von Bäumen her in Leitungen gelangen können. Beispiele hierfür sind Birke, Erle, Ruster, Weide, Linde, Ahorn, Roßkastanie und auch Efeu. Die Beseitigung solcher Pilzstränge (und ihrer Bewohner) wie auch der Wurzelzöpfe geschieht — bisweilen auch schon vorbeugend — dadurch, daß man Baumstümpfe mit Hallimasch sowie Bäume im Umkreis von mindestens 10 Meter um die Rohrleitungen entfernt.

Aus den Röhren drainierter Gelände (z. B. Äcker) fließt nicht selten klares kühles Wasser ab, welches, besonders zur Erntezeit, getrunken wird. Es können hier bisweilen Polster der Fadenpilze *Fusarium* und *Mucor* auftreten, die jedoch keine gesundheitlichen Störungen hervorzurufen pflegen. In gewissen Fällen dagegen kann solches Wasser aus anderen Gründen hygienisch bedenklich sein.

¹ Hb. BEGER u. E. BEGER: Biologie der Trink- und Brauchwasseranlagen. Jena: Gustav Fischer 1928.

² R. KOLKWITZ: Kleine Mitt. Landesanst. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1931, 7, 25.

d) Algen, Moose und Farne.

In reinem Trinkwasser finden sich im allgemeinen keine grünen Algen. Nur manche einzellige Formen treten vereinzelt auch in filtrierten Wässern auf. Werden sachgemäß entnommene Wasserproben in sterilisierten Glasgefäßen bei Zutritt von Licht längere Zeit aufbewahrt, so kann es vorkommen, daß an den dem Licht zugekehrten Glaswänden ein grüner Belag entsteht, welcher meist von kleinen *Protococcaceen* (z. B. *Chlorella* und *Chlorococcum*) gebildet wird. Dazu kommen vielfach noch andere Formen, die sich aber erst nach Durchführung von Kulturen in geeigneten Nährmedien sicher bestimmen und näher untersuchen lassen.

Außer den grünen Belägen treten, besonders in runden Glasbehältern an denjenigen Stellen, an denen sich das Licht durch Brechung an den inneren Glaswänden konzentriert, häufig auch solche von brauner Farbe auf. Sie werden bedingt durch massenhafte Entwicklung von kleinen Kieselalgen, und zwar meistens von kleinen *Naviculeen* und *Nitzschien*, wie z. B. *Navicula cryptocephala* und *Nitzschia palea*. Für das bloße Auge haben solche Überzüge von Kieselalgen Ähnlichkeit mit Abscheidungen von *Eisenoxydhydrat*. Eine gesundheitsschädliche Wirkung auf Menschen oder Tiere besitzen diese Algen nicht. Sie pflegen im allgemeinen auch keine Stoffe auszuscheiden, welche den Geschmack des Wassers verschlechtern.

Andere, besonders in Talsperren vorkommende Vertreter der Kieselalgen — meist freischwebende (planktonische) Arten — können indessen Öle von tranigem oder fischigem Geruch und Geschmack erzeugen und dadurch zur Verschlechterung des Wassers beitragen [vgl. Abb. 6 (1—4)]. Neben den Kieselalgen ist in vielen Oberflächenwässern auch die Gruppe der *Peridineen* oder *Dinoflagellaten* vertreten. Unter ihnen gibt es einzelne Arten, welche Giftstoffe erzeugen können (z. B. *Gonyaulax*). Im Brackwasser werden sie bisweilen von *Miesmuscheln* aufgenommen und können nach deren Genuß durch den Menschen auf indirektem Wege zu Erkrankungen führen. Es ist möglich, daß derartige gifterzeugende Planktonorganismen bei der Entstehung der sog. „Haffkrankheit“, welche vor etwa 10 Jahren unter den Fischern des Frischen Haffs bei Königsberg auftrat, eine Rolle gespielt haben. Plankton, welches Giftstoffe erzeugt, scheint sich indes nur gelegentlich in größeren Mengen, und zwar besonders in Brackwasser zu entwickeln¹. Dagegen ist das Auftreten gifterzeugender Planktonorganismen in praktisch bedeutungsvoller Menge in Talsperren der gemäßigten und wärmeren Zone bisher nicht bekannt geworden. Gelegentlich können sich aber Planktonorganismen in anderer Weise, z. B. durch Bildung von Schleim, störend bemerkbar machen [vgl. Abb. 6 (6)]. Solche störende Erscheinungen können nach G. W. MEYER² bei Talsperren durch Filtration mittels Schnellfilter und durch häufiges Spülen der Filter beseitigt werden.

Allein durch ihre Menge können Planktonalgen zu Störungen im Betriebe und zu Verfärbungen des Wassers Anlaß geben [vgl. S. 255 und Abb. 6 (7—9)]. Zu solchen, meist deutlich gefärbten Anhäufungen, die als „Wasserblüte“ bezeichnet werden, kommt es in Talsperren öfter im Frühjahr. Es hat dies seine Ursache unter anderem darin, daß infolge der Temperaturerhöhung eine rasche Umwälzung der Wassermassen und damit Hand in Hand eine Veränderung der Ernährungsbedingungen eintritt. Im Sommer und Herbst können blaugrüne planktonisch lebende Algen auftreten [vgl. Abb. 6 (7)], welche

¹ J. SCHILLER: *Dinoflagellatae (Peridineae)*. — In RABENHORSTS *Kryptogamen-Flora*, Bd. 10, Teil 2, S. 590. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1937.

² G. W. MEYER: *Talsperrenwasser als Trinkwasser*. München u. Berlin: R. Oldenbourg 1937.

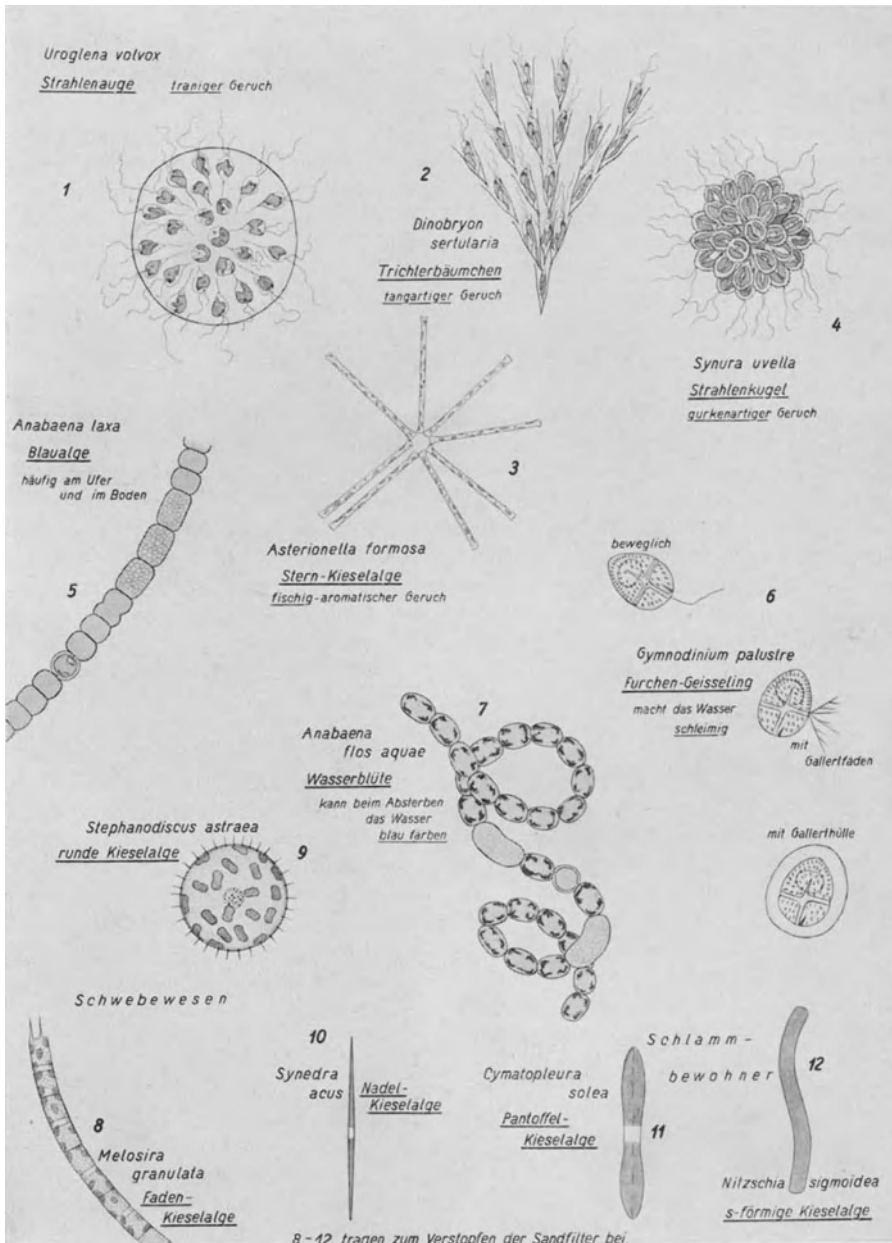


Abb. 6. Organismen aus Oberflächenwasserwerken. (Nach KOLKWITZ.)

- 1 Flagellat (Strahlennaue) kann in Talsperren trüben Geruch durch ein von ihm erzeugtes Öl hervorbringen und auch Anlaß zu vorübergehenden Schleimbildungen geben. Stark vergrößert.
- 2 Flagellat (Trichterbäumchen) kann in Talsperren und anderen Gewässern massenhaft auftreten und tangartigen Geruch erzeugen.
- 3 Sternkieselalge kann besonders im Frühjahr Filteranlagen durch Schleimbildung verstopfen und durch fischigen Geruch lästig werden.
- 4 Flagellat (Strahlenkugel) findet sich im Plankton und gilt als Eisenanzeiger.

(Fortsetzung auf S. 259.)

zur Entstehung dichter Wasserblüte führen und bei Entnahme von Oberflächenwasser die Filter stark belasten. Man kann sie, besonders wenn das Wasser weich ist, durch Behandlung mit Kupfersulfat oder durch Chlorung bekämpfen.

Bekanntlich tritt eine Verfärbung (Gelbbraunfärbung) des Wassers mitunter auch ohne Anwesenheit von Algen auf, wenn gelöste Huminstoffe vorhanden sind. Ihre Gegenwart wird leicht durch Versenken einer weißen Sichtscheibe nachgewiesen, die schon in einer Tiefe von einigen Zentimetern die gelbliche Farbe des Wassers erkennen läßt. In solchen Fällen ist es erforderlich, das Wasser von vornherein durch Zusatz von Chemikalien (z. B. Aluminiumsulfat) zu reinigen. Zur Prüfung dienen auch durchleuchtete Schauröhren.

Moose und Farne haben für Wasserversorgungsanlagen im allgemeinen nur eine geringe Bedeutung, da nennenswerte Störungen durch sie kaum hervorgerufen werden. Bekannt ist das Vorkommen von Wassermoosen in Brunnentrögen, wie man sie besonders in den Gebirgsgegenden findet. Als Vertreter der hier vorkommenden Moose seien besonders *Scapania undulata* und *Oxyrrhynchium rusciforme* genannt. In den Rasen dieser und der meisten anderen Moose entwickelt sich häufig eine reiche Welt von Kleintieren und Mikrophyten, welche von hier aus leicht in das Wasser gelangen können, während die Moose an der Unterlage festhaften.

Im Gegensatz zu den wasserbewohnenden Moosen sind andere Arten, wie z. B. *Amblystegium serpens* und *Marchantia polymorpha* (Brunnenmoos) mehr hygrophytisch (feuchtigkeitsliebend) und überziehen oft in großer Zahl feuchte oder nasse Wände. Die letztgenannte Art findet sich nicht selten auch an den feuchten Böhlen, mit welchen vielfach offene Kesselbrunnen ausgekleidet sind. An solchen Stellen wachsen bisweilen auch Farne, wie z. B. der Blasenfarn (*Cystopteris fragilis*). In den Tropen und Subtropen reichen manche Farne, wie z. B. *Nephrolepis* und *Phegopteris*, in den Kesselbrunnen nicht selten bis in bedeutende Tiefen hinab.

Zwischen den an den Wänden der Kesselbrunnen vorkommenden Moosen und Farnen leben viele kleine Insekten, z. B. Springschwänze (*Podura*) aus der Gruppe der Apterygoten, welche leicht in das Wasser hineinfallen und bei Nichtkennern den Eindruck von Blattläusen erwecken. Es handelt sich hierbei aber hauptsächlich um Erdbewohner. Sie tragen nach NITARDY¹ auf ihrer Haut charakteristische Schuppen, welche an diejenigen der Schmetterlingsflügel erinnern und hiermit häufig verwechselt werden. Der Befund von Schmetterlingsschuppen erscheint besonders da zweifelhaft, wo die Brunnen-schächte einigermaßen dicht verschlossen sind und dem Eindringen von Fremd-

¹ E. NITARDY: Mitt. Landesanst. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1914, 18, 80—86.

5 Die Blaualge (*Anabaena laxa*) findet sich häufig im Benthos und enthält einen wasserlöslichen blauen Farbstoff.

6 Flagellat (*Gymnodinium*), in verschiedenen Zuständen, kann besonders in Talsperren zu Schleimbildungen im Wasser Anlaß geben.

7 Die Wasserblüte (*Anabaena flos aquae*) schwimmt meist in dichten Massen an der Wasseroberfläche, wo sie durch innere Gasvakuolen schwebend gehalten wird. Der Faden zeigt eine kugelige Heterocyste und zwei Dauersporen.

8 Fadenkieselalge (*Melosira*). Kann Filterporen zusetzen, Fischernetze verstopfen und Anlaß zu tranigem Geruch geben.

9 Runde Kieselalge (*Stephanodiscus*). Ein häufiger Bestandteil der Filterschicht auf Sandfiltern.

10 Nadel-Kieselalge (*Synedra acus*) findet sich oft reichlich im Plankton von Flüssen und Seen und trägt häufig zur Verdichtung der Filterdecke von Sandfiltern bei.

11 Pantoffelkieselalge (*Cymatopleura solea*). Ein Bewohner normalen Schlammes. Kann sich besonders auf offenen Filtern reichlich entwickeln.

12 S-förmige Kieselalge (*Nitzschia sigmaidea*) findet sich häufig in Gemeinschaft der vorigen.

körpern keine besondere Möglichkeit bieten. Durch Wind ins Wasser verwehte Schmetterlingsschuppen werden in der Tat ziemlich selten beobachtet.

Ähnliche Verhältnisse bestehen hinsichtlich der Besiedlung der dem Licht ausgesetzten feuchten Steinpackungen der Enteisungsrieseler durch Moose bzw. Moosprotonemen, Farne und Algen. Falls solche von chlorophyllführenden Gewächsen gebildete Überzüge zu stark überhand nehmen, ist es angezeigt, sie in ihrer Entwicklung dadurch zu hemmen, daß man an den Fenstern der Rieselhäuser grüne Verglasungen anbringt. Man vergleiche hierzu Abb. 4 (8) sowie die Ausführungen des Verfassers an anderer Stelle¹. Mit ähnlichem Erfolg werden auch schwach violette Fensterscheiben angewendet. Die in den Rieseln angetroffenen Pflanzen gehören zu denjenigen, welche im Gegensatz zu anderen einen höheren Gehalt der Unterlage und des Wassers an Eisenverbindungen ertragen. Da das Wasser nach der Enteisung stets filtriert wird, gelangen Keime der genannten Organismen in der Regel nicht in die Reinwasserkammern.

An dieser Stelle mag noch erwähnt werden, daß nach den Untersuchungen von H. B. BEGER mit dem Grundwasser bisweilen Schalen von Kieselalgen zutage gefördert werden, welche aus tiefen Bodenschichten stammen, in denen sie als Fossilien erhalten geblieben sind. Natürlich können solche Vorkommen nicht zur biologischen Beurteilung der gegenwärtigen chemischen Wasserbeschaffenheit oder zum Nachweis einer Verbindung zwischen dem Grundwasser und Oberflächenwasser herangezogen werden. Vielmehr ist hierfür, wie auch zum Nachweis von Rissen in Wasserbehältern, welche in den Boden eingesenkt sind, fast ausschließlich die Anwesenheit lebender Organismen maßgebend.

2. Tierische Organismen.

Es ist unvermeidlich, daß in Kesselbrunnen in mehr oder weniger großer Anzahl Protozoen vorkommen. So werden hier z. B. Arten der Gattung *Amoeba*, *Diffugia*, *Bodo* und *Euplotes* angetroffen. Da diese Organismen von mikroskopischer Größe sind, treten sie äußerlich kaum in Erscheinung. Manche Hygieniker, z. B. EMMERICH, halten sie eher für nützlich als schädlich, weil sie zu den Bakterienfressern gehören.

Leichter zu bemerken sind Kleinkrebschen, wie Hüpferlinge (*Cyclops*) [Abb. 4 (9) und Abb. 7 (a)], Wasserflöhe (*Daphnia*) und *Canthocamptus*, die ebenfalls nicht selten in Kesselbrunnen vorkommen. Die Hüpferlinge und ihre Larven (*Nauplius* benannt) [vgl. Abb. 4 (10)] finden sich manchmal auch in Wasserleitungen, und zwar besonders in wenig durchspülten Rohrsträngen. Eine besondere hygienische Bedeutung kommt ihnen aber nach den bisherigen Erfahrungen nicht zu. Bisweilen treten in Wasserleitungen auch größere Krebschen, wie z. B. die 1—2 cm großen Flohkrebse (*Gammarus*, *Niphargus*) und Asseln (*Asellus*) auf, welche durch ihre lebhaften Bewegungen auffallen und ekelerregend wirken können [vgl. Abb. 4 (11)].

Es ist mehrfach darauf hingewiesen worden, daß in Gegenden mit klüftigem Untergrund, z. B. in Kalkgebieten, diese Organismen aus Oberflächengewässern stammen können und imstande sind, Krankheitskeime an verschmutzten Stellen in ihren Darm aufzunehmen, um sie später in den Wasserleitungen mit ihrem Kot in das Wasser zu entleeren.

Außer *Niphargus puteanus* und *Asellus cavaticus* (Höhlenassel), die beide entsprechend ihren Standorten blind sind, kommen im Grundwasser und in Höhlungen noch andere Kleinkrebschen vor, welche aber zum

¹ R. KOLKWITZ: Gas- u. Wasserfach 1927, 70, 1118.

Teil ziemlich selten sind. A. THIENEMANN¹ bezeichnet sie als typische Brunnentiere oder Phreatobionten (vgl. Abb. 7), wozu auch eine Reihe von Würmern zu rechnen ist. Neben den Phreatobionten, den typischen Brunnentieren, unterscheidet THIENEMANN noch phreatophile (brunnenliebende) Tiere und phreatoxene Arten, welche letzteren sich nur zufällig der eigentlichen Brunnenfauna beigesellt haben. Man vergleiche auch SCHELLENBERG².

Der Gehalt an solchen Lebewesen in Grundwässern, welche man im allgemeinen für organismenfrei hält, scheint in manchen Gegenden größer zu sein als man bisher anzunehmen geneigt war.

Höchst unappetitlich ist das Auftreten des geringelten Brunnendrahtwurmes (*Haplotaxis gordioides* = *Phreoryctes menkeanus*). Hierbei handelt es sich um einen rosafarbenen Oligochaeten von maximal etwa 30 cm Länge und etwa 1 mm Dicke. Das Tier, welches verhältnismäßig starre Beschaffenheit besitzt, ist in Europa und Nordamerika weit verbreitet. Es lebt hauptsächlich in feuchten Bodenschichten dicht über dem Grundwasserspiegel. Von hier aus kann es in das Wasserleitungsnetz gelangen und tritt bisweilen, aus den Wasserhähnen weit heraushängend, störend in Erscheinung, wobei es sich durch Krümmungen hin und her bewegt. Sind in das Netz größere Wassermesser eingeschaltet, welche zu ihrem Schutz mit einem verhältnismäßig engmaschigen Drahtsieb versehen sind, so findet man bei der Kontrolle dieser Apparate solche Würmer bisweilen zu größeren Ballen zusammengeknäult auf diesen Sieben, die öfter revidiert werden müssen. Ihre Entfernung ist an dieser Stelle leicht möglich. Der Brunnendrahtwurm findet sich bei uns besonders in den gebirgigen Gegenden und gibt hier mitunter zu Klagen in ästhetischer Richtung Anlaß. Neben *Phreoryctes* kommt ein zweiter größerer Wurm vor, *Gordius aquaticus*, welcher zu den Nematoden gehört, ungeringelt ist und seine Entwicklung in Oberflächenwässern durchmacht.

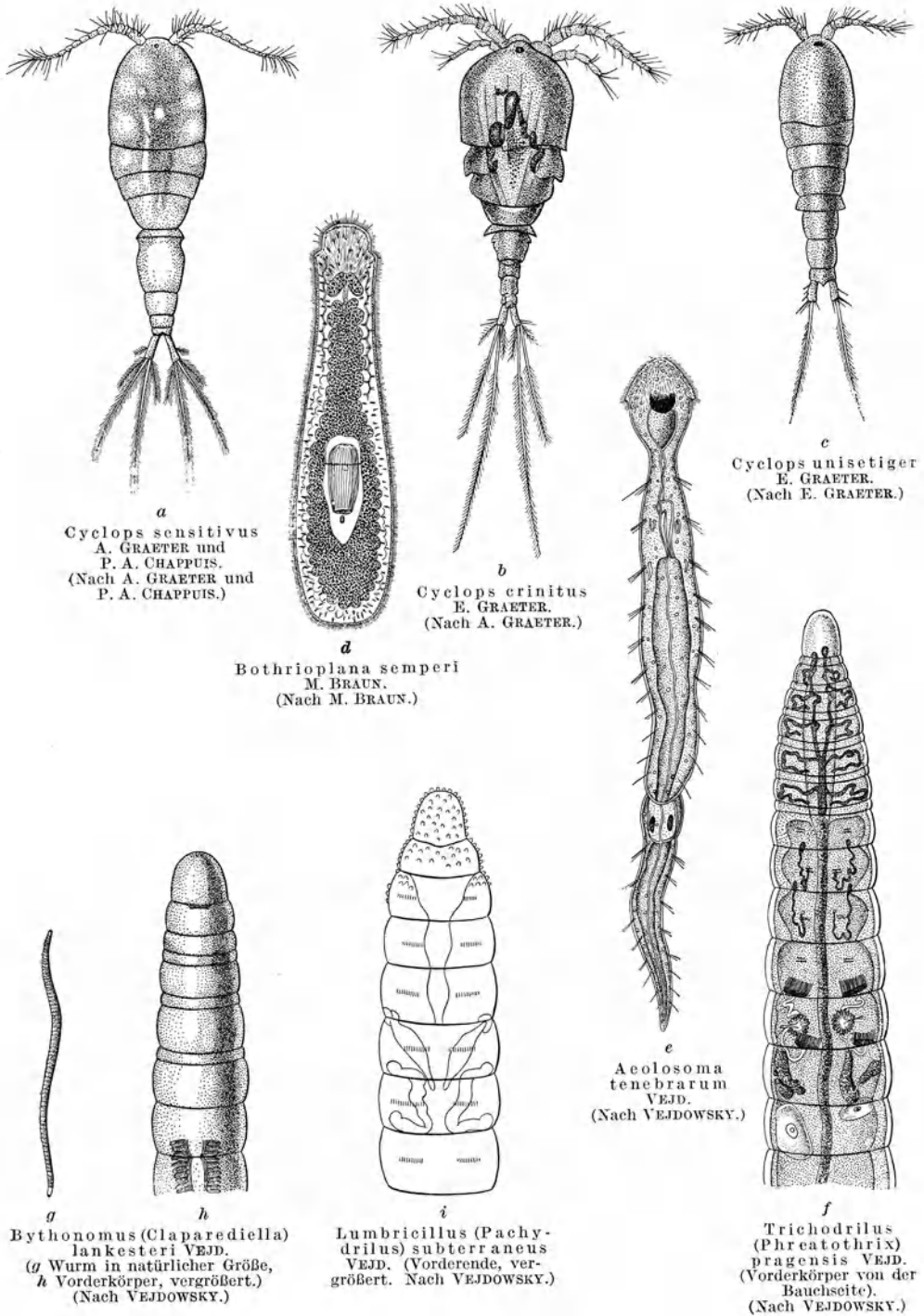
Außer diesen größeren Würmern werden in Wasserleitungen nicht selten auch kleinere Borstenwürmer (Oligochaeten) von 1 cm bis zu einigen Zentimetern Länge beobachtet. Selbst in Wässern aus sehr tiefen Rohrbrunnen (bis zu 40 m Tiefe) ließen sich solche Lebewesen nachweisen. Die Frage, wie diese Würmer hierhin gelangen konnten, ist nicht immer leicht zu beantworten. Es bestehen z. B. folgende Möglichkeiten: 1. Das lange Brunnenrohr ist an den Verbindungen oder an anderen Stellen durch Materialfehler defekt geworden. 2. Das Rohr besitzt im Boden einen Frosthahn, welcher im Winter offen stand und im Sommer versehentlich nicht mehr geschlossen wurde. 3. Neben dem in die Tiefe getriebenen Rohr ist aus früheren Zeiten ein nicht mehr benutztes älteres Rohr im Boden geblieben, durch welches wurmhaltiges Wasser aus den oberen Schichten in das im Betrieb befindliche Rohr abgeleitet wird.

Sind derartige Würmer erst einmal in ein Leitungsnetz eingedrungen, so können sie unter Umständen daraus nur schwer entfernt werden³. Mit der Zeit führt geeignetes Spülen, nötigenfalls unter Anwendung von Chlor und Insektenspulver (*Pyrethrum*) bei vorsichtiger Dosierung zum Erfolg. Da in der Leitung vielfach auch Eisenbakterien vorhanden sind, mangelt es den größeren tierischen Bewohnern nicht an geeigneter Nahrung, zumal sie an die Sauerstoffversorgung oft sehr geringe Ansprüche stellen. Es ließ sich beobachten, daß sich in Becken unter tropfenden, einige Zeit nicht benutzten Hähnen Anhäufungen von Würmern bildeten. Will man aus dem fließenden Wasser der

¹ A. THIENEMANN: Tierische Organismen im Trinkwasser. In KÖNIGS Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel, Bd. 3, Teil 3, S. 550. Berlin: Julius Springer 1918.

² A. SCHELLENBERG: *Gesundh.-Ing.* 1936, 59, 180-182. Ferner R. SCHNEIDER: *Sitzung.ber. Ges. naturforsch. Freunde* 1937, 412.

³ Vgl. unter anderem H. KEMPER: *Kleine Mitt. Landesanst. Wasser-, Boden- u. Luft-hygiene* 1931, 7, 279.



Cyclops sensitivus
A. GRAETER und
P. A. CHAPPUIS.
(Nach A. GRAETER und
P. A. CHAPPUIS.)

Cyclops crinitus
E. GRAETER.
(Nach A. GRAETER.)

Cyclops unisetiger
E. GRAETER.
(Nach E. GRAETER.)

Bothrioplana semperi
M. BRAUN.
(Nach M. BRAUN.)

Aeolosoma tenebrarum
VEJD.
(Nach VEJDOWSKY.)

Bythonomus (Claparediella) lankesteri VEJD.
(g Wurm in natürlicher Größe,
h Vorderkörper, vergrößert.)
(Nach VEJDOWSKY.)

Lumbricillus (Pachydriilus) subterraneus VEJD. (Vorderende, vergrößert. Nach VEJDOWSKY.)

Trichodrilus (Phreatothrix) pragensis VEJD. (Vorderkörper von der Bauchseite).
(Nach VEJDOWSKY.)

Abb. 7. Typische, aus dem Grundwasser stammende Brunnentiere (Phreatobionten), einige Vertreter der subterranean Fauna darstellend (Kleinkrebschen und Würmer). (Neuzeichnung nach A. THIENEMANN.)

Wasserleitung solche Würmer an einer Zapfhahnstelle abfangen, so ist es bisweilen erforderlich, den Versuch unter Verwendung eines Planktonnetzes oder Planktonsiebes über mehrere Stunden hin auszudehnen.

Auch sehr gute Grundwasserwerke können in ihren Rohrleitungen vereinzelte kleine Borstenwürmer und Nematoden enthalten, welche auch Filter zu passieren vermögen oder deren Eier mit Staub in die Sammelbehälter eingeweht werden können. Es ist bekannt, daß an Reinwasserbehältern Siebe angebracht werden, um das zufällige Eindringen von Tieren in das Versorgungsnetz zu verhindern. Fehlen solche Vorkehrungen, so kommen gelegentlich auch Zuckmücken (*Chironomus*) in das Wasser, wo sie sich durch

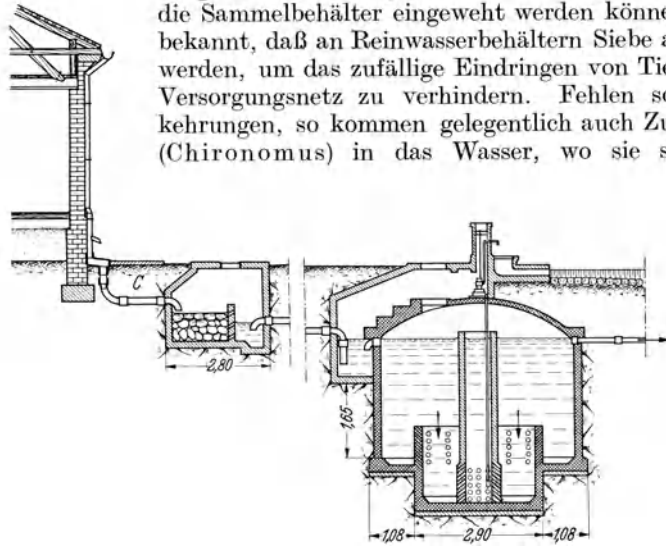


Abb. 8. Hygienische Zisterne in Herzegowinien. Dach als Sammelfläche, Klappe zum Ableiten des ersten Regenwassers, Absatzbecken und Vorfilter, Feinfilter, Reinwasserbehälter. Stark verkleinert. (Neuzeichnung nach TOMASEVIC 1936.)

Eiablage vermehren können. Bezüglich näherer Angaben hierüber sei auf die Arbeiten von F. BOETTCHER¹, L. MINDER² und F. PEUS³ verwiesen.

Bisweilen findet man nach erfolgter Filterung in reinen Wasserkammern an den Wänden oder im Wasser selbst häutige Gespinstmassen und Gespinstsetzen, welche nach den Untersuchungen von H. M. JETTMAR⁴ durch die Ansiedlung von Köcherfliegen (z. B. *Neureclipsis* und *Polycentropus*) bedingt

¹ F. BOETTCHER: Gas- u. Wasserfach 1935, 78, 165.

² L. MINDER: Siehe S. 250, Anm. I.

³ F. PEUS: Kleine Mitt. Landesanst. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1931, 7, 276.

⁴ H. M. JETTMAR: Ansiedlung von Köcherfliegen in einer Wasserversorgungsanlage. Abhandlungen aus dem Gesamtgebiet der Hygiene, Heft 20. Berlin u. Wien: Urban & Schwarzenberg 1935.

Erklärungen zu Abb. 7.

- a* *Cyclops sensitivus*, mit bloßem Auge sichtbare Kleinkrebschen, welche in Brunnen des Oberelsaß und der Schweiz gefunden wurden.
- b* *Cyclops crinitus*, in Brunnen und Höhlen der Schweiz gefunden. Das Krebschen ist 2,1–2,3 mm lang, farblos, jedoch nicht blind.
- c* *Cyclops unisetiger*, in Brunnen und Höhlen der Schweiz gefunden. Die nicht ganz 1 mm messenden Tiere schwimmen nicht, sondern kriechen umher.
- d* *Bothrioplana semperi*, gehört zu den Strudelwürmern und besitzt eine Länge von 3 mm. In einem 16 m tiefen Brunnen in Dorpat entdeckt. Vielleicht auch in Gebirgsseen vorkommend, aber selten.
- e* *Aeolosoma tenebrarum*. Dieser 5–10 mm lange Wurm gehört zu den Oligochaeten und findet sich in tiefen Brunnen in Europa und Nordamerika.
- f* *Trichodrilus* (*Phreatothrix* *pragensis*). Dieser Borstenwurm besitzt eine Länge von 30 bis 40 mm und ist in Brunnen verbreitet, z. B. in Prag.
- g, h* *Bythonomus* (*Claparediella*) *lankesteri*. *g* Borstenwurm in natürlicher Größe (50 mm). *h* Vorderkörper 8–10mal vergrößert, von blutroter Farbe, in tiefen Brunnen Böhmens gefunden.
- i* *Lumbricillus* (*Pachydrilus*) *subterraneus*, lebhaft roter Borstenwurm von 20 mm Länge in Wasserleitungen von Frankreich und in Brunnen von Prag gefunden.

werden. Diese Tiere leben zunächst im Rohwasser und können beim Spülen der Filter vereinzelt durch diese hindurchgelangen und so zur Entstehung der beschriebenen Gebilde führen, welche in manchen Fällen schließlich reichlich auftreten.

Bei Oberflächenwasserwerken können sich in dem großen Saugrohr, welches der Entnahme des Wassers aus einem Fluß oder einem See dient, größere Mengen von Dreikantmuscheln (*Dreissensia polymorpha*), Schwämmen (*Spongilla*), Moostieren (*Plumatella*) und anderen Lebewesen ansetzen. Falls die Strömungsgeschwindigkeit des Wassers nicht zu groß ist, findet hier fortgesetzt eine Entwicklung und Vermehrung der Organismen statt, so daß es nach und nach zu einer Verengung des inneren Rohrdurchmessers kommen kann, die von Zeit zu Zeit eine Reinigung der Röhren erforderlich macht.

Die früheren Wasserleitungen von Hamburg und Rotterdam förderten das Elbe- bzw. Rheinwasser direkt ohne Filtration in das Leitungsnetz. Natürlich bildete sich dadurch in den Leitungssträngen ein überaus reiches Organismenleben, welches in Hamburg 1886 durch den Zoologen K. KRAEPELIN¹, in Rotterdam 1890 durch den Botaniker H. DE VRIES² untersucht wurde. Es zeigte sich, daß in dem Rotterdamer Leitungsnetz die Eisenbakterie *Crenothrix* in großen Mengen vorhanden war. Ferner fanden sich am Mauerwerk Dreikantmuscheln, Moostiere, Süßwasserschwämme, der Polyp *Cordylophora* und andere Lebewesen³.

Das Auftreten von parasitischen Organismen im Wasser wird an anderer Stelle des Werkes behandelt werden.

Zisternen, welche früher vielerorts mehr oder weniger offene Wasserbecken waren, sind jetzt vielfach mit Filtern nach Art der Sandfilter ausgestattet worden, wodurch das Organismenleben im filtrierten Wasser naturgemäß eine starke Abnahme erfahren hat und diese Anlagen wesentlich hygienischer geworden sind⁴ (vgl. Abb. 8).

C. Methoden der biologischen Trinkwasseruntersuchung.

Eine vielfach angewandte Methode zum Sammeln von Organismen und Detritus aus Wasserläufen, Wasserleitungen, Badeanlagen u. dgl. besteht in der Filtration des zu untersuchenden Wassers. Nähere Angaben hierüber finden sich in den Schriften von HB. BEGER⁵, R. KOLKWITZ⁶ und EINAR NAUMANN⁷. Zur Filtration dient im allgemeinen ein Planktonnetz aus Seidenstoff (MÜLLER-Gaze) von etwa $\frac{1}{15}$ mm Maschenweite (70 Fäden pro 1 cm, deren Durchmesser etwa ebenso groß sein soll wie die Zwischenräume zwischen den Fäden). Kupfersiebe mit Gewebe aus Phosphorbronze (vgl. Abb. 9) sind auf Reisen etwas weniger handlich, bieten dafür aber den Vorteil, daß sich die Maschenweite selbst nach längerem Gebrauch nicht verringert, und daß eine Sterilisierung mit heißem Wasser, heißer Luft, Alkohol od. dgl. möglich ist, die bei manchen Untersuchungen (z. B. bei der Untersuchung von Badewasser) von Bedeutung

¹ K. KRAEPELIN: Verh. naturwiss. Ver. Hamburg 1886, 9, 13.

² H. DE VRIES: Siehe S. 249, Anm. 3.

³ Vgl. hierzu auch F. VEJDOWSKI: Tierische Organismen der Brunnenwässer von Prag. Prag: Selbstverlag; in Kommission bei Franz Rivnac 1882.

⁴ M. PETRIK: Zeitschr. V. P. S. (f. Wasser-, Gas- u. Sanitärtechnik) Zagreb 1937, 3, 6. — V. TOMASEVIC: Zeitschr. V. P. S. (f. Wasser-, Gas- u. Sanitärtechnik) Zagreb 1936, 2, 153.

⁵ HB. BEGER: Die Arbeitsmethoden der Trinkwasserbiologie. In ABDERHALDENs Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Bd. 4, 15, S. 591. Berlin u. Wien: Urban & Schwarzenberg 1931.

⁶ R. KOLKWITZ: Pflanzenphysiologie, 3. Aufl. Jena: Gustav Fischer 1935.

⁷ E. NAUMANN: Wasserwerksbiologie. In ABDERHALDENs Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. IX, Teil 2, Lief. 115, S. 229. Berlin u. Wien: Urban & Schwarzenberg 1923. — E. NAUMANN: Siehe S. 249, Anm. 2.

sein kann. Es besteht die Möglichkeit, in dieser Weise sehr große Mengen von Wasser zu filtrieren, was besonders bei der Trinkwasseruntersuchung von Vorteil ist, da es hierbei sehr auf die Gewinnung eines ausreichenden Materials ohne zu großen Zeitverlust ankommt. Die Erfahrung hat gelehrt, daß durch Filtration des Wassers gewöhnlich größere Mengen von Untersuchungsmaterial gewonnen werden können, als man im allgemeinen anzunehmen geneigt ist.

Eine Modifizierung der Filtrationsmethode besteht darin, daß bei der Untersuchung von Wasserleitungen oder Brunnen das Netz in einen Eimer gehängt wird. Hierdurch wird vermieden, daß die Organismen durch die Wucht des auftreffenden Wasserstrahles geschädigt werden (vgl. Abb. 10).

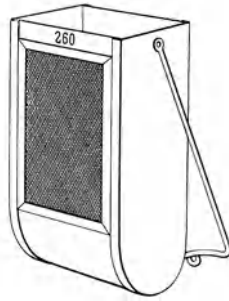


Abb. 9. Planktonsieb nach KOLKWITZ 1911. Etwa $\frac{1}{6}$ natürlicher Größe.

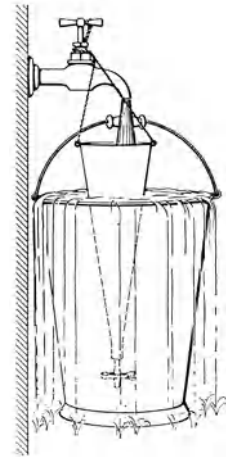


Abb. 10. Sachgemäße Anordnung zur Entnahme biologischer Proben aus einer Wasserleitung mittels Planktonnetz und Eimer. (Neuzeichnung nach HB. BEGER 1930.)

Pilzflocken (vgl. S. 255), Algenfladen, Fasern u. dgl. können nach Verfasser (1938)

bei Trinkwasser-, Fluß- und Seeuntersuchungen mittels des „Flockenfängers“ besonders anschaulich demonstriert werden (Abb. 11). Ein solcher Fänger besteht aus einer Drahtsiebscheibe von etwa 20 cm Durchmesser mit 2 mm und 4 mm Maschenweite (Grobfiltration); die Verschiedenheit der Maschenweite wirkt zugleich sortierend. Das Instrument ist mittels Hülse an einem Stab zu befestigen. Es läßt besonders große Wassermengen passieren. Für quantitative Bestimmungen des Sestons wird die Planktonmeßmethode angewendet.

Je kleiner die Poren des Filtermaterials sind, desto größer ist im allgemeinen die Menge der zurückgehaltenen schwebenden Bestandteile im Verhältnis zu ihrer Gesamtmenge. Dies ist bei der Bewertung der verschiedenen Feinfiltrationsmethoden von Bedeutung.

In einigen Staaten Amerikas wird zum Abfiltrieren von Plankton feiner

Sand mit geringem Porenvolumen bei geeigneter Versuchsanordnung verwendet (vgl. Abb. 12 nach M. G. FAIR und M. C. WHIPPLE¹). Erheblich kleiner noch sind die Poren bei Verwendung von Fließpapier (vgl. Abb. 13), während bei dem Planktonmembranfilter nach KOLKWITZ (Abb. 14), das mit künstlichen, sehr engporigen Membranen versehen ist, fast die unterste Grenze der für die vorliegenden Zwecke anwendbaren Porengröße erreicht ist. Vollkommen verlustlos läßt sich das Plankton nach dem sog. Sedimentierverfahren in der von

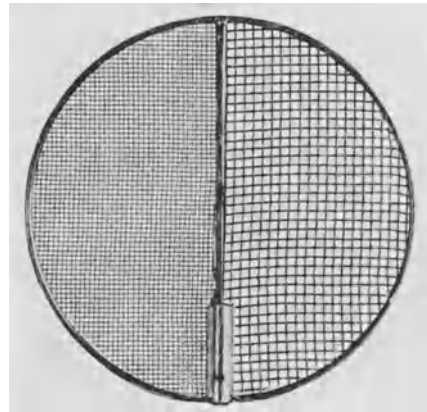


Abb. 11. Flockenfänger nach KOLKWITZ (1938) zum Absieben größerer Bestandteile aus großen Wassermengen. (Etwa $\frac{1}{4}$ natürliche Größe.)

¹ M. G. FAIR and M. C. WHIPPLE: Siehe S. 251, Anm. 1.

KOLKWITZ angegebenen Planktonkammer (vgl. Abb. 15) gewinnen, wobei das erhaltene Material direkt im lebenden Zustand beobachtet werden kann. Das

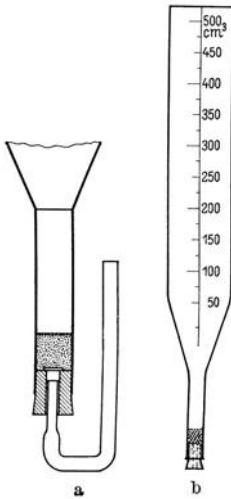


Abb. 12. Feinsandfilter und graduierter Zylindertrichter für die Filtration nach der SEDGWICK-RAFTER-Methode. (Nach FAIR und WHIPPLE 1927).



Abb. 13. LeitungsfILTER nach H. B. BEGER zum Befestigen an Wasserhähnen. Als Filterfläche dient Fließpapier. Etwa $\frac{1}{2}$ natürlicher Größe. (Neuzeichnung.)

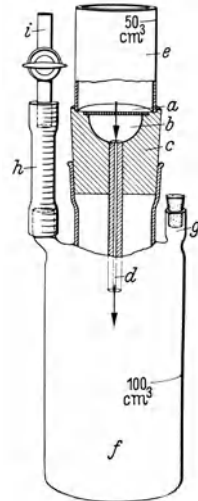


Abb. 14. Planktonmembranfilter nach KOLKWITZ 1924. Die Filtration wird durch Luftverdünnung beschleunigt, eventuell wird vorher fixiert.

gleiche gilt auch für die Röhrenkammer nach UTERMÖHL, die sich in ihrer Anwendung aber von dem eben genannten Verfahren dadurch unterscheidet, daß die Organismen erst nach Konservierung mit Jod ausgezählt werden.

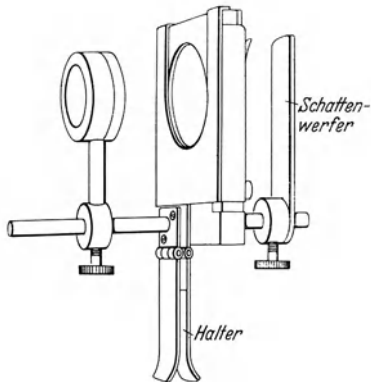


Abb. 15.

Abb. 15. Planktoskop nach R. KOLKWITZ 1922. Montierung der Planktonkammer zur Betrachtung mittels Lupe. Das Ganze kann leicht zusammengeklappt und in einen Behälter gelegt werden. Natürliche Größe. Die Kammer allein kann für sich unter das Mikroskop gelegt werden, auch nach direkter Entnahme von Schöpfproben.

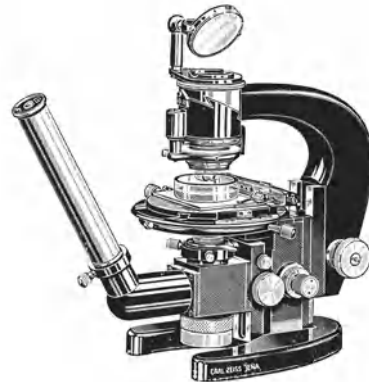


Abb. 16.

Abb. 16. Umkehrmikroskop nach Zeiß. (Carl Zeiß, Jena.)

Das durch Filtration gewonnene Material, welches am besten lebend untersucht wird, füllt man zweckmäßig zunächst in eine Planktonkammer, um hier eine allgemeine Durchmusterung vorzunehmen und, falls erforderlich, photographische Aufnahmen anzufertigen. Hieran schließt sich dann die eingehendere

mikroskopische Untersuchung bei stärkerer Vergrößerung. Für diese Zwecke kann das Umkehrmikroskop der Fa. Zeiß (vgl. Abb. 16) wegen seines großen freien Arbeitsabstandes bei Objektiven mit stärkerer Vergrößerung gute Dienste leisten.

Für die Entnahme von Schlammproben aus Talsperren, offenen Schachtbrunnen u. dgl. bedient man sich unter anderem zweckmäßig des „Bodengreifers“ nach EKMAN (vgl. Abb. 17), der ganz aus Metall besteht und sterilisierbar ist. Er gestattet, eine bestimmte Fläche aus dem Schlamm herauszuschneiden und in die Höhe zu heben. Zur Untersuchung wird der Schlamm ent-

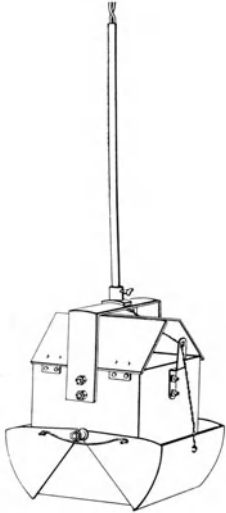


Abb. 17. Verschließbarer Schlammgreifer nach EKMAN 1910/11. Etwa $\frac{1}{4}$ natürlicher Größe.

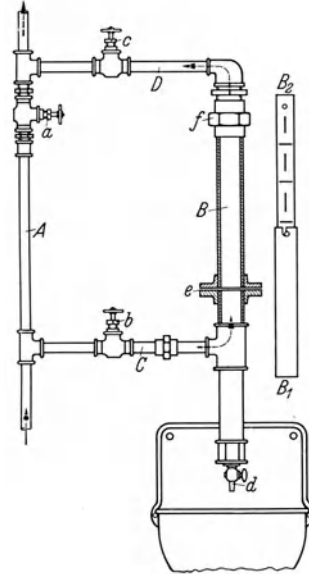


Abb. 18. In das Leitungsnetz eingebautes Prüfrohr nach R. KOLKOWITZ und E. BEGER 1931. Etwa $\frac{1}{16}$ natürlicher Größe.

weder ausgesiebt oder zunächst in einen Glasbehälter gebracht, mit Wasser übergossen und kühl aufbewahrt. Die Untersuchung einzelner Organismen kann dann unter bestimmten Umständen noch zu späterer Zeit im lebenden Zustand erfolgen.

Für die Entnahme lebender Organismen des natürlichen Ufers, welche sich an den Wänden entwickeln, verwendet man zweckmäßig einen Pfahlkratzer.

Material, welches erst nach längerer Zeit oder nach längerem Transport untersucht werden kann, wird sehr einfach durch Formalin oder Alkohol konserviert, sofern nicht besondere Fixierungsmittel erforderlich sind. Will man die Organismen einer Wasserleitung in situ studieren, so empfiehlt sich der Einbau eines Prüfrohrs in das Leitungsnetz (vgl. Abb. 18). Durch ein solches Rohr ist es möglich, Objektträger einzuschalten, um sie nach längerer Zeit herauszunehmen und den in der Zwischenzeit entstandenen Belag zu untersuchen.

Bei eingesandten Wasserproben muß sich die mikroskopische Untersuchung leider immer auf den verhältnismäßig geringfügigen Bodensatz beschränken, der in der meist nur 1—2 Liter betragenden Wasserprobe enthalten ist. Hierzu kommt noch, daß das Wasser solcher Proben in den meisten Fällen erst nach längerem Laufenlassen oder Abpumpen entnommen worden ist. Es ist deshalb zu raten, nach Möglichkeit an Ort und Stelle auch Proben des Wassers zu filtrieren, etwa in der Art, wie es in Abb. 10 dargestellt ist und die gewonnenen Rückstände teils im lebenden Zustand, teils konserviert abzusenden. Die hygienische Beurteilung wird in vielen Fällen durch solche gleichzeitig entnommene „Absiebproben“ wesentlich erleichtert.

D. Beurteilung der Ergebnisse unter Verwendung des „Saprobien-systems“.

Für die biologische Beurteilung des Wassers kann nach Arbeiten von R. KOLKWITZ¹ (vgl. auch P. S. WELCH²) das sog. „Saprobien-system“ von Bedeutung sein. Es stellt eine nach ökologischen Gesichtspunkten gegliederte Anordnung verschiedener, im Wasser vorkommender Organismen dar, die als „Leit- oder Indicatororganismen“ gewertet werden können. Ihre Auffindung im Wasser ermöglicht einfache und schnelle Beurteilung seiner allgemeinen und chemischen Beschaffenheit. Die Lebenseigentümlichkeiten vieler Wasserorganismen sind jetzt soweit bekannt, daß aus ihrem Vorkommen sichere Schlüsse auf die Beschaffenheit des Wassers, Bodens usw. gezogen werden können. An Hand des Saprobien-systems lassen sich unter anderem folgende Feststellungen treffen:

1. ob verunreinigende Zuflüsse zu Brunnen oder zu Versorgungsgebieten vorhanden sind (man vergleiche auch STILLER³);
2. ob bei Talsperren oder Seen die Zuflüsse den hygienischen Anforderungen entsprechen⁴;
3. ob sich Spalten und Klüfte im Boden befinden, welche auf die Wasserversorgungsanlage von Einfluß sind;
4. ob bei einer Anlage die Notwendigkeit einer genaueren Kontrolle oder die Notwendigkeit öfterer Rohrspülungen besteht, um sekundären Umsetzungsvorgängen im Wasser, z. B. Rostknollenbildung u. dgl., vorzubeugen.

Ferner läßt sich an Hand des Saprobien-systems ersehen, welchen Zustand der in mehr oder weniger großer Tiefe befindliche Schlamm besitzt und welchen Einfluß er auf die darüberliegenden Wasserschichten ausübt. Weiterhin läßt sich ermitteln, welchen Einfluß die nach herbstlichem Laubfall im Wasser sich zersetzenden Blätter auf die Wasserbeschaffenheit haben. Durch die „Indicatororganismen“ kann schließlich auch festgestellt werden, welche Wirkung unter Wasser geratene, absterbende Uferpflanzen bei steigendem Wasserstand auf die benachbarten Wasserschichten besitzen. Vergleiche hierzu auch die Angaben von G. W. MEYER⁵.

Unter den einzelnen Organismen unterscheidet man je nach dem Verunreinigungsgrad des Wassers die Gruppe der Polysaprobien, welche stärker zersetzliche organische Stoffe anzeigen, der Mesosaprobien, welche auf einen mittleren Verunreinigungsgrad hinweisen und der Oligosaprobien, welche sich in reinem Wasser finden. Dabei ist besonders zu betonen, daß es sich bei dieser Gruppierung um eine ökologische Einteilung, also um eine Einteilung nach dem Standort und nicht um eine systematische Gruppierung handelt. Danach kommt es in den meisten Fällen nicht so sehr auf die Anwesenheit einzelner Vertreter an, als auf die Verbände, in denen sie zusammenleben und für welche sie besonders kennzeichnend sind.

Die wirklich pathogenen Bakterien, wie z. B. die Erreger von Typhus und Ruhr, werden ihrer Kleinheit wegen naturgemäß nicht direkt beobachtet, sondern nur Begleitorganismen, welche auf eine Verunreinigung bestimmter Art und bestimmten Grades, die zur Verbreitung der Krankheitserreger geeignet ist, hinweisen. Sind die entsprechenden Begleitorganismen häufig, so können sie als Warnungszeichen aufgefaßt werden, während ihr nur vereinzelt Auftreten Anhaltspunkte für das Vorhandensein von Spalten und Klüften bietet.

¹ R. KOLKWITZ: Mitt. Prüfungsanst. Wasserversorgung u. Abwässerbeseitigung 1911, 15, 268. — R. KOLKWITZ: Siehe S. 264, Anm. 6 u. in: Angew. Bot., 1937, 19, 2.

² P. S. WELCH: Limnology. New York u. London: McGraw-Hill Book Company 1935.

³ STILLER, JOLÁN: Kleine Mitt. Landesanst. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1937, 13, 201, 219.

⁴ H. BRUNS, R. KOLKWITZ u. K. SCHREIBER: Mitt. Landesanst. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1913, 17, 151—268. ⁵ G. W. MEYER: Siehe S. 257, Anm. 2.

Die Polysaprobien zeigen einen höheren Gehalt an hochmolekularen zersetzungsfähigen organischen Nährstoffen im Wasser oder Schlamm an. Sie finden sich in Wässern, die Eiweißstoffe oder Kohlehydrate enthalten und in denen der Sauerstoff infolge der reduzierenden Eigenschaften der gelösten Stoffe eine Abnahme erfährt oder schließlich Reduktionsvorgänge zur Bildung von Schwefelwasserstoff und Schwefeleisen führen. Sind in einem Wasser oder Abwasser Polysaprobien in größerer Menge enthalten, so findet sich immer auch ein höherer Gehalt an entwicklungsfähigen Bakterienkeimen.

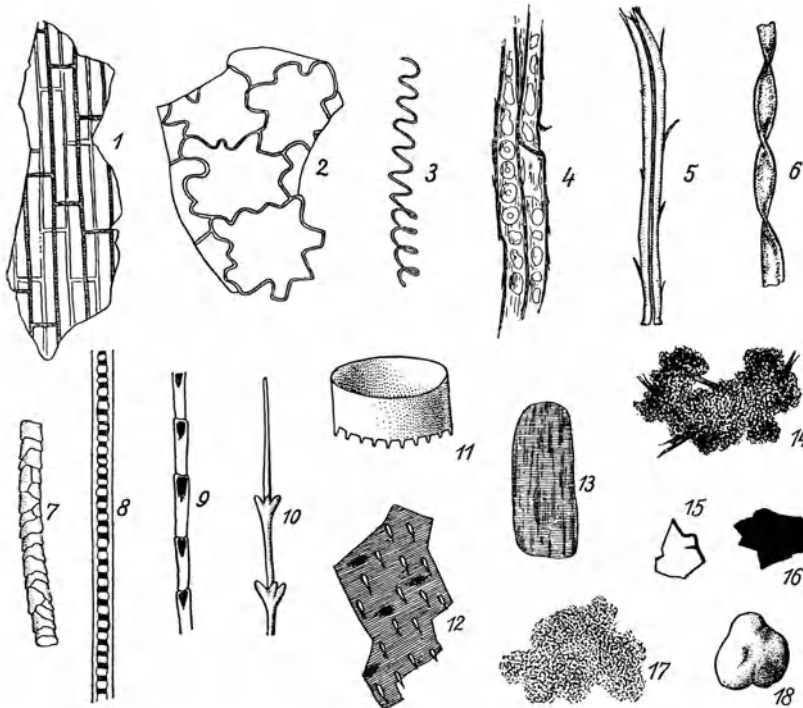


Abb. 19. Unbelebte Bestandteile des Sestons bei mikroskopischer Betrachtung. Vergrößerung 100–200. 1 Stengel- oder Wurzelrest. 2 Blattrest. 3 Spiralfaser aus Pflanzengewebe. 4 Nadelholzfaser, zersetzt. 5 Hanffasern. 6 Baumwollfaser. 7 Wollfaser. 8 Rattenhaar. 9, 10 Vogelfederstrahlen. 11 Leibesring eines Insekts. 12 Chitinrest. 13 Fleischmuskelfasern (unverdauter Fleischrest). 14 Organischer Detritus. 15 Gesteinsplitter. 16 Kohlepartikel. 17 Eisenoxydhydrat. 18 Sandkörnchen.
(Nach KOLKWITZ: Pflanzenphysiologie. Jena: Gustav Fischer 1935.)

Die Mesosaprobien zeigen eine mittlere Stufe der biologischen Selbstreinigung des Wassers an, bei der die reduzierenden Eigenschaften geringer sind und Oxydationsvorgänge überwiegen. Den Beginn dieses Stadiums leiten die α -mesosaprobien Organismen ein, während die β -mesosaprobien Organismen sein Ende, d. h. also den Übergang zum reinen Wasser anzeigen. Vertreter dieser letzteren Gruppe finden sich vielfach in Vorflutern und Kesselbrunnen.

Die Oligosaprobien endlich sind Anzeiger für reines Wasser, welches auch gut belüftet zu sein pflegt. In einem solchen Medium finden diese Organismen ihre besten Entwicklungsbedingungen.

Die Katharobien, welche hier noch Erwähnung verdienen, kommen im allgemeinen nur in gut belüfteten kühlen Gebirgsbächen vor, wenn deren Wasser normale Beschaffenheit besitzt.

Von der Polysaprobienzone fortschreitend zur Oligosaprobienzone sehen wir für gewöhnlich die Zahl der Bakterien des Wassers mehr und mehr abnehmen, den Sauerstoffgehalt dagegen infolge der verminderten Sauerstoffzehrung

und der wachsenden Assimilationstätigkeit der autotrophen chlorophyllführenden Pflanzen merklich zunehmen. Für heterotrophe Organismen, zu denen auch die meisten Wasserbakterien gehören, bieten — abgesehen von der Schlammregion — in der Oligostufe nur gelegentlich lokale Herde eine ausreichende Entwicklungsmöglichkeit. Dies hat seine Ursache darin, daß geeignete organische Nährstoffe meist fehlen. Die drei Zonen sind biologisch, bakteriologisch und chemisch wesentlich verschieden und in typischer Weise charakterisiert.

Zu den Indicatororganismen gesellen sich dann noch unbelebte Bestandteile, die mikroskopisch untersucht werden müssen und die für die Beurteilung eines Wassers ebenfalls sehr wichtig sein können. Als Beispiele hierfür seien genannt: Fasern, Fleischmuskelpartikelchen (unverdaute Fleischreste), Schwefel-eisen, Kohle- und Kalkteilchen (vgl. Abb. 19).

Nähere Ausführungen über das Saprobiensystem und die hierin eingeordneten Organismen finden sich in dem Buch „Pflanzenphysiologie“ von R. KOLKWITZ¹. Zur Orientierung seien hier nur einige Beispiele von Organismen für die einzelnen Gruppen des Saprobiensystems genannt:

1. Polysaprobien.

<i>Zymosarcina ventriculi</i>	<i>Arthrospira Jenneri</i> (bei massenhafter Entwicklung)
<i>Zymosarcina maxima</i>	<i>Euglena viridis</i> (bei massenhafter Entwicklung)
<i>Spirillum undula</i>	<i>Pelomyxa palustris</i> (im Schlamm)
<i>Beggiatoa</i> (als Anzeiger für Fäulnisherde)	<i>Paramecium putrinum</i>
<i>Sphaerotilus</i> (bei massenhafter Entwicklung)	<i>Colpidium colpoda</i> .

2. Mesosaprobien.

<i>Fusarium aquaeductuum</i> (wenn nicht vereinzelt)	<i>Navicula</i> (viele kleine Formen, bei massenhafter Entwicklung)
<i>Leptomitius lacteus</i> (wenn nicht vereinzelt)	<i>Anthophysa vegetans</i>
<i>Lampropedia hyalina</i>	<i>Amoeba radiosa</i>
<i>Oscillatoria limosa</i> (bei massenhafter Entwicklung)	<i>Brachionus pala</i>
<i>Nitzschia</i> (viele kleine Formen, bei massenhafter Entwicklung)	<i>Brachionus urceolaris</i>
	<i>Asellus aquaticus</i>
	<i>Daphnia pulex</i>

3. Oligosaprobien.

<i>Mallomonas</i> -Species	<i>Tabellaria</i> -Species
<i>Gymnodinium palustre</i> (in bestimmten Formen)	<i>Diffugia</i> -Species
<i>Micrasterias</i> -Species	<i>Planaria alpina</i>
	<i>Bosmina coregoni</i> .

In neuerer Zeit hat Verfasser² eine Methode bekanntgegeben, welche es gestattet, außer dem Bestand an Organismen auch die Produktionskraft des Wassers (oder eines Bodenauszuges) festzustellen (Algen-Test, Zoogloea-Test).

Buch-Literatur.

HB. BEGER u. E. BEGER: Biologie der Trink- und Brauchwasseranlagen. Jena: Gustav Fischer 1928. — M. G. FAIR and M. C. WHIPPLE: The microscopy of drinking water, 4. Aufl. New York: John Wiley u. London: Chapman u. Holl 1927. — R. KOLKWITZ: Pflanzenphysiologie, 3. Aufl. Jena: Gustav Fischer 1935. — G. W. MEYER: Talsperrenwasser als Trinkwasser. München u. Berlin: R. Oldenbourg 1937. — H. MOLISCH: Die Pflanze in ihrer Beziehung zum Eisen. Jena: Gustav Fischer 1892. — H. MOLISCH: Die Eisenbakterien. Jena: Gustav Fischer 1910. — J. SCHILLER: Dinoflagellatae (Peridineae). In RABENHORSTS Kryptogamenflora, Bd. 10. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1937. F. VEJDOWSKI: Tierische Organismen der Brunnenwässer von Prag. Prag: Selbstverlag; in Kommission bei Franz Rivnac 1882. — H. DE VRIES: Die Pflanzen und Tiere in den dunklen Räumen der Rotterdamer Wasserleitung. Jena: Gustav Fischer 1890. — P. S. WELCH: Limnology. New York u. London: McGraw-Hill Book Company 1935.

¹ R. KOLKWITZ: Siehe S. 264, Anm. 6.

² R. KOLKWITZ: Ber. Deutsch. bot. Ges. 1938 u. 1939. — Vgl. auch diesen Band: OLSZEWSKI: S. 322.

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

Von

Geheimen Regierungsrat Professor **DR. MED. O. SPITTA**-Hildesheim
und **DIPL.-CHEM. DR. W. OLSZEWSKI**-Dresden.

A. Beurteilung des Trink- und Brauchwassers auf Grund der Ortsbesichtigung.

(Von O. SPITTA-Hildesheim.)

Mit 3 Abbildungen.

I. Einleitung.

Es ist immer noch ein weit verbreiteter Irrtum, anzunehmen, daß die chemische Analyse und die bakteriologische Untersuchung eines Wassers allein genügen, ein Urteil über das Wasser in gesundheitlicher Hinsicht abzugeben. Daher reißt der verkehrte Brauch nicht ab, sich auf die Einsendung von Wasserproben an eine Untersuchungsstelle zu beschränken und sich mit ihrem Gutachten auf Grund von Laboratoriumsbefunden zu begnügen. Es ist zwar nicht zu verlangen, daß die Antragsteller immer von der Unzulänglichkeit eines solchen Verfahrens unterrichtet sind, um so mehr sollte aber die Untersuchungsstelle selbst die notwendige Kritik aufbringen und Untersuchungen ablehnen, für die eine wesentliche Grundlage, nämlich die örtliche Inaugenscheinnahme der Wassergewinnungsstelle, fehlt, oder sie sollte den Antragsteller wenigstens auf diese Unzulänglichkeit hinweisen.

Handelt es sich nur darum, festzustellen, ob ein Wasser zu wirtschaftlichen oder gewerblichen Zwecken brauchbar ist, so mag es erlaubt sein, sich auf die chemische Untersuchung im Laboratorium zu beschränken. Soll das Wasser aber auch zu Trinkzwecken für Menschen verwendet werden, so ist die Lokalisierung der Wasserentnahmestelle vor Abgabe eines Votums unentbehrlich (vgl. auch Bakteriologische Untersuchung des Trinkwassers, S. 216 und 241). Sie kann vollwertig auch nicht durch Ausfüllenlassen eines abgebildeten Fragebogens durch den Antragsteller ersetzt werden. Wo das gesundheitliche Moment im Vordergrund steht wie in diesem Falle, ist die örtliche Orientierung über die Wasserfassung in erster Linie Aufgabe des ärztlich vorgebildeten Hygienikers.

In der Dienstordnung für die Gesundheitsämter (Besonderer Teil¹) heißt es im Abschnitt VIII § 28, Wasserversorgung: „Auf die Beschaffung ausreichenden und hygienisch einwandfreien Trink- und Gebrauchswassers hat das Gesundheitsamt hinzuwirken und insbesondere anzustreben, daß mangelhafte und nicht genügend gegen Verunreinigung geschützte Trinkwasseranlagen beseitigt und an ihrer Stelle zweckmäßige Einzel- und Zentralanlagen errichtet werden.“

¹ 3. Beiheft zum Reichsgesundheitsblatt 1935, S. 59.

Die bestehenden Trinkwasserversorgungsanlagen hat das Gesundheitsamt durch regelmäßig wiederkehrende, bei besonderen Vorkommnissen auch durch außerordentliche Prüfungen zu überwachen. . . . Aber auch sonst soll das Gesundheitsamt geeignete Gelegenheiten wahrnehmen, um sich über die Beschaffenheit der Trinkwasserversorgungsanlagen zu unterrichten. Dabei wird der beamtete Arzt neben dem Ergebnis der chemischen und bakteriologischen Untersuchung von Wasserproben den Schwerpunkt auf die örtliche Besichtigung zu legen und dahin zu streben haben, laufend ein Bild von den Trinkwasserverhältnissen in den einzelnen Ortschaften zu erhalten, um gegebenenfalls die zur Beseitigung von gesundheitswidrigen Verhältnissen geeigneten Maßnahmen vorschlagen zu können. Über alle Pläne zu zentralen Wasserleitungen hat sich der Amtsarzt gutachtlich zu äußern usw.“. Amtsarzt und Lebensmittelchemiker haben also zusammenzuarbeiten, und es ist daher angezeigt, daß auch der Lebensmittelchemiker darüber im wesentlichen unterrichtet ist, worauf es bei der Ortsbesichtigung ankommt. Aus diesem Grunde ist der Behandlung dieser Frage auch im vorliegenden Handbuch ein Platz eingeräumt worden. Für diese Zusammenarbeit sind z. B. in Bayern beachtliche Richtlinien erlassen worden. Dort¹ heißt es: „Bei Besichtigungen und Untersuchungen von Trink- und Nutzwasserversorgungsanlagen verständigen die Chemischen Untersuchungsanstalten die Gesundheitsämter rechtzeitig. Diese beteiligen sich an der Besichtigung und nehmen dabei Untersuchungen gemäß § 28 der 3. Durchführungsverordnung zum Gesetz über die Vereinheitlichung des Gesundheitswesens vom 30. März 1935 so vor, daß vor allem auch ein abschließendes Urteil über die Beschaffenheit des Wassers in bakteriologischer und hygienischer Hinsicht gebildet werden kann. Die Ergebnisse der chemischen Untersuchungen, die ausschließlich den öffentlichen Chemischen Untersuchungsanstalten obliegen, stellen diese den Gesundheitsämtern zur Verfügung. Die Chemischen Untersuchungsanstalten enthalten sich dabei einer Schlußfolgerung in hygienischer Hinsicht. In schwierigen Fällen, insbesondere bei nicht leicht zu übersehenden Anlagen, hat das Gesundheitsamt im Bedarfsfalle auf die Einholung eines Gutachtens des zuständigen Hygienischen Institutes hinzuwirken.“

Bei der Erörterung der Frage, die somit in zweiter Linie auch den Lebensmittelchemiker angeht, inwieweit die Ortsbesichtigung imstande ist, das Urteil über die Güte eines Wassers in seuchenhygienischer Beziehung zu beeinflussen, hat folgender Satz im Vordergrund zu stehen: Ein zu Trinkzwecken bestimmtes Wasser muß so gefaßt sein, daß es nach menschlichem Ermessen nicht verunreinigt werden kann. Läßt sich diese Forderung nicht erfüllen, so muß das Wasser, ehe es in den Bereich des Verbrauchers gelangt, Verfahren unterworfen werden, die ihm seine gesundheitsschädlichen Eigenschaften nehmen, d. h. das Wasser muß desinfiziert werden. Die Methode der Wahl ist hierfür heute die Chlorung. Wogegen sollen nun Wasserfassung bzw. Desinfektion schützen? Im Hinblick auf den hauptsächlich nicht-medizinischen Leserkreis dieses Handbuches erscheint es unerläßlich, hierzu ganz kurz einige Punkte aus der Seuchenlehre zu erörtern.

II. Trinkwasser und Infektionskrankheiten.

Von den durch den Genuß infizierten Wassers übertragbaren Krankheiten spielen die Hauptrolle: der Typhus und der Paratyphus B, weiter die asiatische Cholera, mit der aber in gewöhnlichen Zeitläuften, wie ihr Name schon besagt, glücklicherweise in Europa nicht zu rechnen ist. Während die ursächliche Bedeutung von Cholera vibriolen enthaltendem Trinkwasser für die Entstehung dieser Seuche weitgehend anerkannt ist und auch der Nachweis der Cholerakeime in solchem Wasser unschwer zu gelingen pflegt, liegen die Verhältnisse beim Typhus insofern verwickelter, als es hier viel schwerer gelingt, den Krankheitserreger im Wasser zu finden. Es liegt dies zweifellos zum Teil an dem Umstand, daß die zwischen Ansteckung und Krankheitsausbruch liegende Zeit beim Typhus so groß ist (gemeinhin etwa 2—3 Wochen²), daß die Typhuskeime bereits aus dem Wasser wieder verschwunden sind, wenn man Anlaß hat, nach ihnen zu suchen, zum Teil aber auch an der nicht so leichten Abgrenzbarkeit der Typhusbacillen gegen die massenhaft in den Darmentleerungen sonst vorhandenen Keime. Wenn das Fehlen dieses direkten Beweismittels beim Auftreten des Typhus von einigen Seiten dazu benutzt wird, um Zweifel in die Bedeutung mit Typhusbacillen infizierten Wassers als Krankheitsursache zu setzen, so muß dem entgegengehalten

¹ Bayerisches Gesetz- und Verordnungsblatt Nr. 36 vom 1. November 1938.

² Beim Paratyphus beträgt die Inkubationszeit etwa 3—6 Tage.

werden, daß die Ätiologie des Typhus zwar noch manche Probleme enthält¹, daß aber der Typhusbacillus bei der Entstehung der Krankheit die entscheidende Rolle spielt. Hierfür sprechen schon die zahlreichen Laboratoriumsinfektionen mit Typhusbacillen (häufig mit Reinkulturen), zum Teil mit tödlichem Ausgang. Erst kürzlich ist in der hygienischen Literatur darüber wieder berichtet worden², so daß nunmehr fast 200 Fälle solcher Laboratoriumsinfektionen bekannt sind. Sie dürften das beste Beweismittel für die Richtigkeit der Theorie von der kontagionistischen Typhusentstehung sein. So sehr davor gewarnt werden muß, bei jedem auftretenden Typhusfall an das Trinkwasser als Infektionsquelle zu denken — es kommen noch manche andere in Betracht — so lehrt doch die Erfahrung, daß von jeher das Trinkwasser hier oft eine verhängnisvolle Rolle gespielt hat. R. RADOCHLA³ hat auf Veranlassung von H. ZEISS aus der Weltliteratur für den Zeitraum 1845—1936 die durch Trinkwasser bedingten Typhus- und Paratyphusfälle — getrennt in solche mit und ohne Nachweis des Krankheitserregers im Wasser — herausgezogen und ist dabei auf 326 entsprechende Schrifttumshinweise gestoßen. Hierzu treten die unzähligen, in der Literatur nicht beschriebenen Fälle. Als Beispiele aus der neueren Zeit mögen kurz noch einige solcher Epidemien von besonderer Ausdehnung kurz erwähnt werden, damit auch der diesen Fragen ferner stehende nichtärztliche Leser erkennt, mit welchem Ernst sie behandelt zu werden verdienen.

Die Stadt Paderborn⁴ wurde im Jahre 1898 von einer Typhusepidemie ergriffen, die durch Verunreinigung des in klüftigem Kalkgestein verlaufenden, also ganz mangelhaft filtrierten Wassers der Paderquellen hervorgerufen war. Von der damals rund 20000 Einwohner zählenden Bevölkerung wurden etwa 250 vom Typhus befallen. Nach Einführung der Desinfektion des Trinkwassers blieb die Stadt vom Typhus verschont. Im Herbst 1901 wurde Gelsenkirchen⁵ von einer Typhusepidemie befallen mit über 3000 Erkrankungen. Als Ursache war die unerlaubte Anbringung eines Strohrohres nach der Ruhr zur Erhöhung der Trinkwasserförderung zu betrachten. In Detmold⁶ erkrankten im Sommer 1904 plötzlich 780 Personen an Unterleibstyphus. Auch diese Erkrankungen wurden in Verbindung gebracht mit der Verunreinigung des städtischen Trinkwassers. Im Spätsommer ereigneten sich durch Verseuchung der Quellwasserleitung 600 Typhusfälle in Jena⁷, 1919 4000 Typhuserkrankungen in Pforzheim⁸ durch Hineingelangen von Typhusstuhl in die Quellwasserleitung. Schließlich darf die Epidemie nicht unerwähnt bleiben, von der im Jahre 1926 die Stadt Hannover⁹ heimgesucht wurde, die fast 2500 Typhuserkrankungen mit annähernd 300 Todesfällen im Gefolge hatte. Hier war die Verseuchung einer Grundwasserversorgung als Ursache anzusehen. Weitere Beispiele findet man z. B. bei BRUNS¹⁰ angeführt.

Reich an Beispielen ist auch die amerikanische Literatur¹¹. Hier zeigen die Beobachtungen oft sehr deutlich den die Typhusfrequenz stark senkenden Einfluß der Einführung der Trinkwasserfiltration bzw. -desinfektion. (In den Vereinigten Staaten wird Oberflächenwasser weit mehr als in Deutschland zur Trinkwasserversorgung benutzt.)

Zahlenmäßig treten dem Typhus gegenüber durch Brunnenwasser bedingte Paratyphuserkrankungen zurück (wegen Paratyphusinfektionen s. unter Quellwasser). Als Beispiel diene eine kleine Hausepidemie, wahrscheinlich verursacht durch Infektion des Brunnens von einer undichten Abwasserleitung aus¹². Wichtiger sind die oft massenhaft auftretenden Fälle infektiöser Darmerkrankungen, die bisweilen einer Typhusepidemie vorausgehen,

¹ Vgl. hierzu u. a. G. F. WAGNER: Zur Problematik des Typhus abdominalis. Med. Welt 1935, Nr. 15. — SPITTA, O.: Zur Trinkwasserhygiene. Gas- u. Wasserfach 1937, 80, 298. — ZEISS, H.: Typhus, Boden und Wasser. Erg. Hygiene 1938, 21, 26.

² DRAESE, K. D.: Über Laboratoriumsinfektionen mit Typhusbacillen und anderen Bakterien. Arch. Hygiene 1939, 121, 232.

³ RADOCHLA, R.: Die Verbreitung des Typhus und des Paratyphus durch das Wasser (1845—1936). Erg. Hygiene usw. 1938, 21, 46.

⁴ Vgl. A. GÄRTNER: Monographie über Quellen und Typhus, S. 100. 1902.

⁵ Vgl. SPRINGFELD: Klin. Jahrb. 1903, 10, 323.

⁶ Vgl. BECK u. OHLMÜLLER: Arb. kaiserl. Gesundheitsamt 1904, 24, 138.

⁷ Vgl. R. ABEL: Öffentl. Gesundh.pflege 1917, 2, 469.

⁸ Vgl. M. KNORR: Arch. Hygiene 1928, 101, 369. — DAUR u. RÖHRER: Gas- u. Wasserfach 1921, 277, 296, 319.

⁹ Vgl. u. a. HAHN u. REICHENBACH: Veröff. Geb. Med.verwalt. 1928, 27, 421.

¹⁰ BRUNS, H.: Typhusepidemien und Trinkwasserleitungen. Gas- u. Wasserfach 1927, 525.

¹¹ GORMAN, A. E. and A. WOLMAN: Water-borne outbreaks in the United States and Canada, and their significance. Journ. Amer. Water Works Assoc. 1939, 225—373. Nach Ref. in Wasser u. Abwasser 1939, 37, 158.

¹² HIPPE, L.: Über eine kleine Hausepidemie von Paratyphus-B-Schottmüller mit Nachweis des Erregers im Trinkwasser als vermutlicher Infektionsquelle. Arch. Hygiene 1938, 121, 56.

deren bakterielle Erreger aber bisher noch unbekannt sind¹. Mangels einer ursächlichen Bezeichnungsmöglichkeit werden sie einstweilen unter dem Begriff der „Wasserkrankheit“ zusammengefaßt. 40000 solcher Erkrankungen kündeten den 14 Tage später beginnenden Typhusfall der Stadt Hannover mit 3000 Erkrankungen und 300 Todesfällen an (M. KNORR). Außer dem Paratyphus B-Bacillus kann in seltenen Fällen auch der Paratyphus A-Bacillus Anlaß zu Erkrankungen geben².

Bei einer großen Anzahl von Trinkwasserinfektionen spielen Typhus- und Paratyphus B-Bacillenträger eine Rolle³. Auf die Kontroversen über diesen Punkt (WOLTER) gehe ich hier nicht ein⁴. Der Gesundheitszustand der Wasserwerksangestellten ist in dieser Beziehung von besonderer Bedeutung⁵.

III. Geologisch-Hydrologisches.

Wegen der Abhängigkeit der Wasserbeschaffenheit von den geologischen und hydrologischen Verhältnissen sei zunächst kurz diesen die Aufmerksamkeit zugewandt⁶.

Handelt es sich um eine Versorgung mit Grundwasser, so liegen die Verhältnisse in der Regel verhältnismäßig einfach. In der norddeutschen Tiefebene z. B. bieten sich verwickelte Verhältnisse in der Regel weniger dar als im südlichen Deutschland. Liegt ein Bohrprofil vor, so erleichtert dies die Beurteilung.

Die wasserführenden Schichten alluvialen und diluvialen Ursprungs liefern Grundwasser in meist genügender Ergiebigkeit. Die Wasservorräte sind auch verhältnismäßig leicht erschließbar. Wasserführende Schichten älteren Ursprungs sind aber auch im Tertiär, in der Kreide-, Jura- und Triasformation und in den noch älteren Bildungen anzutreffen. Wasser kann sich nur dort ansammeln, wo eine undurchlässige Unterlage vorhanden ist. Undurchlässige wassertragende Sohlen bestehen aus Lehmen, Tonen und Letten aller geologischer Stufen. Undurchlässig sind ferner die unzerklüfteten krystallinischen Sedimentär- und Massengesteine. Besonders wichtig als tragende oder nach oben abdeckende Schicht sind die Tone. Durch Beimengung von Sanden wird die Undurchlässigkeit herabgesetzt. Flußsohlen können allmählich durch Verschlammung mit Ton- und Lehmteilchen mehr oder minder undurchlässig werden. Bei Hochwässern kann diese Undurchlässigkeit dann wieder rückläufig werden. Wechseln durchlässige und undurchlässige Schichten mit einander ab, so entstehen sog. „Wasserstockwerke“. Die in den durchlässigen Schichten sich ansammelnden Wasservorräte können mit einander kommunizieren oder voneinander getrennt sein. Im letzteren Fall kann die Beschaffenheit der Wasser eines Stockwerkes erheblich von der eines anderen Stockwerkes abweichen. Zwischen zwei undurchlässigen Schichten kann das Wasser unter Druck stehen, so daß bei Anbohrung der undurchlässigen Deckschicht

¹ WILLFÜHR u. BRUNS: Typhusepidemie und „Wasserkrankheit“ auf dem Dorfe. Veröffentl. Med.verwalt. 1928, 27, 763. — KATHE u. KÖNIGSHAUS: Über die sog. Wasserkrankheit. Arch. Hygiene 1932, 109, 1. — NERLICH: Durchfälle als Vorläufer von Typhuserkrankungen. Arch. Hygiene 1933, 110, 111. — KNORR, M.: Alte Beobachtungen über die sog. Wasserkrankheit. Arch. Hygiene 1934, 112, 217. — HORNUNG: Die sog. Wasserkrankheit. Münch. med. Wochenschr. 1936, 1264. — RIMPAU, W.: Epidemien von Brechruhr und gastroenteritischen Erkrankungen unbekannter Ätiologie. Arch. Hygiene 1936, 115, 272.

² BRUNS, H.: Paratyphus A als Ursache der sog. „Inselkrankheit“ der Nordseebäder. Münch. med. Wochenschr. 1939, 1300.

³ WOHLFEIL, T.: Typhusausbrüche und Typhusbacillenträger. Med. Klin. 1938, 800.

⁴ Vgl. hierzu J. BÜRGEES: Epidemiologie der Typhuserkrankungen usw. Zentralbl. Bakter. 1937, 140, 13. — ZEISS, H.: Typhus, Boden und Wasser. Erg. Hygiene 1938, 21, 26.

⁵ HERZBERG, K.: Notwendigkeit, Wasserwerksangestellte fortlaufend bakteriologisch zu überwachen. Arch. Hygiene 1932, 107, 277.

⁶ Vgl. J. BEHR: Geologie (geologische Grundlagen der Hydrologie) in B. BÜRGER: Grundzüge der Trinkwasserhygiene, 2. Aufl., S. 3—46. Berlin: Laubsch & Everth. — PFANNKUCH: Über die allgemein-geologischen Grundlagen zum Verständnis der Quellenlehre für den Arzt. Med. Welt 1935, 593. — HOLLER u. REUTER: Gewinnung von Trink- und Nutzwasser in Bayern. Gesundh.-Ing. 1912, Nr. 47, 50, 52. — REUTER, L.: Geologie und Wasserversorgung im Rahmen der bayerischen Wasserwirtschaft. Deutsch. Wasserwirtschaft 1938, 18, 266.

das Wasser im Bohrloch in die Höhe drängt und unter Umständen über Terrain frei ausströmt („artesisches Wasser“). Bei Neigung der undurchlässigen Schichten gerät das Grundwasser in Bewegung, so daß man von Grundwasserströmen sprechen kann. Infolge der großen Reibungswiderstände ist die Bewegung des Grundwassers in homogenem, feinkörnigem Boden aber äußerst langsam. Während bei ruhendem Grundwasser der unterirdische Wasserspiegel eine waagerechte Fläche bildet, besitzt fließendes Grundwasser Spiegelgefälle. Zur Messung von Grundwasserspiegeln dienen in den Boden bis zum Grundwasser eingetriebene offene (unten gelochte) schmiedeeiserne Rohre von etwa 5 cm lichter Weite, sog. Beobachtungsrohre. Daneben können bereits bestehende Brunnen für die Messungen nutzbar gemacht werden. Die Oberkanten der Rohre werden durch Höhenmessungen¹ bestimmt und von dort aus läßt sich der Stand des Grundwasserspiegels durch Einsenken besonderer Meßgeräte (z. B. dem RANGSchen Brunnenmesser) feststellen. Zieht man zwischen den Beobachtungsrohren mit gleich hohen Wasserständen im Plan die Verbindungslinien (Höhenlinien), so entspricht die Richtung der Grundwasserströmung der Senkrechten zu diesen Höhenlinien.

Für die hygienische Beurteilung von Grundwasserfassungen ist es sehr wichtig, die Richtung des Grundwasserstromes zu kennen. In der Nähe von Wasserläufen bewegt sich der Grundwasserstrom in der Regel auf diese zu. Die Schnelligkeit eines Grundwasserstromes pflegt nur gering zu sein. Wird die Bewegung nicht künstlich durch starke Beanspruchung durch Brunnen und Schaffung einer Depressionszone um diese herum gefördert, so strömt Grundwasser in sandigem Boden oft nur um Bruchteile eines Meters innerhalb eines Tages. In Kiesen erreicht die Geschwindigkeit größere Werte (bis etwa 10 m in 24 Stunden). Besteht ein hydraulischer Zusammenhang zwischen Grundwasser und dem Wasser eines Wasserlaufes, so findet ein gleichsinniger Verlauf von Grundwasser- und Flußwasserspiegel statt, d. h. z. B. mit steigendem Flußwasser steigt auch (meist mit einer gewissen Verzögerung) der Grundwasserspiegel und umgekehrt. Das von der Bodenoberfläche her in senkrechter Richtung versickernde Wasser der Niederschläge usw. bewegt sich — falls der Boden keine Risse und Spalten aufweist — weit langsamer der Tiefe zu. Nach den seinerzeit von FR. HOFMANN² angestellten Versuchen soll diese Geschwindigkeit nur bis zu wenigen Metern im Jahr betragen. Es handelt sich dabei (feinporigen homogenen Boden vorausgesetzt) um capillare Vorgänge. Wegen der Messungen von Grundwassergeschwindigkeiten usw. vgl. die einschlägigen Hand- und Lehrbücher³. Nach E. PRINZ unterscheidet man zweckmäßig zwischen dem unterirdischen Wasser in Form des Grundwassers und in Form der unterirdischen Wasserläufe. Bei letzteren sind die geologischen Verhältnisse des Bodens noch wichtiger als beim eigentlichen Grundwasser, denn das unterirdische Wasser bewegt sich in Spalten, Klüften, Höhlen und sonstigen Gerinnen des Gebirges. Hierdurch entstehen Verhältnisse, die hygienisch oft wenig durchsichtig sind. Die sog. Quellen können sich sowohl aus dem Grundwasser wie aus den unterirdischen Wasserläufen bilden, denn nach der Definition von E. PRINZ sind Quellen nur die natürlichen Ausflüsse des unterirdischen Wassers auf die Erdoberfläche. Man findet sie überall dort, wo die hydraulisch zusammenhängenden Strombahnen des unterirdischen Wasserkreislaufes die Erdoberfläche schneiden. Örtliche Quellerscheinungen sind rein mechanischer Art. Es ist daher unzulässig, dem Quellwasser hinsichtlich seiner chemischen, hygienischen und sonstigen qualitativen

¹ WERKMEISTER: Vermessungskunde I. Sammlung Göschen Nr. 468.

² HOFMANN, FR.: Arch. Hygiene 1884, 2, 145.

³ GROSS, E.: Handbuch der Wasserversorgung, 2. Aufl. München u. Berlin: R. Oldenbourg 1930. — BRIX, J., H. HEYD u. E. GERLACH: Die Wasserversorgung, Bd. 2. München u. Berlin: R. Oldenbourg 1936. — PRINZ, E.: Handbuch der Hydrologie, Bd. I, 2. Aufl. Berlin: Julius Springer 1923. — Vgl. ferner K. REICHLÉ in SPITTA u. REICHLÉ: Wasserversorgung, 2. Aufl., Kap. V—VIII. Leipzig: S. Hirzel 1924. — REICHLÉ, K.: In B. BÜRGER: Grundzüge der Trinkwasserhygiene, 2. Aufl., Kap. 3: „Hydrologie“. Berlin: Laubsch & Everth 1938.

Eigenschaften irgendeine Sonderstellung einzuräumen. Es gibt gesundheitlich einwandfreie und gesundheitlich minderwertige Quellwässer. Die Arten des Quellaustrittes sind nur äußere Merkmale von untergeordneter hygienischer Bedeutung¹. Hygienisch wichtig ist aber die Beantwortung der Frage, ob die in Rede stehende Quelle ihre Entstehung dem Grundwasser oder einem unterirdischen Wasserlauf verdankt. Im letzteren Fall ist sie mit größerer Vorsicht einzuschätzen, denn in stark durchlässigem Untergrund, z. B. in klüftigem Kalkstein, kann das Wasser je Tag Wege von mehreren tausend Metern zurücklegen. Von einer Filterwirkung des Bodens kann dann kaum noch die Rede sein.

Diese Filterwirkung des Bodens ist für den Hygieniker aber einer der wichtigsten Faktoren für die Beurteilung der Güte einer Wasserfassung. Sie zu beurteilen ist mitunter schwierig. Der Boden soll jene feinsten corpusculären Bestandteile des Wassers abfangen und dem zu Trinkzwecken dienenden Wasser fernhalten, die uns als Bakterien bekannt sind. In Kapitel IV des wissenschaftlichen Teiles des Abschnittes: „Bakteriologische Untersuchung des Trinkwassers“ ist auf diese Fragen näher eingegangen worden. Es sei auf S. 214—217 verwiesen.

IV. Die Ortsbesichtigung.

Bevor die einzelnen Fälle, die dem Sachverständigen bei der Ortsbesichtigung entgegentreten können, besprochen werden, sei noch einmal die Ansicht des Altmeisters der Wasserhygiene, Professor Dr. AUGUST GÄRTNER, über den Wert der Ortsbesichtigung, ein Punkt, zu dem er oft Stellung genommen hat, wiedergegeben.

In einer seiner Arbeiten² heißt es z. B.: „In Wassersachen wird viel zuviel im Laboratorium untersucht, während die örtliche Untersuchung, weil sie dem einen Teil zu unbequem, dem anderen Teil zu teuer ist, sehr zum Schaden der Sache vernachlässigt wird. In der Tat ist es viel angenehmer, im Zimmer nach bewährten Methoden, im ausgefahrenen Geleise Ammoniak, Salpetersäure usw. zu bestimmen, Bakterienkolonien zu zählen oder sich an der Säure- und Gasproduktion von Colibacillen zu erfreuen, als zwischen Acker, Wiese und Wald an Hand der geologischen Karte und der lokalen Befunde sich ein Bild zu machen über die Herkunft des Wassers. Die Befunde aus den mit Überlegung dann an Ort und Stelle geschöpften Proben für die Analysen sind von hohem Wert und eine recht oft notwendige Unterstützung der örtlichen und sonstigen Untersuchungen. Ist man zur Besichtigung draußen gewesen, dann weiß man, worauf man zu prüfen, dann weiß man, was die gefundene Zahl zu bedeuten hat. Ein bloßes Untersuchen im Laboratorium und die Abgabe eines Urteils auf die dort erzielten Resultate hin ist vielfach ein Unding und ein frommer Selbstbetrug.“

Dem möchte ich (der Verfasser) hinzufügen: Wer über ein Trinkwasser ein hygienisches Urteil abgibt, ohne die Wasserfassungsstelle gesehen und geprüft zu haben, tut — von Ausnahmefällen abgesehen — nicht viel anderes wie ein Kurpfuscher, der Fernbehandlung treibt.

Bei der Ortsbesichtigung sind vornehmlich folgende Fragen zu stellen und, soweit möglich, zu beantworten:

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

¹ Nach J. BEHR: Aufgabe und Wert einer geologischen Wasserstatistik (Gas- u. Wasserfach 1937, 875) entfallen von der Gesamtabgabe des Wassers in Deutschland 77,2% auf Grundwasser, 14,2% auf Oberflächenwasser und 8,6% auf Quellwasser.

² GÄRTNER, A.: Bacterium coli als Indikator für fäkale Verunreinigung eines Wassers. Zeitschr. Hyg., Infekt.-Krankh. 1910, 67, 55.

Es ist, wie GÄRTNER schon betont hat, klar, daß sich Antworten auf diese Fragen lediglich aus einem im Laboratorium erhaltenen Untersuchungsbefund heraus nicht beantworten lassen, wenigstens nicht primär. Das Primäre muß immer die Lokalinspektion sein. Sie bleibt das Rückgrat der hygienischen Begutachtung. Aber es liegt auch auf der Hand, daß nicht alle Punkte stets durch die Ortsbesichtigung geklärt werden können. Hier können als Helfer Ergebnisse zuverlässiger Laboratoriumsprüfungen einspringen, die richtige und sachgemäße Entnahme der Wasserproben vorausgesetzt. Solche Untersuchungen bestätigen dann entweder das bereits durch die Okularinspektion festgestellte oder geben bei widersprechendem Befund Anlaß, den Ursachen weiter nachzuforschen. Wir dürfen auch nie vergessen, daß die Untersuchung einer einzelnen Probe einen Zufallsbefund darstellen kann. Solche Einzeluntersuchungen sind gleichsam Momentaufnahmen, die z. B. bei äußeren günstigen Umständen ein befriedigendes Bild vortäuschen können, das unter anderen Verhältnissen (etwa bei Trockenheit und großem Wasserbedarf oder nach starken Niederschlägen) sich sehr abweichend gestalten kann. Schon aus diesem Grunde ist die örtliche Untersuchung unumgänglich. Sie vernachlässigen ist ein unter Umständen verhängnisvoller Leichtsinns. Daß die Ortsbesichtigung unter Umständen sehr zeitraubend sein kann, darf kein Grund sein, von ihr Abstand zu nehmen. In besonders schwierigen Fällen ist die Beiziehung eines Hydrologen oder Geologen angezeigt (vgl. S. 216 u. 241).

Vom streng hygienischen Standpunkt aus genügt die Feststellung, daß eine Wasserfassung von der Nachbarschaft aus in gefährlicher Weise verunreinigt werden kann, zu ihrer Verwerfung, soweit eine schnelle Sanierung nicht möglich ist. Praktisch läßt sich allerdings bei Einzelbrunnen, wenigstens wenn sie keinen öffentlichen Charakter tragen, dieser Standpunkt nicht immer durchhalten. Sehr viele Brunnen bestehen die hygienische Prüfung nicht. Wenn das aus ihnen geschöpfte Wasser trotzdem häufig bisher Krankheiten nicht verursacht hat, so ist das lediglich darauf zurückzuführen, daß zufällig die Gelegenheit zur Infektion des Wassers mit Krankheitserregern gefehlt hat. Eine solche Infektion kann aber jederzeit eintreten.

1. Die Beurteilung von Einzelbrunnen durch die Ortsbesichtigung.

Der Fall, in dem der Nahrungsmittelchemiker an Stelle des Medizinalbeamten einzusetzen ist, wird in der Mehrzahl die Untersuchung von Einzelbrunnen oder Einzelquellen sein. Es ist daher angezeigt, sich in diesem Handbuch mit dieser Aufgabe etwas näher zu befassen. Es wird dabei Bezug genommen auf den 1. Teil des VIII. Bandes, d. h. auf die Darstellung, die F. SIERP über Trink- und Brauchwasser gegeben hat (S. 26f.). Ergänzend wäre hierzu folgendes auszuführen:

Nach der Bauart unterscheidet man: Schacht- oder Kesselbrunnen und Rohrbrunnen, nach der Tiefe: Flach- und Tiefbrunnen.

Flachbrunnen sind entweder Kessel- oder Rohrbrunnen. Tiefbrunnen sind meistens Rohrbrunnen, da die Anlage von Kesselbrunnen zur Förderung von Wasser aus größeren Tiefen zu teuer ist. Kesselbrunnen werden den Rohrbrunnen bisweilen vorgezogen, weil sie ergiebiger sind. Sonst bieten sie im allgemeinen keine Vorteile.

Eine scharfe Grenze zwischen Flachbrunnen und Tiefbrunnen gibt es im übrigen nicht. Technisch kann man die ungefähre Grenze bei etwa 7 m annehmen. Grundwasser, dessen Spiegel tiefer als etwa 7 m unter Terrain steht, läßt sich nämlich mit einer gewöhnlichen Pumpe nicht mehr fördern, sondern es muß in solchen Fällen der Saugkolben tiefer gelegt werden. Vom hygienischen Standpunkt aus wird von manchen Autoren (z. B. KISSKALT¹) die Grenze bei etwa 30 m angenommen. Hierbei sei bemerkt, daß vom hygienischen

¹ KISSKALT, K.: Die Untersuchung von Tiefbrunnen. Arch. Hygiene 1939, **122**, 357.

Standpunkt aus nicht die Lage des sich nach der Bohrung einstellenden Grundwasserspiegels oder die Lage der Kesselsohle unter Terrain für die Beurteilung der Tiefe eines Brunnens maßgebend ist, sondern bei Rohrbrunnen die Lage der Eintrittsstelle des Wassers in das Brunnenfilter und bei Kesselbrunnen die Tiefe, von welcher an der Brunnen-schacht durchlässig wird.

Die verschiedenen Brunnentypen und die bei ihrer Anlage zu beachtenden Gesichtspunkte ergeben sich aus der schematischen Skizze der Abb. 1. Von links nach rechts sind hier dargestellt ein tiefer Rohrbrunnen (A), ein flacher Kesselbrunnen (B), ein flacher Rohrbrunnen (C) und ein tiefer Kesselbrunnen (D).

Man hat die Anforderungen, die man vom hygienischen Standpunkt aus an Bau und Lage von Brunnen stellen muß, schon häufiger in Form sog. Brunnen-

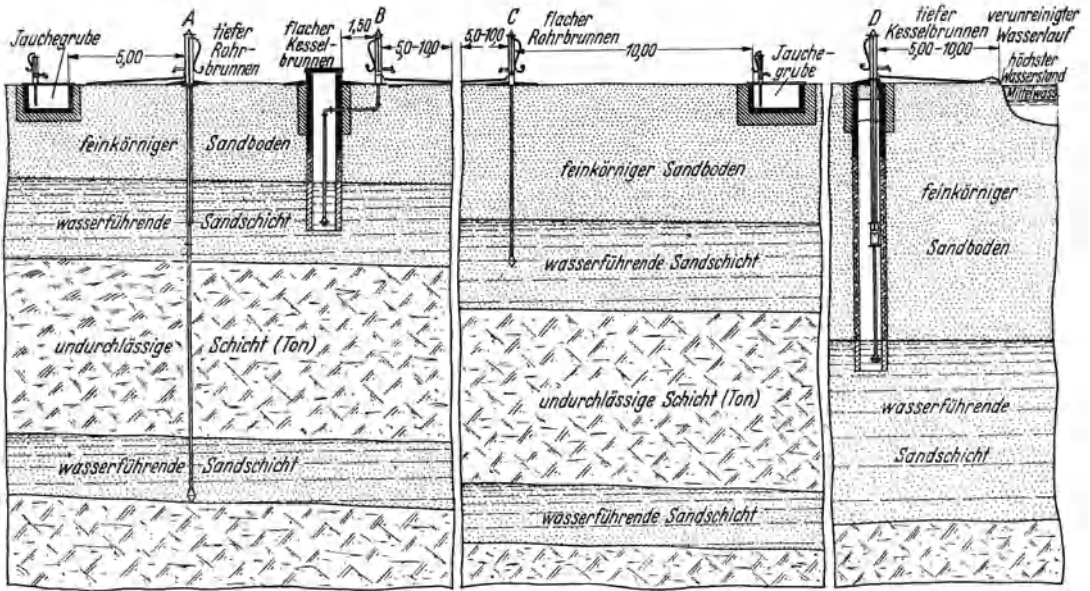


Abb. 1. Schematische Darstellung der durchschnitlichen hygienischen Mindestforderungen für Einzelbrunnen auf Grund einer Reihe von in Deutschland erlassenen Brunnenordnungen. (Nach einer im Reichsgesundheitsamt gefertigten Darstellung.)

- Undurchlässige Wände, wasserdichte Pflasterungen usw.
- ▨ Weitergehende Forderungen wegen Undurchlässigkeit.
- ▩ Künstliche Tondeckungen.
- ▧ Gewachsene Ton- oder Lehmlagen.
- ▤ Wasserführende Sandschichten.

ordnungen zusammengefaßt, an Hand derer man prüfen kann, ob im gegebenen Fall dieser oder jener Punkt zu Beanstandungen Anlaß gibt. So enthält der preußische Entwurf von Hygienischen Leitsätzen für die Trinkwasserversorgung, aufgestellt vom Preußischen Landesgesundheitsrat 1932¹ als Anlage 2 eine Brunnenordnung mit einem Musterfragebogen. Der Deutsche Verein von Gas- und Wasserfachmännern e. V. in Berlin hat „Technische Vorschriften für Bau und Betrieb von Grundstücksbewässerungsanlagen“ herausgegeben². Es existiert ferner eine Polizeiverordnung über die Wasserversorgung mit Ausnahme der zentralen Wasserwerke (Brunnenordnung³). Bereits 1916 hatte KISSKALT

¹ Hygienische Leitsätze für die Trinkwasserversorgung. Veröffentl. Geb. Med.verwalt. 1932, 38, 472.

² Gas- u. Wasserfach 1927, 70, H. 28, im Auszuge und mit Zusätzen versehen mitgeteilt z. B. bei KLUT: Wasserversorgung, Handbücherei für Staatsmedizin 1928, 9, 40.

³ Brunnenordnung. Berlin: Carl Heymann 1935.

als Anhang zu seiner „Brunnenhygiene“¹ eine Brunnenordnung gebracht, in der die Mindestforderungen der Hygiene enthalten waren. Ferner sei verwiesen auf einen von der Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene in Berlin-Dahlem entworfenen Fragebogen, betreffend Wasserversorgungsanlagen, der Antragstellern auf Wunsch übersandt wird, auf die von R. SCHMIDT im Verlage von Carl Heymann-Berlin herausgegebenen Zeichnungen von normalen Brunnenanlagen (14 Blätter) und auf die seinerzeit im Reichsgesundheitsamt gefertigte schematische Zusammenstellung der durchschnittlichen hygienischen Mindestforderungen für Einzelbrunnen, wiedergegeben in SPITTA: Grundriß der Hygiene² und in OHLMÜLLER-SPITTA-OLSZEWSKI: Untersuchung des Wassers³, die hier abgedruckt ist (Abb. 1).

Besonders eingehend ist die Brunnenhygiene in den von B. BÜRGER herausgegebenen Grundzügen der Trinkwasserhygiene⁴ behandelt worden. Weiteres Schrifttum zu diesem Punkte findet man bei H. KLUT⁵. Da es im Rahmen dieses Beitrages nicht möglich ist, die Brunnenordnungen ausführlich wiederzugeben, greife ich nur einige für die Vornahme von Ortsbesichtigungen wichtige Punkte im folgenden heraus.

a) Prüfung auf Verunreinigungsmöglichkeiten von der Seite her.

Man lege zunächst, am besten an Hand eines Meßtischblattes und mit Hilfe eines Kompasses, die genaue Lage der betreffenden Wasserfassung zu seiner Nachbarschaft fest, fixiere das Festgestellte in einer Skizze nach Ausmessung der Entfernungen zwischen Brunnen und etwa hygienisch wichtigen Stellen (Aborte, Dunggruben, Misthaufen, Abwasserkanäle, Rinnsteine, Tümpel, Ställe, Scheunen, Wohnhäuser, Müll- und Komposthaufen u. dgl.). Zugleich orientiere man sich über die Richtung des etwa vorhandenen Gefälles des Bodens, auf dem der Brunnen steht, und suche die Richtung des Grundwasserstromes festzustellen, soweit dies ohne besondere hydrologische Vorarbeiten möglich ist. Über die Bodenbeschaffenheit unterrichten einigermaßen etwa in der Nähe befindliche Bodenaufschlüsse. Unter Umständen ist eine geologische Spezialkarte zu Rate zu ziehen.

Jauchegruben, die sich in der Nähe von Brunnen befinden, wären nur dann unbedenklich, wenn sie völlig wasserdicht sind. Bei älteren Gruben ist damit niemals zu rechnen. Will man prüfen, ob ein Zusammenhang zwischen Grube und Brunnen durch das Erdreich hindurch besteht, so kann man dazu das Saprol für Grubenprüfung der Firma Nördlinger in Flörsheim verwenden. Man gießt in die Grube etwa einen Liter Saprol ein und läßt beobachten, ob das Brunnenwasser nach einiger Zeit den charakteristischen Geruch des Saprols annimmt. Prüfungen mit Uranin und farbstoffbildenden Bakterien sind weit umständlicher und wegen der Möglichkeit der Beeinflussung dieser Indicatoren durch die Fäulnisvorgänge des Grubeninhaltes auch weniger zuverlässig.

Besteht Verdacht auf eine Beeinflussung des durch den Brunnen zu erfassenden Grundwassers aus seitlicher Richtung⁶, so ist bei Kesselbrunnen, wenn sie zugänglich sind, das Innere des Brunnenkessels nach Entfernung der Brunnen-

¹ KISSKALT: Brunnenhygiene. Leipzig: S. Hirzel 1916. — Charakteristische Bilder bringt auch GORSLER: Gas- u. Wasserfach 1939, 8, 525.

² SPITTA: Grundriß der Hygiene, S. 393. Berlin: Julius Springer 1920.

³ OHLMÜLLER-SPITTA-OLSZEWSKI: Untersuchung des Wassers, 5. Aufl. 1931 S. 435.

⁴ BÜRGER, B.: Grundzüge der Trinkwasserhygiene, 2. Aufl., S. 242f. Berlin: Laubsch & Everth 1938.

⁵ KLUT, H.: Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle, 7. Aufl., S. 2—6. Berlin: Julius Springer 1938.

⁶ STILLER, J.: Biologische Brunnenuntersuchung gelegentlich einer Typhusepidemie. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1937, 13, 219. Er berichtet über 65 Fälle von Typhuserkrankungen, entstanden durch Verbindung zwischen Abortgrube und Kesselbrunnen.

abdeckung zu besichtigen, um festzustellen, ob der Brunnenkessel bis zur Grundwasseransammlung — im allgemeinen soll bei genügend tiefen Kesselbrunnen die Wandung mindestens bis zu 3 m wasserundurchlässig sein — dicht ist. Man erkennt dies in der Regel gut nur durch Befahrung des Brunnenkessels, behelfsmäßig auch durch Ausleuchten mit einer starken elektrischen, mit Reflektor versehenen Lampe, die in den Kessel hinuntergelassen wird. Bei der Besteigung der Kessel ist Vorsicht geboten (Kohlensäurevergiftung!).

Rohrbrunnen, namentlich solche von größerer Tiefe, sind gegen Verunreinigung sowohl aus seitlicher Richtung als auch von oben her weit besser gesichert als Kesselbrunnen; namentlich eine Verunreinigung von oben her ist in der Regel weit weniger bei Rohrbrunnen zu fürchten.

Besteht trotz einwandfreier Brunnenfassung eine bakteriologisch und chemisch nachweisbare Verunreinigung des Grundwassers, so ist die Quelle der Verunreinigung in größerer Entfernung zu suchen. In dem schon angeführten kleinen Werk von KISSKALT, Brunnenhygiene, sind sehr lehrreiche, durch Abbildungen belegte Beispiele der in der Praxis besonders häufigen Arten der Brunnenverunreinigung von der Seite und von oben her zu finden.

b) Prüfung auf Verunreinigungsmöglichkeiten der Brunnen unmittelbar von oben her.

Diese Prüfung ist naturgemäß besonders wichtig bei Kesselbrunnen, während bei Rohrbrunnen, falls sich das Erdreich dicht an das Brunnenrohr anlegt, eine solche Art der Verunreinigung — es sei denn, es handle sich um ganz flache Brunnen — weniger zu befürchten ist. Es ist daher folgendes zu verlangen und auf die Erfüllung dieser Forderungen bei der Ortsbesichtigung besonders zu achten: Der Brunnen soll nicht an einem Tiefpunkt des Geländes liegen, wo sich die Schmutzwässer ansammeln, sondern er soll möglichst an einer erhöhten Stelle niedergebracht werden, wo das Gefälle des Geländes um den Brunnen herum von ihm weggerichtet ist, so daß alle Schmutzwässer ablaufen können. Damit sie nicht in nächster Nähe des Brunnens versickern können, müssen sie durch eine wasserdichte Rinne oder ein entsprechendes Rohr mindestens 10 m weit (bei Flachbrunnen noch weiter) weggeleitet werden. Findet man den Brunnen an einer tiefen Stelle liegend, so empfiehlt es sich, das Gelände in seiner Umgebung so aufzufüllen, daß ein glatter Ablauf des Wassers gewährleistet ist. Die Umgebung des Brunnens ist stets sauber zu halten. Einrichtungen zum Tränken des Viehes oder zum Spülen der Wäsche sind nur in einer angemessenen Entfernung vom Brunnen zu dulden. Das „Schutzgebiet“ muß um so größer sein, je gefährdeter ein Brunnen ist. Auf die Richtung des Grundwasserstromes ist dabei insofern besonders zu achten, als der Schutz in der Richtung, aus der das Grundwasser kommt, besonders ausgedehnt sein muß. Zur Vermeidung des unmittelbaren Hineinlaufens von Schmutzwässern in den Brunnenschacht sollte dieser etwa 30 cm über Gelände in die Höhe geführt werden. Liegt der Brunnen im Überschwemmungsgebiet, so muß der obere Brunnenrand den höchstmöglichen Wasserstand noch etwas überragen oder die Abdeckung des Brunnens muß absolut wasserdicht sein. Diese aber gerade ist bei Kesselbrunnen ein wunder Punkt. Es braucht hier nicht auf die durchaus hygienisch unzulässigen, oben offenen alten Zieh- oder Schöpfbrunnen hingewiesen zu werden, aber schon die Holzabdeckung der Schachtbrunnen (meist Bohlenbelag), die nach kurzem Gebrauch rissig und damit undicht zu werden pflegt, macht auch den theoretisch oben geschlossenen Brunnen praktisch zu einem oben offenen. Technisch nicht einfach ist es auch, die Stelle im Deckel, durch welche das Pumpenrohr geführt

wird, dauernd dicht zu halten. Es ist daher vom hygienischen Standpunkt aus vorzuziehen, die Pumpe seitlich vom Brunnenschacht aufzustellen (vgl. Abb. 2). Benagelung der Deckel mit Zinkblech ist auch keine Dauerlösung. Eisenplatten, wenn sie Öffnungen besitzen, sind ebenfalls ungeeignet, auch dürfen die Deckel nicht in einer Fuge liegen, sondern müssen über den Brunnenkranz übergreifen. Am besten deckt man Kesselbrunnen durch Überwölbung ab, in der ein Mannloch für die Kontrolle des Brunnens ausgespart ist. Werden zum Abdecken Stein- oder Zementplatten verwendet (die aber den Rand des Brunnenschachtes einige Zentimeter überragen müssen), so müssen die Fugen mit Zement gedichtet werden. Für größere öffentliche Brunnenanlagen kann die in der Abb. 2 gezeigte Art der Konstruktion empfohlen werden.

Wegen der Rohrbrunnen vergleiche auch in diesem Handbuch, Bd. VIII/1, die Ausführungen von F. SIERP, S. 27f. Im übrigen wird auf einige andere zusammenfassende Darstellungen verwiesen¹.

c) Bedenkliche Nachbarschaften von Wasserfassungsanlagen.

Stellt der Untersucher nun in der näheren oder weiteren Nachbarschaft einer Wasserfassung Stellen fest, von denen aus eine Infektion des Wassers aus erfolgen könnte, so erhebt sich die Frage, wie groß der Abstand zwischen beiden sein müßte, um die Nachbarschaft unbedenklich erscheinen zu lassen. Man kann das nicht schematisch entscheiden, und die Angaben, die in dieser Beziehung gemacht worden sind, haben lediglich den Wert ungefährender Anhaltspunkte. In erster Linie ist die Beschaffenheit des Untergrundes, in der die Wasserfassung steht, maßgebend, nämlich Korngröße und Homogenität der filtrierenden Bodenschicht. Zweitens ist es wichtig, die Größe der Beanspruchung des Brunnens zu wissen und damit seine Saugwirkung, gekennzeichnet durch die Gestaltung der sog. Depressionszone. Je größer die Saugwirkung — wie z. B. bei den Brunnen zentraler Trinkwasserleitungen —, um so dicker muß auch das Bodenfilter sein, je grobkörniger das Filter ist, um so längere Strecken natürlichen Bodenfilters müssen zwischen der Wassergewinnungsstelle und dem Infektionsherd liegen. Die Angaben im Schrifttum lauten für Sandboden 10—16 m, für Kiesboden über 60 m. W. KRUSE² hat im Ruhrkies bei Versuchen mit dem

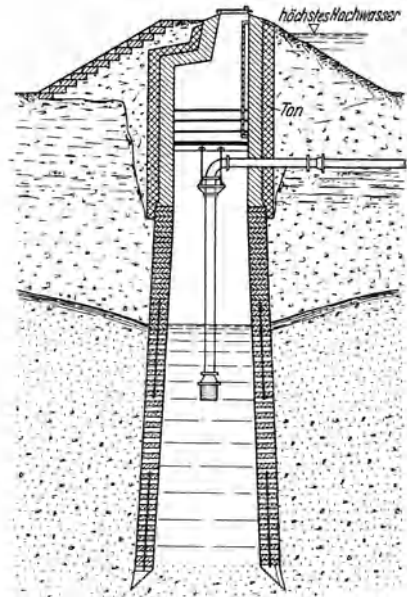


Abb. 2. Kesselbrunnen. (Nach Gross: Handbuch der Wasserversorgung, Berlin 1939.)

¹ GÄRTNER, A.: Hygiene des Wassers, S. 420f. Braunschweig: Vieweg & Sohn 1915. — SPITTA u. REICHEL: Wasserversorgung, 2. Aufl., S. 101f. Leipzig: S. Hirzel 1924. — GROSS: Handbuch der Wasserversorgung, 2. Aufl., S. 224f. München u. Berlin: R. Oldenbourg 1930. — BÜRGER: Grundzüge der Trinkwasserhygiene, 2. Aufl., S. 240f. Berlin: Laubsch & Everth 1938. — Außerdem die Kapitel über Wasserversorgung in den Lehrbüchern der Hygiene von FLÜGGE, ABEL, SPITTA, R. MÜLLER u. a. — PRINZ: Handbuch der Hydrologie, S. 340. Berlin: Julius Springer 1919.

² KRUSE, W.: Zeitschr. Hyg., Infekt.-Krankh. 1908, 59, 6. — Vgl. auch KRUSE, W.: Die Wasserversorgung. In WEYLS Handbuch der Hygiene, 2. Aufl., Bd. 1. Leipzig: Johann Ambrosius Barth 1919.

B. prodigiosum noch eine Schicht von 50 m Dicke durchlässig gefunden. Hundert Meter dürften bei nicht klüftigem Bodenfilter als Schutzschicht jedenfalls genügen (s. unter Schutzzonenfrage). Nachstehende Abbildung zeigt den Einfluß des Abpumpens auf die Gestaltung des Grundwasserspiegels in der Nähe eines Flusses.

Ein besonderes Kapitel ist die Wassergewinnung aus Brunnen in der Nähe von Flußläufen. Das hier geförderte Wasser entstammt häufig zum größten Teil nicht dem Boden selbst, sondern es ist natürlich (durch den Boden) filtriertes Flußwasser (Abb. 3), und da letzteres stets als verunreinigt gelten muß, so ist auch hier die Frage besonders zu prüfen, ob das zwischen Brunnen und Fluß gelegene Gelände als Filter ausreicht, um dem Wasser der Brunnen Krankheitserreger fernzuhalten (vgl. KRUSE). In der Praxis werden meist Entfernungen von 50 m gewählt (z. B. an der Ruhr). „Uferfiltriertes“ Grundwasser spielt

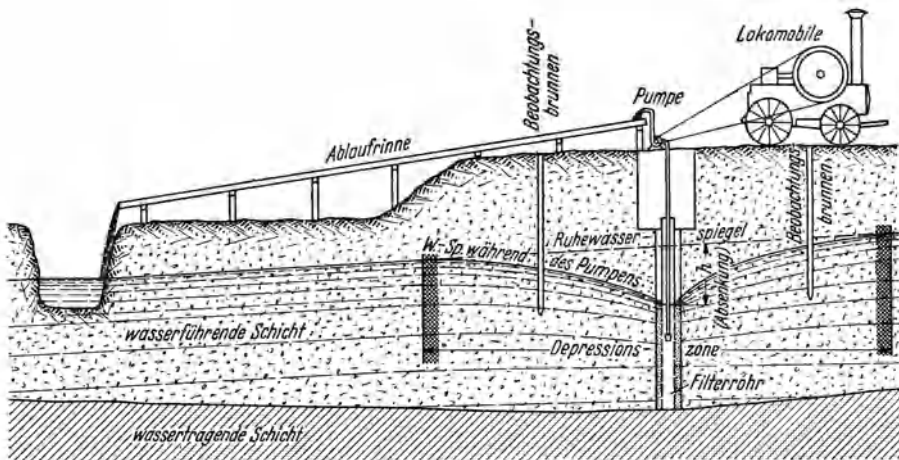


Abb. 3. Verhalten des Grundwassers im Bereiche von Brunnen und Wasserläufen. (Nach HOLLER und REUTER.)

heute deshalb eine so große Rolle, weil bei dem ständig steigenden Wasserbedarf gewöhnlich gerade in der Nähe der Flüsse mit genügenden Wassermengen gerechnet werden kann (das Grundwasser bewegt sich meistens in der Richtung auf die Flüsse zu). So finden wir denn in den Flußniederungen Brunnengalerien und Sickerröhrenanlagen in großer Menge. Beispiele für Anlagen größeren Umfanges liefern in erheblicher Zahl die Rheinniederung, das Ruhrtal, die Elbniederung usw. An Stelle des natürlichen Flußbettes benutzt man auch künstliche, mit Wasser gefüllte Gräben, die sog. „Anreicherungsgräben“, oder man läßt Flußwasser einen künstlichen Infiltrationsprozeß durchmachen (künstliches Grundwasser). Vgl. hierzu auch SIERP, S. 32/34. Die Abhängigkeit der Beschaffenheit des aus den Brunnen geförderten Wassers von dem Zustand des Flußwassers kann sich je nach den jeweils vorhandenen Flußwasserständen in verschiedener Weise dokumentieren, nämlich im Wechsel der Temperatur, der chemischen Zusammensetzung und namentlich auch der bakteriologischen Reinheit. Besonders bei Hochwässern können hier kritische Verhältnisse eintreten, die eine Chlorung des Trinkwassers, wenn sie nicht schon auch sonst geübt wird, notwendig machen. In Bezug auf das durch vorwiegende oder ausschließliche Uferfiltration gewonnene „Flußgrundwasser“ und die hygienische Betreuung und Begutachtung solcher Werke besteht naturgemäß ein

großes Schrifttum, aus dem hier nur wenig genannt werden kann¹. Über Dünenwasserversorgung vgl. KRUL².

Daß trotz aller amtlichen Bemühungen³ die Einzelwasserversorgungen, zumal auf dem Lande, noch manches zu wünschen übrig lassen, und daß die Untersuchung dieser Verhältnisse eine auch zur Zeit sehr aktuelle Aufgabe ist⁴, zu deren Lösung gerade die Ortsbesichtigungen viel beitragen können, steht fest und erhellt auch aus dem Schrifttum.

So schiebt GUTSCHMIDT⁵ die verhältnismäßig große Zahl der in Ostpreußen vorkommenden Typhusfälle zum Teil auf die dort noch häufig mangelhafte Versorgung der Bevölkerung durch ungenügend gesicherte Einzelbrunnen, THELE und PEHRS⁶ berichten über die ebenfalls teilweise unbefriedigenden Trinkwasserverhältnisse in Schleswig-Holstein und betonen dabei den Wert der örtlichen Untersuchung. In Mecklenburg ist die Bevölkerung nach den Untersuchungen von F. und M. SANDER⁷ oft noch auf recht mangelhafte Einzelbrunnen angewiesen. Aber auch im Inneren alter Städte liegen die Verhältnisse oft sehr verbesserungsbedürftig, wie aus den Mitteilungen von KAESS⁸ und von KETTLER⁹ hervorgeht. B. SCHMIDT¹⁰ untersuchte die Brunnen einer mitteldeutschen Stadt von etwa 50000 Einwohnern und fand auf Grund von Ortsbesichtigung, chemischer und bakteriologischer Untersuchung nur 16 von 103 Brunnen als zur Trinkwasserversorgung geeignet, von 35 Kesselbrunnen nur 2. Bei diesen Angaben ist allerdings nicht zu vergessen, daß die genannten Städte daneben mit einer zentralen Trinkwasserversorgung versehen waren, daß mithin die Brunnen nur nebenbei zur Trinkwasserversorgung dienen.

SCHMIDT-LANGE prüfte in einigen an der früheren Grenze gegen die Tschechoslowakei gelegenen Ortschaften die Wasserversorgungsverhältnisse und legte dabei das Hauptgewicht auf die hygienischen Ortsbesichtigungen, die zum Teil große Übelstände ergaben. Trotzdem waren Gesundheitsschädigungen bei den Verbrauchern bisher nicht beobachtet worden, natürlich lediglich ein Zufall. Das Bild hätte sich sofort bei Einschleppung von Krankheitskeimen geändert.

¹ SCHEELHAASE: Beitrag zur Frage der Erzeugung künstlichen Grundwassers aus Flußwasser. Journ. Gasbel. u. Wasserversorg. 1911, 665 und Gesundh.-Ing. 1912, 224. — VOLLMAR: Bericht über Erfahrungen mit künstlicher Grundwassererzeugung. Gas- u. Wasserfach 1931, 805. — BRUNS, H.: Hygienische Probleme der Wasserversorgung an der Ruhr. Gas- u. Wasserfach 1932, 561. — HAUPT, H.: Trinkwassergewinnung durch Infiltration und Aufbereitung von Oberflächenwasser. Gas- u. Wasserfach 1933, 279. — HOLTHUSEN: 5 Jahre Grundwasseranreicherung in Curslack. Gas- u. Wasserfach 1933, 525 u. 545. — SCHÜBEL: Die hygienische Untersuchung und Beurteilung der künstlichen Grundwasseranreicherung. Arch. Hygiene 1936, 116, 321. — GUNDEL u. TÄNZLER: Über die Abhängigkeit der Beschaffenheit des Trinkwassers der Wasserwerke an der Ruhr von der Beschaffenheit des Ruhwassers. Zeitschr. Hyg., Infekt.-Krankh. 1937, 119, 716. — Vgl. ferner hierzu die schon genannten Werke von SPITTA u. REICHEL, S. 91; GROSS, S. 154; BÜRGER, S. 75f. (REICHEL); PRINZ, S. 378 usw.

² KRUI, W.: Wasserversorgungsprobleme in Holland. Gas- u. Wasserfach 1937, 822.

³ Ministerialerlaß über die Wasserversorgung auf dem Lande. Min.blatt preuß. inn. Verw. 1934, 847. — SEIDEL, G.: Die ländliche Wasserversorgung im Rahmen der Wasserverbandsverordnung vom 3. September 1937. Gas- u. Wasserfach 1938, 453.

⁴ GORSLER, A.: Die Bedeutung neuzeitlicher Wasserversorgung für die deutsche Landwirtschaft. Gas- u. Wasserfach 1939, 525 (mit Abbildungen). Vgl. hierzu auch A. GORSLER: Mitt. Landwirtsch. 1937, Heft 52. — TAUTE, R.: Mitt. Landwirtsch. 1938, Heft 14/15, 24/25 u. 31. — Ferner A. GORSLER u. R. TAUTE: Die Technik in der Landwirtschaft, S. 163. 1938.

⁵ GUTSCHMIDT: Der Typhus in Ostpreußen und seine Bekämpfung usw. Zeitschr. Hyg., Infekt.-Krankh. 1937, 119, 459.

⁶ THELE, H. u. M. PEHRS: Kritik der hygienischen Untersuchungsmethoden des Trinkwassers auf Grund eines größeren Analysenmaterials aus Schleswig-Holstein. Arch. Hygiene 1938, 121, 143.

⁷ SANDER, F. u. M. SANDER: Die hygienisch und wirtschaftlich bedeutsamen Eigenschaften der Grundwässer Mecklenburgs. Zeitschr. Hyg., Infekt.-Krankh. 1938, 121, 350.

⁸ KAESS, A.: Die Eigenwasserversorgung im Düsseldorfer Stadtgebiet vom hygienischen Standpunkt aus betrachtet. Gesundh.-Ing. 1938, 67.

⁹ KETTLER, H.: Zentrale oder dezentralisierte Wasserversorgung. Zeitschr. Hyg., Infekt.-Krankh. 1939, 121, 472.

¹⁰ SCHMIDT-LANGE, W.: Untersuchungsergebnisse bei 535 Trinkwasseranlagen. Öffentl. Gesundheitsdienst 1938, 4 A, 722.

2. Die Beurteilung von Quellwässern durch die Ortsbesichtigung.

Es ist oben bereits darauf hingewiesen worden, daß man sich zweckmäßig die von E. PRINZ¹ vorgeschlagene Einteilung des unterirdischen Wassers zu eigen macht, also nicht in „Grundwasser“ und „Quellen“ unterteilt, sondern in „Grundwasser“ und „unterirdische Wasserläufe“. Er will dem Quellwasser keine Sonderstellung eingeräumt wissen, da örtliche Erscheinungen von Quellen sowohl aus Grundwasser im engeren Sinn wie auch aus unterirdischen Wasserläufen entstehen können. Hier, wo es sich um die Frage des durch Ortsbesichtigung erlangbaren hygienischen Urteils handelt, ist eine solche Trennung, wie mir scheint, besonders beachtlich, da aus unterirdischen Wasserläufen gespeiste Quellen häufig weit mehr gesundheitliche Bedenken erregen müssen als die aus echtem Grundwasser gespeisten. Außer dem Werk von PRINZ sind unten noch einige weitere Werke genannt, die sich mit der Quellenkunde beschäftigen. Die Ostmark (Österreich) bezieht zu rund 80% ihr Trinkwasser aus Quellen².

Seitdem A. GÄRTNER³ seine wichtigen Erfahrungen über den Zusammenhang zwischen Quellwasserversorgung und Typhusverbreitung veröffentlichte, sind die Quellen der im Volksbewußtsein ruhenden Vorstellung besonderer jungfräulicher Reinheit etwas entkleidet worden. Der Begriff „reines Quellwasser“ ist leider nur zu oft, wenigstens mit den Augen des Bakteriologen gesehen, ein Irrtum.

Über die verschiedenen Arten von Quellen, ihre Beurteilung, Ergiebigkeitsmessung, Fassung usw. von Quellen hat sich bereits F. STERP im I. Teil des VIII. Bandes dieses Handbuches geäußert. Er hat dabei bereits betont, wie wichtig für die Beurteilung von Quellen die Ortsbesichtigung und die genaue Kenntnis des Quelleneinzugsgebietes ist.

REICHLER⁴ faßt die bei der Wahl von Quellen zu leistenden Vorarbeiten wie folgt zusammen: „Im Hügellande und Gebirge besonders wird man sein Interesse zunächst den natürlichen Grundwasseraustritten, den Quellen, zuwenden, deren Verwendung in bezug auf Fassung und Wasserleitung wirtschaftliche Vorteile bietet. Die Untersuchung von Quellen erfordert folgende Arbeiten und Feststellungen: Zunächst muß die Quelle geschürft werden, d. h. es wird dem Wasseraustritt so lange nachgegraben, bis die Austrittsstellen aus dem Gebirge (in genügender Tiefe unter der Oberfläche, mindestens 3 m) freigelegt sind. Als dann erhält der Wasseraustritt durch provisorische Fassung einen vorläufigen Schutz gegen Verunreinigung durch Zutritt von Tagewasser. Nunmehr muß die Quellergiebigkeit 1 Jahr lang, mindestens aber über den Herbst und Winter, untersucht werden. Dazu ist notwendig: Die fortlaufende Messung der Quellmenge (mindestens einmal wöchentlich mittelst Meßgefäß und Uhr (falls nicht bequemer ein Abflußrohr eingebaut werden kann), die Messung der Wasser- und Lufttemperatur, die Beobachtung von Tontrübungen sowie die chemische und bakteriologische Untersuchung des Wassers, letztere besonders zur Zeit der Schneeschmelze oder nach größeren Regenperioden. Die Daten werden zusammen mit den Niederschlagsziffern der nächstgelegenen meteorologischen Station aufgetragen, am besten graphisch, wodurch man ein Bild der Quelle erhält, das über ihre wichtigsten Eigenschaften Aufschluß gibt. Sind z. B. die Schwankungen in der Wassermenge und Wassertemperatur gering, ebenso die Keimzahlen, so ist die Gewähr vorhanden, daß das Speisungsgebiet der Quelle eine größere Ausdehnung oder Tiefe besitzt und die Zwischenräume in den Schichten mit filtrierendem Material erfüllt sind. Schwankt

¹ PRINZ, E. u. R. KAMPE: Handbuch der Hydrologie, 2. Bd.: „Quellen“. Berlin: Julius Springer 1934. — HÖFER VON HEIMHALT, H.: Grundwasser und Quellen. Braunschweig: Vieweg & Sohn 1912. — KEILHACK, K.: Lehrbuch der Grundwasser- und Quellenkunde, 3. Aufl. Berlin 1935. — STINY, J.: Die Quellen. Wien: Julius Springer 1933 (mit sehr ausführlichen Schrifttumsangaben).

² WESTHAUSER, P.: Die Wasserversorgungsverhältnisse in Österreich. Gas- u. Wasserfach 1938, 466.

³ GÄRTNER, A.: Die Quellen in ihren Beziehungen zum Grundwasser und zum Typhus (Monographie). Jena 1903. (Vgl. auch Klin. Jahrb. 1902, 9, 335.)

⁴ SPITTA u. REICHLER: Wasserversorgung, in RUBNER-V. GRUBER-FICKERS Handbuch der Hygiene, 2. Aufl., Bd. II, 2. Abt., 1. Hälfte, S. 76. Leipzig: S. Hirzel 1924.

die Ergiebigkeit und die Wassertemperatur in den verschiedenen Jahreszeiten sehr erheblich, ebenso die Keimzahl, besonders nach größeren oder längeren Niederschlägen, so ist Vorsicht geboten, weil dann entweder das Einzugsgebiet der Quelle zu klein ist oder weil es sich um Spaltenwasser (unterirdischer Wasserlauf nach PRINZ) handeln kann. Zur Erforschung des Speisungsgebietes einer Quelle genügt es nicht, nur das oberflächliche Niederschlagsgebiet zu betrachten, viel wichtiger ist die Ermittlung des geologischen Speisungsgebietes, das von dem erstgenannten sehr verschieden sein kann.“

Aus dieser prägnanten Zusammenfassung ergibt sich für die Ortsbesichtigung folgendes: Handelt es sich um die Vorarbeiten für die Wahl einer Quelle, so ist zu prüfen, ob die provisorische Fassung ihrer Aufgabe genügt, eine Verunreinigung des austretenden Quellwassers zu verhüten, handelt es sich um eine bereits zur Trinkwasserversorgung benutzte Quelle, so ist die endgültige Quellfassung auf ihre hygienische Zuverlässigkeit zu untersuchen. Erhebungen über das Speisungsgebiet werden besser dem Hydrologen oder Geologen überlassen bleiben. Über die Forderungen, die an eine saubere Quellfassung zu stellen sind, hat sich schon F. STERP kurz geäußert. Nähere Angaben darüber siehe bei PRINZ (S. 76—101), STINY (S. 166—172) usw.

Wegen der Krankheitsübertragung durch infizierte Quellwässer sei zunächst noch einmal auf die schon erwähnte Monographie von A. GÄRTNER verwiesen. Einige weitere Beispiele für Quellinfektionen mögen folgen. Zum Teil ist ihrer bereits oben bei den Beispielen größerer Typhusepidemien Erwähnung getan (Paderborn, Detmold, Jena, Pforzheim). Über die Verseuchung einer Quellwasserleitung mit Paratyphusbacillen (40 Erkrankungen) berichten H. BRUNS und Mitarbeiter¹, BRUNS ferner über 60—70 Fälle von Paratyphus durch Verseuchung eines Quellwassers durch einen Bach, dessen Wasser offenbar durch die Abgänge eines Gehöftes, in dem vorher Paratyphusfälle vorgekommen waren, infiziert war. Die Stadt Bern, größtenteils durch Quellwasser versorgt, war früher häufig von Typhuserkrankungen heimgesucht. Nach Sanierung der Quellwasserversorgung im Anfang des Jahrhunderts durch Aufforstung des Quellgebietes, Ausschaltung verdächtiger Quellen usw. ist die Stadt von durch Trinkwasser bedingten Typhusfällen freigeblichen².

Wie die Brunnen in den Dörfern des Flachlandes, so ist auch die Wasserversorgung der kleinen Orte im Gebirge oft mangelhaft, und da heute zur Zeit erhöhter Reise- und Wanderlust auch diese kleinen Orte viel mehr als bisher vom Fremdenverkehr berührt werden, so können sich daraus seuchenhygienisch bedenkliche Zustände entwickeln, die nur allmählich gebessert werden können. Als Beispiel³ sei die Infektion von über 30 Personen durch das Trinkwasser eines im Schwarzwald gelegenen Gasthauses im Jahre 1934 erwähnt. Das Quellwasser war durch die Abgänge eines anderen höherliegenden Gasthauses verunreinigt worden. Bacillenträger unter den Gästen können dabei eine verhängnisvolle Rolle spielen. Systematische Erhebungen, welche die medizinische Fakultät der Universität Freiburg i. Br. in den letzten Jahren über die Wasserversorgungsverhältnisse solcher kleineren Ortschaften hat anstellen lassen, geben einen ganz lehrreichen Einblick in die bestehenden Verhältnisse und die zahlreichen noch vorhandenen hygienischen Mißstände⁴.

Es ist oben schon gesagt, daß bei der Ortsbesichtigung einer Wasserversorgung durch Brunnen das Augenmerk vornehmlich auf etwaige Verunreinigungen zu richten ist, die dem Grundwasserstrom oberhalb der Wasserfassungsstelle zufließen, daß indessen bei stärker beanspruchten Brunnen mit Ausbildung einer Depressionszone zu rechnen ist, so daß auch der übrigen Umgebung des Brunnens gebührende Aufmerksamkeit geschenkt werden muß. Bei frei auslaufendem Quellwasser ist das Augenmerk besonders auf das Niederschlagsgebiet oberhalb der Quellfassung zu richten. Es können hier nicht alle praktisch vorkommenden Fälle erörtert werden. Seuchenhygienisch hat man zwei verschiedene Quellarten voneinander zu trennen, einmal die oft nur unter einer verhältnismäßig dünnen Bodendecke einherlaufenden Quellen, die durch Grundwasser gespeist

¹ BRUNS, H., MIX u. PETRI: Paratyphuserkrankungen durch Verseuchung einer Quellwasserleitung. Veröffentl. Volksgesundh.dienstes 1936, 47, 603. — BRUNS, H.: Die Wasserversorgung Deutschlands, betrachtet mit den Augen des Hygienikers. Gas- u. Wasserfach 1936, Nr. 28.

² GUBELMANN: Die Wasserversorgung der Stadt Bern. Wasser u. Gas 1931, 69.

³ HORNING, H.: Eine Trinkwassertyphusepidemie im Schwarzwald. Arch. Hygiene 1934, 113, 158.

⁴ Dissertationen von R. GLÖCKLE (1935), O. BERLIS (1936) und B. WELTE (1937).

werden und einer Verunreinigung unter Umständen leicht ausgesetzt sind, und Quellen, die durch unterirdische Wasserläufe gespeist werden. Ob diese hygienisch unbedenklich sind oder nicht, hängt von der Ausdehnung und hygienischen Beschaffenheit des Einzugsgebietes ab, ferner von der Tiefenlage des Wasserlaufes und von den Gesteinsarten, die das Wasser durchwandert. Die Größe des Einzugsgebietes zu bestimmen — die orographische Gestaltung des Geländes erlaubt nicht immer einen Schluß auf das Zuflußgebiet — wird man tunlichst dem Geologen überlassen. Die hygienische Beurteilung ist Sache des Arztes. Waldung als Decke ist im allgemeinen günstig, sofern es sich nicht um stark durchwanderte Gebiete handelt, Ackerland als Decke ist immer verdächtig, falls die Tiefenlage der unterirdischen Wasserläufe gering ist. Bodenverwerfungen können die Verhältnisse sehr komplizieren. Die Richtung, in der das unterirdische Wasser fließt, immer ein wichtiger Punkt, ist bisweilen an dem Streichen und Fallen der wassertragenden Schichten an Aufschlüssen usw. erkennbar.

Nach SIERP (S. 183) ist das Einzugsgebiet (der Nährbereich) einer Quelle etwa folgendermaßen festzustellen:

1. Festlegung des geologischen Aufbaues der engeren und weiteren Umgebung des Quellmundes an der Hand geologischer Karten. Es ist dabei nicht nur auf die Lagerung der Schichten, sondern auch auf ihre Durchlässigkeit, das Vorhandensein von Klüften, Höhlen, Karsterscheinungen usw. zu achten.

2. Feststellung der Oberflächenformen des Geländes, ihre Steilheit, Anordnung und der Verlauf der Wasserscheiden. Die Quelleinzugsgebiete hängen allerdings nicht immer mit den Einzugsgebieten oberirdischer Gerinne zusammen.

3. Jährlicher Gang der Temperatur des Quellwassers ist zu ermitteln.

4. Die Ergiebigkeit der Schüttung auf längere Zeit ist zu prüfen und die Beziehungen zwischen Niederschlägen und Quellwasser.

5. Zu messen ist auch die Regenhöhe des betreffenden Gebietes, die zeitliche Verteilung der Niederschläge, der Gang der Luftfeuchtigkeit, der Luftwärme usw.

6. Die wirtschaftliche Verwertung der in Frage kommenden Teile des Einzugsgebietes ist festzustellen (Ackerland, Wiesen, Hochwald, große Kahlschläge, Niederwald usw.).

Hierzu sei noch folgendes bemerkt: Je nach der Jahreszeit liefert ein unterirdischer Wasserlauf sehr wechselnde Wassermengen. Schneeschmelze im Gebirge bei Winterausgang und Regengüsse im Frühjahr verursachen das Anschwellen und so kann man aus dem starken Wechsel der Quellschüttungsmenge schon einen gewissen Schluß auf die hygienische Unzulänglichkeit des betreffenden Wassers ziehen. Ähnlich liegt es mit der Temperatur.

Bekanntlich weist echtes Grundwasser das ganze Jahr hindurch, falls es aus größerer Tiefe stammt, eine ziemlich gleichbleibende Wärme auf, d. h. die mittlere Jahrestemperatur des betreffenden Ortes, das sind im mittleren Deutschland etwa 8—9° C. Dem gegenüber wechselt natürlich die Temperatur des Oberflächenwassers mit der jeweiligen Lufttemperatur. Bestehen nun breite Kommunikationen zwischen einem unterirdischen Wasserlauf und der Bodenoberfläche, kann also Oberflächenwasser sich in erheblicher Menge dem unterirdischen Wasser beimischen, so wird es auch dessen Temperatur beeinflussen können¹. Zeigen also bei regelmäßigen Messungen Quellwässer im Sommer gegenüber dem Winter erhebliche Temperaturdifferenzen, so gibt auch dies unter Umständen zu hygienischen Bedenken Anlaß, weil es eben den Zutritt größerer Mengen (ungenügend filtrierten) Oberflächenwassers auf schnellstem Wege vermuten läßt. Andererseits wäre es gewagt, ohne weiteres aus dem Gleichbleiben der Temperaturen auf das Fehlen von Wildwasserzuflüssen zu schließen, denn, wie eine Rechnung leicht zeigt, gehören unter Umständen

¹ Eine graphische Illustration hierzu (nach A. GÄRTNER) siehe bei PRINZ-KAMPE: Hydrologie, Bd. 2, S. 118.

sehr große Fremdwassermengen dazu, um eine Temperaturänderung beim Mischwasser zu erzielen¹.

Ein weiteres wichtiges Anzeichen für den Zusammenhang zwischen Oberflächenwasser und unterirdischen Wasserläufen kann das Auftreten von Trübungen nach stärkeren Regenfällen und bei der Schneeschmelze sein². Solche Trübungen pflegen parallel mit einem Ansteigen der Keimzahlen des Wassers zu gehen und gegebenenfalls auch von einem Auftreten von Colibacillen im Wasser begleitet zu sein. Die Trübungen lassen sich aber am schnellsten feststellen und sind daher ein praktisch sehr wichtiger Maßstab. Zur Verfeinerung des Nachweises einer etwa aufgetretenen Trübung hat KNORR empfohlen, solche Wässer mit Hilfe des TYNDALL-Effektes zu prüfen³. Aus dem Gesagten geht hervor, daß die Beurteilung von Quellwässern nicht mit einer einmaligen Untersuchung abgetan sein kann. Ist geologisch festgestellt, daß es sich bei dem Einzugsgebiet der Quelle um eine klüftige Gebirgsart handelt, ist durch Begehung an Hand der Meßtischblätter festgestellt, wie dieses Gebiet hygienisch beschaffen ist (Wald, Ackerland, Wasserläufe, Art der Besiedelung usw.), so ist dadurch noch nicht ohne weiteres die Bedenklichkeit einer Quelle bewiesen, denn wenn die Spalten und Klüfte im Gebirge durch feinkörnige Verwitterungsgebilde teilweise oder ganz ausgefüllt sind, kann dadurch eine gewisse Filtrationswirkung zustande kommen. Ist dann das Einzugsgebiet gegen Verunreinigungen noch genügend geschützt (wenn z. B. über der Quelle unbewohntes Gebirge oder wenig begangener Wald liegt), so können die hygienischen Bedenken auch einmal zurückgestellt werden. Schematisch kann man hier nicht vorgehen, denn jede Quelle ist ein Individuum für sich. Zusammenfassend sei noch einmal auf die bei der Wahl von Quellen zu leistenden Vorarbeiten nach der Formulierung von K. REICHEL, die oben (eingangs des Abschnittes Begutachtung von Quellwässern) bereits aufgeführt worden sind, verwiesen. Über die Schutzgebietfrage soll weiter unten noch etwas im Zusammenhange gebracht werden.

Außer der primären Verunreinigung eines unterirdischen Wasserlaufes oder einer Grundwasserquelle in ihrem Einzugsgebiet ist auch noch eine sekundäre Verunreinigung des Wassers an der Stelle möglich, wo die Quelle zutage tritt und gefaßt ist. Es sei dieserhalb zunächst auf S. 17 der Ausführungen von F. STERP im 1. Teil des VIII. Bandes dieses Handbuches verwiesen, sodann auf die ausführlichen Darstellungen bei E. PRINZ⁴ und bei E. GROSS⁵. Ist schon die Prüfung des Einzugsgebietes einer Quelle wichtig, so ist es nicht minder die Untersuchung ihrer näheren Umgebung. Nach A. GÄRTNER soll das die Quelle umlagernde, besonders das sie überlagernde Gelände frei sein von Verschmutzungs- und Infektionsmöglichkeiten, also z. B. von undichten oder bei Regen überlaufenden Abortgruben usw. Sehr ungünstig ist es, wenn die Wasseraustritte unterhalb oder inmitten von Städten oder Dörfern sich befinden. Gefährlich sind gedüngte Acker dicht über einer Quelle, ferner das Jauchen der Wiesen in der Nähe, besonders oberhalb der Quellen. Wie bei den Brunnen ist natürlich auch hier auf alle anderen Verunreinigungsmöglichkeiten zu achten. Überall dort, wo die Versorgung durch Quellwasser quantitativ dürftig ist und wo die bakteriologischen Befunde auffallend ungünstig sind, sollte man auch an

¹ Vgl. hierzu M. KNORR: Die Schutzzonenfrage in der Trinkwasserhygiene. Gas- u. Wasserfach 1937, 330 u. 350.

² Wegen des Vorkommens von niederen Tieren, Fischen usw. in solchen unterirdischen Wasserläufen vgl. den von R. KOLKWITZ bearbeiteten Abschnitt. Vgl. hierzu auch PRINZ-KAMPE: Hydrologie, Bd. 2, S. 119.

³ KNORR, M.: Der Tyndalleffekt bei der Untersuchung von Quellen. Arch. Hygiene 1935, 113, 274.

⁴ PRINZ, E. u. R. KAMPE: Hydrologie, Bd. 2, S. 75f. Berlin 1934.

⁵ GROSS, E.: Handbuch der Wasserversorgung, 2. Aufl., S. 206f. München u. Berlin 1930.

die Möglichkeit denken, daß der aus der Quelle gespeisten Leitung unerlaubterweise ungereinigtes Oberflächenwasser zugeführt wird. GÄRTNER (in seinem Werk: Die Hygiene des Wassers) und F. WEYRAUCH¹ haben über solche Fälle berichtet.

Die Nähe von Friedhöfen ist schon aus ästhetischen Gründen zu vermeiden. Die von ihnen möglicherweise ausgehenden gesundheitlichen Gefahren pflegen² aber überschätzt zu werden.

3. Die Beurteilung von Oberflächenwasser durch Ortsbesichtigung.

Das Oberflächenwasser ist durch F. SIERP im 1. Teil des VIII. Bandes dieses Handbuches bereits so eingehend besprochen worden (vgl. S. 36—45), daß an dieser Stelle nicht mehr viel hinzuzufügen ist. Bei der Ortsbesichtigung ist schon oft ohne besondere Untersuchung der ungefähre Grad der Verunreinigung feststellbar, der unter Umständen so groß ist, daß eine weitgehende mechanische und chemische Aufbereitung des Wassers notwendig wird (vgl. SIERP, S. 68f.), um es für Trink- und Gebrauchszwecke überhaupt verwendbar zu machen. Vom Standpunkt der Hygiene aus wäre dazu zu sagen, daß man heute mehr als bisher an ein Trinkwasser nicht nur die Anforderung stellt, daß es frei ist von Krankheits-erregern, sondern daß es auch seiner Herkunft nach appetitlich sein soll. Verschiedentlich haben hygienische Sachverständige zu diesem Punkte Stellung genommen³. Appetitlichkeit ist auch eine Eigenschaft des Versorgungszwecken dienenden Wassers, welche im preußischen Entwurf der Hygienischen Leitsätze für die Trinkwasserversorgung⁴, aufgestellt vom Preußischen Landesgesundheitsrat, unter C, II, 4 gefordert worden ist. Aus diesem Grunde wird man hygienischerseits eine Versorgung durch gereinigtes Flußwasser nur im Notfall zulassen und sich hinsichtlich des Oberflächenwassers auf große und tiefe Seen bzw. auf große Talsperren zu beschränken suchen, wenn Grundwasser nicht zur Verfügung steht.

Alle Oberflächenwässer sind der Verunreinigung ausgesetzt, sofern nicht besondere Maßnahmen dagegen getroffen sind. Die Gefahr wird erheblich, wenn menschliche Abgänge in das Wasser gelangen. Im Abwasser größerer Städte ist wohl immer mit der Anwesenheit von Typhusbacillen und anderen Krankheits-erregern zu rechnen. Am deutlichsten wird die Gefährlichkeit der Verwendung ungereinigten Oberflächenwassers zu Trinkzwecken, wenn man die Typhusfrequenz in der Bevölkerung zu Zeiten vor und nach Einführung von Reinigungs- oder Desinfektionsverfahren vergleicht. Es sei beispielsweise nur auf die Versorgung Hamburgs⁵ mit nichtfiltriertem und filtriertem Elbwasser verwiesen, auf den Rückgang der Typhusfälle in Zürich nach Filterung des Seewassers, auf die verschiedenen Beispiele aus Nordamerika usw. Genaue örtliche Erhebungen sind notwendig, wie auf der Hand liegt, bei der Prüfung von Trink-

¹ WEYRAUCH, F.: Über sogenannte Stichrohre bei Wasserversorgungsanlagen. Zeitschr. Hyg., Infekt.-Krankh. 1938, 121, 75.

² MATTHES: Zur Frage der Erdbestattung vom Standpunkt der öffentlichen Gesundheitspflege. Zeitschr. Hyg., Infekt.-Krankh. 1903, 44, 439. — HUG: Sind Friedhöfe eine Gefahr für die Brunnen der Umgebung? Schweiz. Zeitschr. Gesundh.pflege 1927, 7, 803.

³ ABEL, R.: Neuzeitliche Wasserversorgung und Hygiene. Gas- u. Wasserfach 1931, 849. — SPITTA, O.: Grenzen der hygienischen Anforderungen in der öffentlichen Gesundheitspflege. Gesundh.-Ing. 1932, 211. — BEIREIS: Zeitschr. Med.beamte 1932, 231. — KNORR, M.: Die Schutzzonenfrage in der Trinkwasserhygiene. Gas- u. Wasserfach 1937, 330 u. 350. — GUNDEL, M. u. K. STUNDL: Feststellungen an Wasserwerken mit stark verunreinigtem Rohwasser. Zeitschr. Hyg., Infekt.-Krankh. 1938, 120, 633.

⁴ Siehe Fußnote 1, S. 278.

⁵ DUNBAR: Zum derzeitigen Stande der Wasserversorgungsverhältnisse im hamburgischen Stadtgebiet. Dtsch. Vierteljahrsschr. öffentl. Gesundh.pflege 1905, 37, 537—580. — Vgl. auch: Die Gesundheitsverhältnisse Hamburgs im 19. Jahrhundert, S. 237. Hamburg u. Leipzig: L. Voß 1901.

wasserversorgungen durch Seewasser¹ und Talsperren. Hier ist nicht nur genau auf unmittelbare Verunreinigungsquellen am Ufer zu achten (Aborte, Badeanstalten u. dgl.), sondern auch die Speisungsgebiete der in die Seen oder Sperren ausmündenden Bachläufe usw. Von den Arbeiten, die sich auch experimentell mit der Talsperrenfrage befaßt haben, ist namentlich die in der Fußnote² genannte aufschlußreich. Es gibt Trinkwasserversorgungen aus großen Seen ohne besondere Reinigung bzw. Desinfektion des Wassers, z. B. am Bodensee³. In allen Fällen, in denen man glaubt, das nur mechanisch geklärte Rohwasser eines Sees oder einer Talsperre als Trinkwasser verwenden zu dürfen, muß vorher neben einer genauen Ortsbesichtigung auf Verunreinigungsquellen und Festlegung einer genügend großen Schutzzone (s. unten) die biologische Selbstreinigungskraft des Wassers sorgfältigst geprüft werden. Über Seen- und Talsperrenwasser vgl. im übrigen bei F. SIERP (S. 39—43).

Zum Oberflächenwasser kann man gewissermaßen auch das in Zisternen aufgefangene Niederschlagswasser rechnen (vgl. SIERP, S. 12). Eine Zisternenanlage kann hygienisch in befriedigender Weise hergestellt und betrieben werden, wenn gewisse Voraussetzungen erfüllt sind, auf die WAGNER⁴ an Hand mehrerer Abbildungen hingewiesen hat. Beispiele für Gegenden, wo Zisternen noch häufiger gefunden werden, sind die Marsch, Inseln (Helgoland) und Rauhe Alb. REICHLÉ⁵ hat das Schema einer hygienisch konstruierten Zisterne im Bilde gebracht.

4. Die Schutzzonenfrage.

Im vorstehenden, namentlich bei der Besprechung der Ortsbesichtigung bei Brunnen, ist bereits öfter die Rede gewesen von Schutzmaßnahmen für Wasserfassungsstellen, um sie gegen Infektion zu sichern. In der vom Bundesrat im Jahre 1906 herausgegebenen Anleitung für die Einrichtung usw. öffentlicher Wasserversorgungsanlagen (besondere Beilage zu Nr. 30 der „Veröffentlichungen des kaiserlichen Gesundheitsamtes“ 1906) heißt es unter Ziffer 11: „Sowohl bei Quell- und Grundwasser- als auch bei Oberflächenwasseranlagen kann die Sicherung eines Schutzgebietes notwendig werden, einerseits, um . . . , andererseits um eine Infektion, Vergiftung oder Verunreinigung des Wassers zu verhüten“. Und weiter (Ziffer 12): „Die Größe, Gestalt und Lage des Schutzbezirkes ist den jeweiligen örtlichen Verhältnissen entsprechend nach Anhörung von Sachverständigen (Geologen, Wasserversorgungingenieure, Chemiker, Hygieniker usw.) festzusetzen“. Dieser Bestimmung nachgebildet ist ein Satz in dem schon öfter genannten preußischen Entwurf Hygienischer Leitsätze für die Trinkwasserversorgung unter D, I, 2 (S. 428). Hier wird zwischen dem weiteren und dem engeren Schutzgebiet unterschieden. Die räumliche Ausdehnung dieses Gebietes soll nach Durchführung geeigneter bakteriologischer und hydrologischer Untersuchungen und Versuche zwecks Feststellung der Durchlässigkeit und der Filterwirkung des Untergrundes auf Grund des Gutachtens eines Hygienikers (Arztes) möglichst in Gemeinschaft mit einem Geologen,

¹ MINDER, L.: Untersuchungen am Bieler See. Vierteljahrsschr. naturforsch. Ges. Zürich 1936, 81. — WASER, E. u. G. BLÖCHLIGER: Untersuchung des Zürichsees 1936—1938. Zürich 1939. — GONZENBACH, W. VON: Wissenschaftliche Erforschung des Zürichsees 1929—1933. Zürich 1936.

² BRUNS, H., R. KOLKOWITZ u. K. SCHREIBER: Talsperrenwasser als Trinkwasser. Mitt. Landesanst. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1913, 17, 151—268.

³ BAUER, O.: Die Trinkwasserversorgung der Bodenseeorte. Inaug.-Diss. Freiburg i. Br. 1937.

⁴ WAGNER: Über Regenwasserversorgung. Zeitschr. Hyg., Infekt.-Krankh. 1918, 86, 3.

⁵ REICHLÉ, C.: In SPITTA u. REICHLÉ: Wasserversorgung, 2. Aufl., S. 124. Leipzig: S. Hirzel 1924.

Hydrologen und anderen geeigneten Sachverständigen festgesetzt werden. Man ersieht hieraus, daß die Erfüllung dieser Aufgabe höchstens für die Bestimmung des engeren Schutzbezirkes dem einzelnen Untersucher zufallen wird, am ersten noch bei der Untersuchung von Einzelbrunnen. Deshalb ist dort auch schon ein entsprechender Hinweis erfolgt und sind auch unverbindlich einige Richtzahlen für die Praxis genannt worden. Auch bei der Versorgung durch unterirdische Wasserläufe sind diese Fragen bereits gestreift worden.

Es erfolgte dabei ein Hinweis auf einen Aufsatz von KNORR¹, der die Schutzzonefrage sehr eingehend behandelt hat und auf den hier nochmals die Aufmerksamkeit gelenkt wird. STINY² hat die Forderungen folgendermaßen formuliert: Einfriedung der Fassungsstelle gegen den Zutritt von Menschen und Tieren. Verbot der Beweidung bestimmter Flächen. Untersagung der Aufbringung animalischen Düngers (Stalldünger, Jauche, Abtrittsdünger). Bepflanzung mit Buschwerk oder Waldbäumen. Untersagung von Kahlschlägen. Ableitung von Tagwässern von der Fassungsstelle durch Betonschalen u. dgl. (Lehmschlag wird rissig). Verbot von tieferen Grabungen in der Nähe der Fassung (auch weiter weg), wenn durch sie eine schützende undurchlässige Decklage durchstoßen wird. Verbot der Umwandlung von Wald in Weide oder der Widmung von Forsten für andere, z. B. landwirtschaftliche Zwecke. Verbot der Anlage von Steinbrüchen in der Nähe der Fassung. Rasche und ungehinderte Abfuhr aller Abwässer. Verlegung von Verkehrswegen, welche die Quelle verunreinigen könnten, Verbot der Anlage von Wasenmeistereien, Schlachthäusern, Kehrriechplätzen, Cellulosewerken usw. Vorsichtiger Betrieb in benachbarten Bergwerken.

Mit der Schutzzonefrage hat sich etwa zu gleicher Zeit auch UNGER³ beschäftigt und die zu stellenden Forderungen aufgezählt. Er untersuchte 8 Wasserfassungsanlagen, fand aber nur in 3 Fällen eine hygienisch befriedigende Schutzzone eingerichtet. Wo eine solche nicht zu schaffen ist, muß unter Umständen zeitweise oder dauernd eine Desinfektion des Wassers erfolgen.

5. Die Beurteilung des Leitungswassers im Hause durch Ortsbesichtigung.

Beim Auftreten sehr ungünstiger bakteriologischer und chemischer Untersuchungsbefunde muß man auch daran denken, daß die Installation des Wassers im Hause einen bedenklichen hygienischen Fehler aufweist und muß versuchen, die schwache Stelle ausfindig zu machen. In der Mehrzahl der Fälle handelt es sich um eine Verbindung zwischen Trinkwasserleitung und Abwasserableitung.

In der vom Deutschen Verein von Gas- und Wasserfachmännern e. V. herausgegebenen Schrift: „Ausführung und Veränderung von Wasserleitungsanlagen in Gebäuden und Grundstücken (Technische Vorschriften und Richtlinien 1936⁴)“ finden sich unter I, C, d entsprechende Vorschriften für den Einbau von Rücksaugeverhinderern und in der Fachliteratur ist die Frage der Verhütung von Leitungsverseuchungen auf diesem Wege mehrfach behandelt worden⁵.

¹ KNORR, M.: Die Schutzzonefrage in der Trinkwasserhygiene. Gas- u. Wasserfach 1937, 330 u. 350.

² STINY: Die Quellen, S. 187.

³ UNGER, A.: Der Zustand der Schutzzone bei gemeindlichen Wasserversorgungsanlagen. Arch. Hygiene 1937, 117, 212—233.

⁴ Bezugsquelle Berlin W 30, Geisbergstr. 3/6.

⁵ RODIEK: Rohrunterbrecher als Schutz der Reinwasserleitungen gegen Rücksaugen. Gas- u. Wasserfach 1935, 949. — SCHELLENBERG, R.: Rohrunterbrecher, Erkrankungsfahr durch unsachgemäße Hausinstallationen. Monats-Bull. Schweiz. Ver. Gas-Wasserfachmännern 1937, 266. — KRULL: Praktische Erfahrungen mit Rohrunterbrechern und Druckspülern. Gas- u. Wasserfach 1937, 56. — WECKWERTH, F.: Sicherungen der Trinkwasserleitungen gegen Rücktritt von Warm- und Abwasser. Gas- u. Wasserfach 1935, 687. — BARTELS, H.: Die Problematik der Rohrlüfter. Gas- u. Wasserfach 1939, 550.

Zahlreiche von H. BRUNS¹ beobachtete Fälle unspezifischer Darmkrankheiten waren auf eine solche Verunreinigung der Hausleitung zurückzuführen.

Vielfach ist die Angelegenheit durch Polizeiverordnungen geregelt.

Was die Verbreitung ansteckender Krankheiten, insbesondere von Typhus, durch verseuchte Trinkwasserleitungen angeht, so soll an dieser Stelle nicht noch einmal darauf eingegangen werden, da diese Frage schon bei der Wasserversorgung durch Brunnen, Quellen und Oberflächenwasser genügend berührt worden ist. Verwiesen sei aber nochmals auf die zusammenfassende Darstellung, die H. BRUNS² gegeben hat.

B. Beurteilung des Trink- und Brauchwassers auf Grund der chemischen und physikalischen Untersuchung.

(Von Wo. OLSZEWSKI-Dresden.)

I. Allgemeines.

Eingehend hat SIERP in der Technologie des Wassers³ über den Kreislauf und die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Wassers berichtet. Die vier Arten, die für die Wassergewinnung in Frage kommen: Regenwasser, Quellwasser, Grundwasser und Oberflächenwasser, sind beschrieben. Außerdem werden die Veränderungen, die es erleiden kann, und die Verunreinigungen, denen es ausgesetzt ist, dargelegt. Die Anforderungen, die an ein Trinkwasser gestellt werden können, sind in einem besonderen Kapitel erwähnt und auch die für Brauchwasser in Betracht kommenden sind behandelt.

Bei nicht vollkommen einwandfreier Beschaffenheit des Wassers in chemischer oder bakteriologischer Hinsicht ist eine Aufbereitung notwendig. SIERP⁴ schildert, wann einzelne Verfahren anzuwenden sind und wie sie zweckentsprechend ausgeführt werden sollten. Auch Anforderungen, die an die Aufbereitung zu stellen sind, sind in den einzelnen Kapiteln enthalten.

Es fehlt aber eine zusammenfassende Betrachtung über die naturwissenschaftlichen Zusammenhänge, die zu einer kritischen Würdigung der Wasserbeschaffenheit für den zu verwendenden Zweck führen. Auch ist es notwendig, die eigene EntschlieÙung fördernde Leitsätze aufzustellen, die auf der durch die chemische und physikalische Untersuchung ermittelten Zusammensetzung des Wassers beruhen. Durch diese Darlegungen kann auf Auffälliges unter stichhaltiger Begründung aufmerksam gemacht und der Verdacht auf Verunreinigungen zur Unterstützung der abschließenden hygienischen Schlußfolgerung (vergl. S. 295) gelenkt werden. Durch die chemische Untersuchung soll aber auch die Möglichkeit einer Verwendung des Wassers zu wirtschaftlichen und technischen Zwecken erkundet werden. Es mußten daher auch derartige Hinweise berücksichtigt werden (vgl. S. 19 unter d).

¹ BRUNS, H.: Massenerkrankungen an Darmkatarrh durch Trinkwasser infolge unsachgemäÙer Hauseinrichtungen. Gas- u. Wasserfach 1936, 879.

² BRUNS, H.: Typhusepidemien und Wasserleitungen. (Vortrag auf der 10. Tagung der Deutschen Vereinigung für Mikrobiologie.) Zentralbl. Bakter., Parasitenk. I. Abt. Orig. 1924, 93 (Beiheft), 201. — Typhusepidemien und Trinkwasserleitungen. Gas- u. Wasserfach 1927, Heft 23.

³ SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1. 1939.

⁴ SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 11—13. 1939.

1. Regenwasser.

Grundsätzlich sollte ein Regenwasser ungekocht oder ungereinigt nicht zum Trinken benutzt werden, da es bei seiner Sammlung¹ stets mehr oder weniger verunreinigt wird. Namentlich enthält das in Industriegegenden angesammelte Regenwasser Verunreinigungen.

NIGGEMEYER² ermittelte in dem Gebiet Gelsenkirchen-Dortmund bei 1 mm Regenhöhe in 1 Liter 73—93 mg organische und 146—179 mg anorganische Schwebeteilchen. Während die organischen Schwebestoffe hauptsächlich aus Kohle- und Staubeilchen bestehen, ergab die Analyse der anorganischen Stoffe 124—136 mg SO₃, 41—47 mg CaO und 10—13 mg Cl.

Häufig wurde auch Schweflige Säure gefunden, die allmählich in Schwefelsäure übergeht. Durch Verbesserung der Feuerungsanlagen kann die Luft reiner gehalten werden. Frisch gefallenes Regenwasser enthält auch kleine Lebewesen verschiedenster Art: Bakterien, Schimmelsporen, Hefarten usw., so daß die im Regenwasser vorhandenen organischen Stoffe bei hoher Sommer-temperatur sich leicht zersetzen. CZENSNY³ wies in Schneeschmelzgewässern Sulfat in der Nähe von Schornsteinen nach.

Manche Gegenden, z. B. Helgoland, sind ausschließlich auf die Versorgung mit Niederschlagswasser angewiesen.

Da sich wegen der geologischen Beschaffenheit der Insel nirgends Grundwasseransammlungen finden, wird das Regenwasser in Behältern auf den Hausdächern aufgefangen, wodurch verschiedene Verunreinigungsmöglichkeiten gegeben sind. Das Wasser wird von da in Zisternen geleitet; außerdem befinden sich in manchen Häusern Hochbehälter. Das Zisternenwasser hat einen ziemlich hohen Glührückstand namentlich an Chlorid, infolge von Beimengungen durch Salze des Meerwassers zu den Niederschlägen. HÖLL⁴ berichtet über die bleiangreifenden Eigenschaften dieses Wassers. Infolge der Verunreinigungen hat das Wasser oft eine gelbliche Färbung. Sie wird namentlich durch organische Stoffe (s. S. 304) hervorgerufen. Der Kaliumpermanganatverbrauch beträgt meistens über 30, oft sogar über 50 mg/Liter.

2. Oberflächenwasser.

Nach REICHLÉ⁵ wird von dem jetzigen Wasserbedarf etwa 7% aus Flußwasser und 5% aus Talsperrenwasser gedeckt. Es müssen sich daher auch die Grundsätze für eine Trink- und Brauchwasserbeurteilung auf die chemischen und physikalischen Vorgänge in den Gewässern erstrecken. In einem Oberflächenwasser spielen sich chemische Umwandlungsprozesse ab, die meist unter Mitwirkung von Lebewesen, also biologisch, erfolgen.

Nähere Ausführungen über die Selbstreinigung der Gewässer macht STERP⁶.

Das Wasser nimmt, wie schon beim Regenwasser angegeben, leicht Stoffe häufig unter Zersetzungserscheinungen auf. Diese zersetzenden Erscheinungen beruhen entweder auf einer Oxydation oder auf einer Reduktion. In allen Wässern finden somit Oxydations- und Reduktionsvorgänge statt und der Charakter eines Gewässers hängt in erster Linie von dem Gleichgewicht zwischen Oxydation und Reduktion ab.

Man kann ebenso wie für einen menschlichen oder tierischen Körper⁷ auch für ein Gewässer von der Bilanz des Stoffwechsels sprechen.

¹ Siehe Fußnote 4, S. 291. ² NIGGEMEYER, H.: Inaug.-Diss. Münster 1915.

³ CZENSNY: Die chemische Zusammensetzung von Schneeschmelzgewässern. Mitt. Fischereivereine 1931, 35, 508.

⁴ HÖLL: Über die Trinkwasserversorgung der Insel Helgoland und über das Vorkommen von bleihaltigem Trinkwasser daselbst. Arch. Hygiene 1935, 113, 283.

⁵ REICHLÉ: Die hygienischen und wasserwirtschaftlichen Grundlagen zur Sicherung der zukünftigen Trinkwasserversorgung Deutschlands. Reichsgesundheitsbl. 1938, Nr. 52, 4. Beiheft.

⁶ STERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 240—252. 1939.

⁷ Vgl. BROEMSER: Lehrbuch der Physiologie. Leipzig: Georg Thieme 1938.

Außer den primär in das Wasser gelangenden Stoffen kann man aber auch noch eine sekundäre Verunreinigung feststellen, die dadurch zustande kommt, daß die durch die Zersetzung der organischen Stoffe hervorgerufene Flora und Fauna infolge ihrer begrenzten Lebensdauer abstirbt und somit eine sekundäre Verunreinigung bewirkt (vgl. S. 170).

Zunächst sei der Kohlenstoffhaushalt betrachtet. Kohlenstoffhaltige organische Stoffe werden entweder anaërob durch Reduktions-(Fäulnis-)vorgänge unter Bildung von Methan oder meist aërob durch Oxydationsvorgänge (kalte, nasse Verbrennung) unter Sauerstoffaufnahme abgebaut. Nach den physiologischen Erkenntnissen kann man eine Stoffwechsellanz des menschlichen und tierischen Körpers durch die Untersuchung der Atmung anstellen, da meist die kohlenstoffhaltigen organischen Stoffe ziemlich restlos in Form von Kohlensäure ausgeschieden werden. In einem Gewässer findet man nicht immer eine solche restlose Umwandlung der in das Wasser gelangten organischen kohlenstoffhaltigen Stoffe.

Meist steht im Wasser nur der Sauerstoff zur Verfügung, der durch Grünpflanzen unter Einwirkung des Lichtes erzeugt wird¹ (die Sauerstoffproduktion kann so groß sein, daß das Wasser an Sauerstoff übersättigt ist), sowie der Sauerstoff, der aus der Luft an der Oberfläche des Wassers in das Wasser hineindiffundiert² oder aus leicht abspaltbaren Verbindungen in das Wasser gelangt. Nur unter Mitwirkung von kleinen Lebewesen kann derartige Sauerstoff zur weitgehenden Oxydation benutzt werden, die sonst bei reinem Sauerstoff oder bei erhöhtem Druck oder erhöhter Temperatur zu bewerkstelligen wäre. Ein restloser Abbau wird aber meist doch nicht erreicht, da sich ein von den jeweiligen Verhältnissen abhängiger Gleichgewichtszustand³ zwischen dem Rest an organischer Substanz und dem biologischen Leben einstellt, bei dem die biochemischen Oxydationsvorgänge nur noch sehr langsam erfolgen.

In einem Gewässer, das reichlich organische Stoffe abzubauen hat, findet man oft ein Sauerstoffdefizit. Einen Maßstab für die noch abzubauenen organischen Stoffe hat man in der Sauerstoffzehrung und im biochemischen Sauerstoffbedarf. Die abgebaute organische Substanz findet man genau wie bei der Atmung in der Feststellung der Kohlensäure. Schwierig ist es aber, den Gehalt an noch zu zersetzenden kohlenstoffhaltigen Stoffen zu bestimmen. Den besten Maßstab hierfür gäbe die Feststellung des organischen Kohlenstoffes (vgl. S. 56). Die Bestimmung ist nur etwas umständlich und verlangt eine gewisse analytische Fertigkeit. Man behilft sich daher hauptsächlich mit indirekten Methoden, z. B. mit der Bestimmung des Kaliumpermanganatverbrauches, durch die eigentlich nur der Sauerstoff, der bei Kochtemperatur zum Zersetzen bestimmter organischer Substanzen notwendig ist, gemessen wird. Man kommt somit meist bei der Feststellung der Zersetzung von kohlenstoffhaltigen organischen Stoffen mit der Erkundung des Sauerstoffhaushaltes aus.

¹ Vgl. G. J. SCHROEPFER u. J. A. SCHILDS: Pollution and recovery of the Mississippi River at and below Minneapolis and St. Paul. (Verschmutzung und Selbstreinigung des Mississippi bei und unterhalb von Minneapolis und St. Paul.) Sewage Works Journ. 1931, Okt., 693—712. Ref. Wasser u. Abwasser 1932, 29, 279. — RUDOLFS, W. u. H. HEUKELEKIAN: Effect of Sunlight and green organisms on re-aeration of streams. (Der Einfluß des Sonnenlichtes und chlorophyllhaltiger Organismen auf die Durchlüftung der Flüsse.) Ind. engin. Chem. 1931, 23, 75—78. Ref. Wasser u. Abwasser 1932, 29, 28. — CALVERT, C. K.: Effect of sunlight on dissolved oxygen in White River. (Einfluß des Sonnenlichtes auf den gelösten Sauerstoff im White-River.) Sewage Works Journ. 1933, 5, 685. Ref. Wasser u. Abwasser 1934, 32, 28.

² STREETER: Measures of natural oxydation in polluted streams. II. The reeration factor and oxygen balance. (Die natürliche Oxydation in verschmutzten Flüssen. II. Wiederbelüftung und Sauerstoffgleichgewicht.) Sewage Works Journ. 1935, 7, 534—552. Ref. Wasser u. Abwasser 1935, 33, 307. — MAHR: Versuche über die Sauerstoffaufnahme von fließenden Gewässern. Vom Wasser 1936, 11, 198. — GIESECKE u. ZELLER: Secondary treatment of sewage in an artificial lake. (Biologische Abwasserreinigung in einem künstlichen See.) Engin. News-Rec. 1936, 674—677. Ref. Wasser u. Abwasser 1937, 35, 58. — VIEHL, K.: Einfluß der Temperatur und der Jahreszeit auf die Reinigungswirkung eines Stauees. Vom Wasser 1937, 12, 246—259.

³ Prüfung des Zustandes des Abwassers hinsichtlich des Sauerstoffgleichgewichtes. Gesundh.-Ing. 1930, 53, 513.

Eine zusammenfassende Darstellung der Entwicklung der Lehre von der Selbstreinigung der Gewässer gibt SPITTA¹. Eine Monographie über den Sauerstoffhaushalt der Seen hat GROTE² zusammengestellt.

Ebenso wie nach den physiologischen Erkenntnissen der durch die Nahrung aufgenommene Stickstoff eine besondere Beurteilung erfordert und schließlich als Harnstoff ausgeschieden wird, so kann man auch in den Gewässern einen Stickstoffhaushalt feststellen, bei dem als Oxydationsendprodukt Nitrat auftritt und als Reduktionsendprodukt Ammoniak. Diesem Stickstoffhaushalt nachzuspüren ist sehr aufschlußreich. Es wird aber dadurch kompliziert, daß auch bei der sekundären Verunreinigung Plasma zur Zersetzung kommt, wodurch z. B. ein Ammoniakgehalt entstehen kann.

VON GONZENBACH³ will durch Bestimmung der Aminosäuren mit Hilfe der FOLIN-Reaktion (vgl. S. 64) ein gutes Bild über Eiweißaufbau und -abbau in einem Seewasser erhalten.

Ähnlich wie bei den physiologischen Prozessen der aufgenommene Schwefel als Schwefelsäureverbindung und der aufgenommene Phosphor als Phosphorsäureverbindung in den verschiedensten Ausscheidungsprodukten in Erscheinung tritt, kann man bei den Gewässern von einem Schwefelhaushalt, bei dem als Oxydationsendprodukt Sulfat und als Reduktionsextrem Schwefelwasserstoff entsteht, sprechen. Für den Phosphor gilt das gleiche (vgl. S. 106). Hierbei ist als Oxydationsprodukt Phosphat und als Reduktionsextrem Phosphorwasserstoff zu betrachten.

Über das Auftreten von Phosphorwasserstoff berichten unter anderen LÜNING und BROHM⁴ in zwei Brunnen. Als wahrscheinliche Ursache wurde das Eindringen von Saft aus Zuckerrübenschnitzeln und -blättern, die in Gruben mit durchlässiger Sohle in der Umgebung der Brunnen eingesäuert waren, festgestellt.

Besonders aufschlußreich wären die Bestimmungen des organischen Stickstoffes, des organischen Schwefels und des organischen Phosphors. Diese Bestimmungen sind aber noch weniger zuverlässig (zumal bei den sehr geringen Mengen) als die des organischen Kohlenstoffes. Meist muß man sich damit begnügen, den organisch gebundenen Stickstoff, Schwefel oder Phosphor aus Differenzberechnungen nach Feststellung des Gesamtgehaltes zu ermitteln [beim organischen Schwefel z. B. aus der Differenz von Gesamtschwefelgehalt minus (sulfidischem plus Sulfatschwefel)].

Wie bereits auf S. 171 angegeben, besteht auch eine Wechselwirkung zwischen Wasser und Schlamm. Besonders aufschlußreich für den gesamten Stoffhaushalt ist die Untersuchung des bodennahen Wassers, da in ihm durch die Suspensionen und die kolloid gelösten Stoffe starke Adsorptionen stattfinden. Auch Eisen und Mangan nehmen je nach der Säurestufe und dem Carbonatgehalt des Wassers am Stoffkreislauf teil⁵.

3. Grundwasser.

Nach REICHLÉ⁶ wird von dem jetzigen Wasserbedarf 33% aus echtem Grundwasser und 55% aus uferfiltriertem und künstlichem Grundwasser gedeckt. Über die Unterschiede beider Wässer und über die Zusammensetzung des Grundwassers berichtet SIERP⁷.

Auch im Boden findet eine Zersetzung der organischen Stoffe unter Mithilfe von Mikroben statt.

¹ SPITTA: Zur Entwicklung der Lehre von der Selbstreinigung der Gewässer. *Gesundh.-Ing.* 1936, 59, 363.

² GROTE: Der Sauerstoffhaushalt der Seen. Bd. 14 der Sammlung: Die Binnengewässer. Stuttgart: E. Schweizerbart 1934.

³ VON GONZENBACH: Wissenschaftliche Erforschung des Zürichsees 1929—1933. Zürich: Selbstverlag der Wasserversorgung der Stadt Zürich 1936.

⁴ LÜNING u. BROHM: Über das Vorkommen von Phosphorwasserstoff in Brunnenwässern. *Z.* 1933, 66, 460.

⁵ OHLE: Die Bedeutung der Austauschvorgänge zwischen Schlamm und Wasser für den Stoffkreislauf der Gewässer. *Vom Wasser* 1938, 13, 87.

⁶ Siehe Fußnote 5, S. 292.

⁷ SIERP: Vgl. dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 34—36. Berlin: Julius Springer 1939.

In Niederländisch-Indien besteht z. B. noch die Fäkalienbeseitigung durch Abortgruben (Septictanks) mit nachfolgender Bodenversickerung. MOMM und SCHAAFSMA¹ stellten durch Grundbohrungen fest, daß überall da, wo ein Versickern von Fäkalstoffen stattgefunden hatte, im Boden Fäkalmikroben noch in einer Tiefe von etwa 10 m nachzuweisen waren. Die Vernichtung der Fäkalstoffe und Fäkalmikroben geht in größeren Tiefen sehr langsam vor sich. Über Veränderungen des Bodens durch Abwasser berichtet WEBER². Einen Abbau der organischen Stoffe kann man, wenn auch nicht in diesem Ausmaße, bei uferfiltriertem Grundwasser feststellen.

Bei der Zersetzung der organischen Stoffe im Boden spaltet sich Kohlensäure unter Verbrauch von Sauerstoff ab, und nebenbei wird etwas Wasser gebildet. Bei starkem Sauerstoffrückgang werden auch andere sauerstoffreiche Substanzen, Braunstein usw., zur Sauerstoffabgabe mit herangezogen. Es bilden sich Manganosalze, die im Wasser löslich sind. Durch Reduktionsvorgänge (vgl. S. 301) können außerdem aus Sulfat und Nitrat Schwefelwasserstoff und Ammoniak entstehen. Da das Spez. Gewicht der reichlich gebildeten Kohlensäure höher ist als das der Luft, kann ein Entweichen der Kohlensäure nicht stattfinden. Sie verbleibt im Boden und wird vom Wasser gelöst. Nach RAMMANN³ greift die freie Kohlensäure Silicat an und zersetzt es unter Bildung von saurem Carbonat. Bei den verschiedenen Arten der Verwitterung⁴ kann Kieselsäure und auch Tonerde mit fortgeführt werden, die eventuell an anderer Stelle wieder zum Absetzen kommt. Eisen und Mangan gehen meist als Bicarbonat, weniger als Sulfat in Lösung. Häufig scheiden auch Eisensulfatlösungen in Berührung mit Manganoxyden Eisenhydroxyd aus und nehmen Mangan auf.

4. Folgerungen.

Die vorstehenden Darlegungen sollen vor allem zeigen, daß bei einer sinn-gemäßen Beurteilung eines Wassers Ermittlungen über die weiteren Zusammenhänge und der Veränderungen der durch das Wasser aufgenommenen Stoffe notwendig sind. Gerade die Chemie als Lehre von der Umwandlung der Stoffe kann hier Hinweise geben, die zu einer Aufklärung der Verhältnisse führen.

Wenn im nachfolgenden zur Erleichterung der Beurteilung für die Praxis Zahlen angegeben werden, so ist doch ausdrücklich darauf hinzuweisen, daß derartige Angaben nur Behelfsmittel vorstellen. Gerade die inneren Zusammenhänge, die in fast jedem Fall anders geartet sind, bewirken Variationen, die unter Umständen zu vollkommen abgeänderten zahlenmäßigen Bewertungen führen.

Gewiß hätten Juristen, wie HELFER⁵ mit Recht ausführte, sehr gern solche Grenzzahlen zur Verfügung, um sie bei den „Bedingungen“ oder „Auflagen“ mit anführen zu können. Der Sachverständige muß hier äußerste Vorsicht empfehlen.

Nach einer Bekanntmachung des Bayerischen Staatsministeriums des Innern⁶ obliegt die chemische Wasseruntersuchung von Trink- und Nutzwasseranlagen ausschließlich den öffentlichen chemischen Untersuchungsanstalten⁷.

Die Ergebnisse sind den Gesundheitsämtern zur Verfügung zu stellen, denen eine abschließende Schlußfolgerung in hygienischer Hinsicht zusteht.

¹ MOMM u. SCHAAFSMA: Mitteilungen aus dem Dienst der Volksgesundheit in Niederländisch-Indien 1933, Teil III, S. 181. (Deutscher Sonderabdruck.)

² WEBER: Über Veränderungen des Bodens durch Abwässer. Kulturtechniker 1937, 40, 336.

³ RAMMANN: Zeitschr. Forst- u. Jagdwesen 1922, H. 1.

⁴ Vgl. BEHREND u. BERG: Chemische Geologie. Stuttgart: Ferdinand Enke 1927.

⁵ HELFER: Giftwirkung auf Fische, ihre Ermittlung durch Versuche und die Bewertung der Ergebnisse. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1936, 12, 53.

⁶ Bekanntmachung über die Ausführung des Lebensmittelgesetzes vom 20. 10. 1938, Bay. Gesetz- u. VO.-Bl. Nr. 36, München 1. 11. 1938.

⁷ Diese erläutern zweckmäßig die ermittelte Zusammensetzung des Wassers und machen auf Auffälliges unter stichhaltiger Begründung aufmerksam.

II. Einzelne Bestandteile.

1. Geruch, Geschmack und Temperatur.

Trink- und Brauchwässer sollen keinen fremdartigen Geruch und Geschmack haben (vgl. S. 20).

Schwefelwasserstoff kann aber, wie auf S. 94 ausgeführt, durch Reduktion in einem eisenhaltigen Wasser auftreten.

In allen Fällen ist bei auffälligem Geschmack oder Geruch der Ursache nachzugehen.

Eine Temperaturkonstanz von 7—12° wird man nur vom Grundwasser verlangen können. Dort weisen starke Temperaturschwankungen auf einen Zufluß von oberirdischem Wasser, namentlich während Schneeschmelzen, Hochwässern und starken Niederschlägen hin. Siehe auch S. 16.

Eine gleichbleibende Temperatur schließt jedoch verunreinigende Zuflüsse nicht aus, da im Boden oft ein Temperatenausgleich der geringen Zuflüsse stattfindet.

Oberflächenwässer sind naturgemäß von der Lufttemperatur abhängig. Bei tiefen Talsperren wird eine größere Temperaturkonstanz erzielt.

Es ist aber zu beachten, daß auch bei diesen Talsperren das zufließende kalte Wasser sich in größeren Tiefen unterschichten kann.

Bei einer Temperatur von über 17° wird das Wasser nicht mehr als erfrischend empfunden. Kälteres Wasser (unter 5°) in großen Mengen auf einmal genossen, führt leicht zu Störungen im Magen- und Darmkanal.

Bei einer Wassertemperatur unter 2° kann bei nicht sehr tiefer Verlegung der Rohre ein leichteres Einfrieren stattfinden.

2. Trübung und Färbung¹.

Trübungen werden im allgemeinen durch kolloidale Stoffe hervorgerufen. Meist beruhen sie auf Ton- und Lehmteilchen, sie können aber auch auf einem Gehalt an Schwermetallen, besonders an Eisen (s. S. 133), zurückzuführen sein. Wenn auch geringe Trübungen die Verwendung eines Wassers nicht ausschließen, so pflegen doch plötzlich auftretende Trübungen auf ein Eindringen von Oberflächenwasser hinzuweisen.

Stärker getrübt Wasser kann ohne technische Behandlung nicht verwendet werden, besonders da auch die Wirkung von Entkeimungsmitteln wie Chlor, Silber usw. hierdurch in Frage gestellt wird. Als äußerste Grenze kann eine Trübung entsprechend 8° (mg/Liter Kieselgur) bei kleineren Anlagen angesehen werden, während größere einen schärferen Maßstab anlegen müssen.

Trübungen kann man zur rechten Zeit erkennen bei Verwendung von selbstanzeigenden und -registrierenden Trübungsmessern¹.

Auch Talsperrenwasser kann getrübt sein.

WIEDERHOLD und HEINSEN² berichten über Erscheinungen, die bei jedem stärkeren Hochwasser bei der Sösetalsperre auftreten. Der gesamte Inhalt des verhältnismäßig großen Sperrbeckens (25 Mio/cbm) wird in 1—2 Tagen von der Hochwasserwelle (Schneeschmelze) durchsetzt und eingetrübt. Ein Absetzen der Schwebeteile dauert mitunter mehrere Wochen. Werden die in einer Tabelle angegebenen absoluten Trübungsgrade auf Kieselgurgrade (vgl. S. 23) entsprechend meinen Feststellungen umgerechnet, steigt die Trübung bis etwas über 45° (mg/Liter Kieselgur) an.

Nach meinen Beobachtungen an anderen Talsperren braucht aber nicht immer der ganze Sperreninhalt sofort getrübt zu sein. Bei großen Sperren kann

¹ Vgl. u. a. OLSZEWSKI: Einige Probleme der Wasserreinigung. Gas- u. Wasserfach 1938, 81, 430. — Dieses Handbuch S. 22, 24, 26 und 34.

² WIEDERHOLD u. HEINSEN: Die Fernwasserversorgung aus der Sösetalsperre. Gas- u. Wasserfach 1938, 81, 382.

bei trübem Zufluß unter Umständen zunächst ein gerades Hindurchfließen zur Entnahmestelle eintreten.

Bei einem gefärbten Wasser kommt leicht der Verdacht einer Verunreinigung. Vollkommen farbloses Wasser findet man jedoch nur selten. Die Farbe chemisch reinen Wassers ist hellblau. Durch den Gehalt an Huminstoffen kann die Färbung zwischen grün-gelb und braun variieren. Bei einem Farbgrad von über 20° (mg/Liter Pt) wird ein Wasser namentlich in einer weißen Badewanne zu Badeszwecken nur widerwillig genommen. Durch Schwermetalle, namentlich Eisen, kann in der Ferroform eine weißliche Trübung und Färbung hervorgerufen werden, die durch Oxydation ins Rötlichbraune, eventuell unter Ausscheidung übergeht. Ganz geringe derartige Trübungen kann man unter Umständen schon bei einem Gehalt von 0,25—0,3 mg/Liter Fe beobachten.

Durch verschiedene kleine Lebewesen (Plankton) können Gewässer blaugrün, gelblich-grün, gelb oder rötlich gefärbt sein¹.

3. Abdampfrückstand und Glühverlust.

Nach STOFF² beträgt die Gesamtmenge der gelösten Stoffe in Trink- und Brauchwässern durchschnittlich etwa 300 mg/Liter. Den Glühverlust kann man wegen der flüchtigen anorganischen Verbindungen nicht ohne weiteres als organische Substanz auffassen. Beim Glühen ist auf die sich entwickelnden Dämpfe zu achten sowie auf die Verfärbung und den Geruch. (Vgl. S. 30.)

4. Kohlensäure und p_H -Wert.

Die Wasserstoffionenkonzentration (p_H -Wert) wird in natürlichen Wässern meist bedingt durch das Verhältnis zwischen gebundener und freier Kohlensäure. In Moor- und Heidegebieten sowie in Braunkohlengebieten kommen außerdem noch Huminsäuren vor, in Braunkohlengebieten häufig sogar freie Schwefelsäure. Umgekehrt können auch an Kalk gesättigte oder sogar übersättigte Wässer vorkommen. Eine ungünstige Beeinflussung kann durch saure oder alkalische Abwässer eintreten. Ein (Fluß-)Wasser mit leicht alkalischer Reaktion und hohem Carbonat- bzw. Bicarbonatgehalt vermag saure Zuflüsse zu binden (Säurebindungsvermögen des Wassers s. S. 46). Siehe ferner S. 36 und 42.

Die Flora und Fauna eines Gewässers ist abhängig von dem p_H -Wert, da manche Organismen ein alkalisches und andere ein saures Medium bevorzugen. Die günstigste Spanne liegt zwischen 6—8. Ungünstig für Fische kann ein Wasser mit einem p_H -Wert kleiner als 5 und höher als 9 werden.

Nähere Ausführungen macht SIERP³. Er berichtet auch über den Einfluß des p_H -Wertes auf die Selbstreinigungskraft der Gewässer.

Der p_H -Wert ist aber nicht allein von biologischer oder mittelbarer gesundheitlicher Bedeutung, sondern saure Gewässer greifen auch Bau- und Rohmaterialien an.

Es sei darauf hingewiesen, daß ein ständig fließendes Wasser mit niedrigem p_H -Wert frischen Beton durch Kalkentzug angreift. Eine Befürchtung bei Verwendung derartiger Wässer zur Bereitung des Betons ist jedoch wegen des hohen Kalkgehaltes des Zements nicht zu hegen.

Nach NAUMANN⁴ kann man bei der durch Wasser hervorgerufenen Korrosion 3 chemische und 2—3 physikalische Faktoren unterscheiden, und zwar sind dies: das Kalk-Kohlensäuregleichgewicht, der p_H -Wert, der Sauerstoff (s. dort), die Temperatur, die Einwirkungsdauer und der Betriebsdruck. SIERP⁵ definiert

¹ Vgl. KOLKWITZ: Pflanzenphysiologie, S. 218. Jena: Gustav Fischer 1935.

² STOFF: Normale Zusammensetzung gewöhnlicher Trink- und Brauchwässer und die Grenzwertfrage bei Mineralwässern. Zeitschr. Kurortwissenschaft 1932, 2, 91.

³ SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 67 u. 487. 1939.

⁴ NAUMANN: Wassereigenschaften und Korrosion. Heizung u. Belüftung 1939, 89.

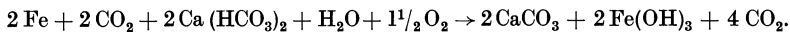
⁵ SIERP: Dieses Handbuch VIII/1, S. 144—147 u. f. 1939.

das Kalk-Kohlensäuregleichgewicht als den Zustand, bei dem das Wasser einerseits kein Calciumcarbonat ausscheidet und es andererseits keine aggressiven Eigenschaften hat. Nach KOOLJMANS¹ wird die Einstellung des Kalk-Kohlensäuregleichgewichtes gehemmt, durch die immer im Wasser vorhandenen organischen Stoffe, deren Art wichtiger ist als ihre Menge. Die Begriffe freie Kohlensäure, gebundene Kohlensäure, zugehörige und aggressive Kohlensäure habe ich auf S. 48 auseinandergesetzt. SIERP gibt Erläuterungen an, bei und bis zu welchem p_H -Wert entsprechend der Carbonathärte ein Wasser entsäuert werden muß und welche Entsäuerungsverfahren für die einzelnen Wasserarten angebracht sind.

Ergänzend zu bemerken ist, daß nur zum Calciumbicarbonat freie Kohlensäure zugehört. Will man die zugehörige Kohlensäure nach der Carbonathärte berechnen (vgl. Tabelle I S. 182), so ist zunächst der Calciumgehalt zu prüfen. Ist der analytisch ermittelte Gehalt an CaO, dividiert durch 10, höher als die Carbonathärte, so kann man die der Carbonathärte in der Tabelle I entsprechende gebundene und zugehörige Kohlensäure zur Berechnung nehmen. Ist dagegen der durch 10 dividierte CaO-Gehalt geringer als die Carbonathärte, so setzt man ihn an Stelle der Carbonathärte ein und nimmt dann zur Berechnung die für diesen Wert angegebene gebundene und zugehörige Kohlensäure.

Es ist besonders zu beachten, daß man möglichst die optimalen Bedingungen für die Erzeugung einer krystallinen Calciumcarbonatschutzschicht (vgl. S. 313) durch eine Störung des Kalk-Kohlensäuregleichgewichtes (infolge einer langsamen Steigerung der Alkalität) bei einer bestimmten Sauerstoffkonzentration (vgl. S. 303) anstreben muß².

Eine solche Störung besteht schon, verursacht durch die Entladung der H-Ionen, in dem chemischen Vorgang der Umsetzung des Eisens mit der freien und der Bicarbonatkohlensäure^{1 (2)}.



Die begünstigende Erhöhung der Alkalität erfolgt entweder durch Abbindung der aggressiven Kohlensäure durch Marmor oder durch Zugabe von Kalk. Es kann aber auch eine Abbindung der freien Kohlensäure durch magnesiumhaltige Verbindungen erfolgen, wodurch eine Erhöhung des Carbonatgehaltes, der zur Ausscheidung drängt, erfolgen kann. Im Schutzbelag findet man neben Calciumcarbonat auch noch geringe Mengen kohlensaure Magnesiumverbindungen.

Damit die geschilderten Kalkausscheidungen stattfinden können, muß mindestens 25 mg/Liter³ oder 30 mg/Liter⁴ Calciumcarbonat entsprechend 1,4⁰ bzw. 1,7⁰ kohlensaurer Kalkhärte vorhanden sein. Diese Werte sind noch zutreffender als die Angaben von HAASE⁵, nach denen mindestens eine Carbonathärte von 2⁰ d (die sowohl kohlensaure Kalk- wie Magnesia Härte anzeigt) vorhanden sein soll.

Abwegig ist meines Erachtens die Forderung von HALB⁶, ein weiches Wasser auf einen p_H -Wert von mindestens 10,1 (= etwa 10 mg/Liter Ca(OH)₂ Überschuß)

¹ Siehe Fußnote 3, S. 313.

² HAASE: Korrosion und Schutzschichtbildung bei Kaltwasserleitungen aus Gußeisen. Vom Wasser 1935, 10, 186. — Trinkwasseraufbereitung mit dem Ziele der Werkstoff-erhaltung. Vom Wasser 1935, 10, 155. — Werkstoffzerstörung und Schutzschichtbildung. Berlin: Verlag Chemie 1939.

³ Vgl. BAYLIS: Treatment of water to prevent corrosion. (Behandlung des Wassers, um die Korrosion zu verhindern.) Ind. engin. Chem. 1927, 19, 777—781. Ref. Wasser u. Abwasser 1927, 24, 236.

⁴ HUTTON: Protection of distribution systems by corrections of water quality. (Schutz der Verteilungsleitungen durch Aufbereitung des Wassers.) Journ. Amer. Water Works Assoc. 1937, 2, 234—239. Ref. Wasser u. Abwasser 1937, 35, 144.

⁵ HAASE: Über einen Weg zur Aufbereitung sehr weicher Oberflächenwässer. Gesundh.-Ing. 1936, 59, 41.

⁶ HALB: Effect of excess lime hydrate upon corrosive soft waters. (Die Wirkung von überschüssigem Kalk auf angreifende Wässer.) Journ. Amer. Water Works Assoc. 1935, 27, 1199—1224. Ref. Wasser u. Abwasser 1936, 34, 109.

zu bringen. Nach BRUNS¹ tritt bei einem p_H -Wert, der über 9 hinausgeht, schon gelegentlich ein leichter Alkaligeschmack auf, weshalb dieser Wert als obere Grenze anzusehen ist. Den gleichen Standpunkt vertritt SEISER². Nach meiner Erfahrung sind bei einem überhohen p_H -Wert aber auch sonstige Nachteile zu erwarten (bei verschiedenen Fabrikationszweigen, Absterben von Fischen in Behältern usw.).

WIEDERHOLD und HEINSEN³ berichten über eine vorgenommene Überkalkung von Talsperrenwasser, wodurch eine Gesamtalkalität (vgl. S. 47) von 0,86 mval = 2,4° erreicht wurde. Der p -Wert war höher als der $1/2$ -m-Wert (vgl. S. 50), wodurch die Abscheidung von Calciumcarbonat an gänzlich unerwünschten Stellen innerhalb der ersten 5—6 km der Hauptleitung eintrat, während an den Endhydranten der Ortsnetze keine Besserung des Eisenangriffes zu beobachten war. Es wurde daraufhin mit bestem Erfolg ein niedriger p_H -Wert eingehalten, bei dem nur noch ein Teil des Bicarbonates in Carbonat umgesetzt wird, und zwar bei einer Carbonathärte von etwa 1,5° d.

Die Feststellungen der Aggressivität und der analytischen Überwachung einer Wasserentsäuerung erfolgt meines Erachtens am besten nach dem Verfahren von LANGELIER⁴, durch das der Calciumcarbonatsättigungsindex angegeben wird. Auf S. 42 ist die Formel und die Berechnung auf Grund von drei Tabellen angegeben. Das Verfahren berücksichtigt außer der Temperatur die analytisch festgestellten Werte für p_H (s. S. 36), Calcium (s. S. 119), Alkalität (s. S. 46) als Calciumcarbonat ausgedrückt und den Gesamtsalzgehalt. Für den Gesamtsalzgehalt kann man nach meinem Dafürhalten die spezifische Leitfähigkeit (s. S. 31) \times 550 000 oder den Abdampfrückstand (s. S. 29) nehmen.

Näheres ist aus nebenstehender Tabelle zu ersehen, in der ein uferfiltriertes Grundwasser und ein Talsperrenwasser vor und nach der Aufbereitung angegeben ist.

Der Unterschied zwischen dem gemessenen und dem errechneten p_H -Wert

¹ BRUNS: Vom Wasser 1937, 12, 63.

² SEISER: Vom Wasser 1937, 12, 63.

³ Siehe Fußnote 2, S. 296.

⁴ LANGELIER: Die analytische Überwachung der Wasserentsäuerung. (Übersetzt von L. W. HAASE.) Vom Wasser 1937, 12, 135.

Herkunft der Proben	Untersuchungsergebnisse					PK _s ¹ / PK _s ²	pCa	pAlk	pH _s	Sättigungsindex (pH - pH _s)
	pH	Ca	mg/Liter							
			Gesamtalkalität als CaCO ₃	Gesamt-salzgehalt aus spez. Leitfähigkeit	Gesamt-salzgehalt (Abdampfrückstand)					
1. Mittelhartes uferfiltriertes Grundwasser, Dresden, unbehandelt	7,05	38,0	77,5	191,7	—	2,31	3,02	2,82	8,15	— 1,1
	7,05	38,0	77,5	—	254,5	2,36	3,02	2,82	8,20	— 1,15
2. Mittelhartes uferfiltriertes Grundwasser, Dresden, nach Zugabe von Kalk	8,15	48,8	100,0	216,9	—	2,33	2,91	2,70	7,94	+ 0,21
	8,15	48,8	100,0	—	304,5	2,38	2,91	2,70	7,99	+ 0,16
3. Talsperrenwasser, Dresden, unbehandelt	6,95	9,5	12,5	57,8	—	2,19	3,64	3,61	9,44	— 2,49
	6,95	9,5	12,5	—	78,2	2,21	3,64	3,61	9,46	— 2,51
4. Talsperrenwasser, Dresden, nach Zugabe von Kalk und Kohlensäure	8,75	19,5	32,5	90,14	—	2,22	3,30	3,18	8,70	+ 0,05
	8,75	19,5	32,5	—	112,4	2,24	3,18	3,30	8,72	+ 0,03

ist der Calciumcarbonatsättigungsindex. Ist er = 0, dann ist das Wasser im Kalk-Kohlensäuregleichgewicht. Positiver Index bedeutet Übersättigung und Neigung zur Bildung schützender Carbonatschichten. Ein negativer Index dagegen bedeutet Untersättigung und Neigung, bestehende Carbonatschichten zu lösen. Er gibt aber kein Maß für die Größe der Über- und Untersättigung. Eine Ablagerung von Calciumcarbonat ist bei einer hohen Calcium- und Carbonatkonzentration stärker zu erwarten als bei einer geringeren trotz des gleichen Sättigungsindex. Auch zeigt der Index nicht die Menge der notwendigen Chemikalien an. Die Menge, die zugesetzt werden muß, ermittelt man entsprechend der Berechnung des für die Abbindung der freien Kohlensäure benötigten Kalkgehaltes durch Behandlung mehrerer Wasserproben mit steigenden Chemikalienmengen und ermittelt aus den analytisch festgestellten Untersuchungsdaten den Sättigungsindex. Diese Methode stellt nach LANGELIER¹ gegenüber dem zeitraubenden und nicht sehr zuverlässigen Marmorauflösungsversuch einen Vorteil dar.

Wenn die Korrosionen nur in Warmwasseranlagen stattfinden, so erscheint ein Index von $-0,4$ bei 20° entsprechend einem Index von $0,0$ bei 70° am besten geeignet zu sein.

STROHECKER² gibt eine andere Berechnung an, nach der er aus CaO und dem p_H -Wert auch auf die Stärke der Aggressivität eines Wassers Rückschlüsse zieht (vgl. S. 40).

5. Stickstoffverbindungen.

Die Mineralisierung des Stickstoffes vollzieht sich im Boden und im Tropfkörper³ nach den gleichen Vorgängen. Die wirksamen Lebewesen haben die gleichen Eigenschaften. Sie gedeihen in carbonathaltigen Minerallösungen und sterben meist bei höherer Temperatur ab.

Nach BARRIT⁴ ist das Umwandlungsoptimum für Ammoniak in Stickoxydverbindungen bei p_H 6,7—8 und wird bei einem p_H -Wert von unter 5,5 verhindert. Hemmend wirkt Kohlensäure. Ein Boden, der durch Regenwürmer hindurchgegangen ist, besitzt durch den bei der Verdauung eingetretenen Abbau der organischen Stoffe eine verstärkte salpeterbildende Kraft.

Nach O'SHAUGHNESSY und HEWITT⁵ kann nitrifizierender Schlamm, unter dessen Einfluß Nitrit- und Nitratbildung in Gegenwart von Sauerstoff stattfindet, unter Umständen bei Sauerstoffmangel die gebildeten sauerstoffhaltigen Produkte zu gasförmigem Stickstoff reduzieren.

Die Vorgänge der Harnzersetzung beleuchten WINKLER und MAUCHA⁶. Anfangs geht der Abbau der organischen Verbindungen unter gleichzeitiger Ammoniakabspaltung ziemlich rasch vor sich. Danach beginnt erst die Tätigkeit der nitrifizierenden Bakterien. Sinkt nun die Ammoniakkurve infolge der fortschreitenden Nitritbildung ab, so werden die Lebensbedingungen der Nitritbildner erfüllt, die erst gedeihen, wenn das Ammoniak zum größten Teil in Nitrit umgewandelt ist.

Es ist jedoch hervorzuheben, daß die Form der Stickstoffverbindungen (NH_4 , NO_2 oder NO_3) kein Urteil über das Alter dieser Verunreinigungen gestattet, da die Umwandlung unter Umständen sehr rasch vor sich geht⁷.

¹ Siehe Fußnote 4, S. 299.

² STROHECKER: Ein neuer Weg zur Ermittlung der Angriffslust von Wässern. Zeitschr. analyt. Chem. 1936, 107, 321; Vom Wasser 1937, 12, 128.

³ Vgl. SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 403. 1939.

⁴ BARRIT: The nitrification process in soils and biological filters. (Der Vorgang der Nitrifikation in Böden und Tropfkörpern.) Ann. appl. Biol. 1933, 20, 165—184. Ref. Wasser u. Abwasser 1933, 31, 326.

⁵ O'SHAUGHNESSY u. HEWITT: Phenomena associated with the role of nitrogen in biological oxydation. (Mit der Rolle des Stickstoffes in biologischen Abbauvorgängen zusammenhängende Erscheinungen.) Surveyor 1935, 88, 489. Ref. Wasser u. Abwasser 1936, 34, 83.

⁶ WINKLER u. MAUCHA: Die Bestimmung des Proteid-Ammoniaks in Abwässern. Arch. Hydrobiol. 1936, 30, 122.

⁷ Siehe Fußnote 9, S. 304.

Man soll sich möglichst nicht nur auf Ammoniak oder Nitrit beschränken, sondern alle Stickstoffverbindungen (bei höherem Gehalt auch den Gesamtstickstoff und den organischen Stickstoff) in Verbindung mit anderen Kriterien zur Beurteilung mit hinzuziehen.

a) Proteid-Ammoniak und Ammoniumverbindungen.

Gelangt nach WINKLER¹ z. B. zu 100 Liter Wasser 1 ccm Harn, so wird man noch nach einigen Wochen im Liter etwa 0,1 mg Proteid-Ammoniak finden. WINKLER¹ gibt weiterhin an, daß Wasser als Trinkwasser vom hygienischen Standpunkte aus bemängelt werden kann, wenn das auf einen Liter bezogene Proteid-Ammoniak mehr als 0,1 mg beträgt. Als zulässige äußerste Grenze könne 0,2 mg/Liter gelten. (Siehe S. 63.)

Ich habe mit der Bestimmung des Proteid-Ammoniaks nach WINKLER bei der Untersuchung von Brunnenwässern wertvolle Ergebnisse erzielt.

Auch zur Kontrolle von Schwimmbeckenwasser ist der Nachweis von Proteid-Ammoniak sehr geeignet. Namentlich bei Freibädern konnte ich im Laufe der Badezeit eine Erhöhung bis über 3 mg/Liter feststellen. Da die Bestimmung leicht auszuführen ist, empfiehlt es sich, sie ständig neben der bakteriologischen Untersuchung anzuwenden.

Auch den nach der Methode von FOLIN-CIAUCALTEU festzustellenden Gehalt an Aminosäuren kann man zu einer Beurteilung mit heranziehen (vgl. S. 64).

Nach STOFF² kann in nicht verunreinigten eisenhaltigen Grund- und Moorwässern bis 1 mg/Liter NH_4 und mehr vorkommen. Diese Ammoniumverbindungen sind durch anorganische Reduktion entstanden (vgl. S. 133 und 295).

Zum Beispiel kann nach KLUT³ die Kohlensäure des Wassers unter Mitwirkung des Druckes aus dem im Boden lagernden Schwefeleisen (Pyrit) Schwefelwasserstoff entwickeln, der Nitrat reduziert (vgl. S. 309).

Sonst sind Ammoniumverbindungen ein Zeichen für verunreinigende Zuflüsse, doch können sie auch von dem Gebrauch an Kunstdünger herrühren.

Ammoniumverbindungen werden aber auch in der Wasserreinigungstechnik zur Geruchs- und Geschmacksverbesserung benutzt, namentlich sollen sie bei benötigtem Chlorzusatz den Chlorphenolgeschmack verhindern⁴ (Präammonisationsmethode). Es bilden sich dann z. B. Monochloramine, die sich in verdünnten wäßrigen Lösungen allmählich zersetzen: $3 \text{NH}_2\text{Cl} = \text{N}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + 2 \text{HCl}$. Es bleibt somit im Wasser Ammoniumchlorid in Lösung⁵. Beim Auftreten von Ammoniumverbindungen im Wasser einer zentralen Wasserversorgung sind daher auch Erkundigungen über die Wasseraufbereitung einzuziehen.

b) Nitrit.

Nach STOFF² kommt Nitrit in reinem Grund- und Quellwasser höchstens in Spuren vor. Es kann entweder durch Reduktion von Nitrat in eisen-, mangan- oder moorhaltigen Wässern, in zinkhaltigen Röhren⁶, beim Kochen in Berührung

¹ WINKLER: Trink- und Brauchwasser. In LUNGE-BERL: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. Berlin: Julius Springer 1921.

² Siehe Fußnote 2, S. 297.

³ KLUT: Beitrag zur Frage der Bestimmung von Ammoniak in eisen- und manganhaltigen Tiefenwässern. Zeitschr. angew. Chem. 1910, **23**, 689.

⁴ JORDAN, H. E.: Ammonia salts in taste elimination. (Die Verwendung von Ammoniumsalzen zur Geschmacksbeseitigung.) Journ. Amer. Water Works Assoc. 1931, **23**, 1366—1371. Ref. Wasser u. Abwasser 1933, **31**, 14. — KOSHKIN, M. L.: Ammonia dosage in ammonia-chlorine treatment of water. (Die Ammoniak-Zusatzmenge bei der Ammoniak-Chlorbehandlung des Wassers.) Journ. Amer. Water Works Assoc. 1935, **11**, 1477—1491. Ref. Wasser u. Abwasser 1936, **34**, 48. — GUBELMANN: Chemische Aufbereitungsfragen in der Schweiz. Monats-Bull. Schweiz. Ver. Gas-Wasserfachmännern 1937, **6**, 121—138. Ref. Wasser u. Abwasser 1937, **35**, 261. — OLSZEWSKI: Einige Probleme der Wasserreinigung. Gas- u. Wasserfach 1938, **81**, 432.

⁵ Vgl. GMELIN: Handbuch der anorganischen Chemie, Band Chlor, S. 420. Berlin: Verlag Chemie 1927.

⁶ Vgl. KLUT: Mitt. Landesanst. Wasser-, Boden- und Lufthygiene 1913, **17**, 39.

mit Zinn¹, durch ultraviolette Strahlen² und Sonnenlicht³ entstehen. Es kann aber auch durch Oxydation von Ammoniumverbindungen gebildet werden. So kann z. B. Nitrit im Brunnenwasser vorkommen, wenn das tiefere Grundwasser reichlich Ammoniak enthält.

Über Nitrifikationsvorgänge in Schnellfiltern berichtet FOLPMERS⁴. Nach NACHTIGALL⁵ kann auch bei der Enteisung moorhaltiger Wässer schon beim bloßen Stehenlassen unter der katalytischen Einwirkung des Eisens Nitritbildung eintreten.

In frisch angelegten Kesselbrunnen, oder frisch zementierten Behältern und Schwimmbecken, sowie bei nicht ganz sachgemäßer Entkeimung mit Chlor und Ammoniak kann Nitrit ohne hygienische Bedenken im Wasser enthalten sein.

Auch beim Brunnenbau mit Hilfe von Dynamitsprengungen kann Nitrit in das Wasser gelangen, das erst nach längerem Abpumpen wieder verschwindet.

Deuten jedoch weitere Kriterien auf eine Verunreinigung, so ist ein Gehalt an Nitrit bei der Beurteilung entsprechend zu bewerten.

c) Nitrat.

Nitrat als Oxydationsendprodukt des Stickstoffes findet sich z. B. stets im Gewitterregenwasser infolge Oxydation des Luftstickstoffes durch die elektrischen Entladungen der Luft. Auch findet man es nach der Rieselung bei der Enteisung ammoniakhaltiger Wässer und bei den Nitrifikationsvorgängen in Filtern wird neben Nitrit auch Nitrat gebildet.

Als Grenzzahl geben die neuen Schweizerischen Vorschriften⁶ 20 mg/Liter NO₃ an, während STOFF⁷ als normale Zusammensetzung für Trink- und Brauchwasser nicht selten einen Gehalt bis zu etwa 35 mg/Liter anführt.

MEYER⁸ berichtet über einen gelegentlich hohen Nitratgehalt des Pforzheimer Wassers, der bis etwa 65 mg/Liter NO₃ anstieg. Er wurde hervorgerufen durch die Nitrifikation des Laubabfalles in dem als Fassungs Gelände dienenden lockeren Waldboden.

Nach THUMM⁹ haben einzelne Städte einen besonders hohen Nitratgehalt, so z. B. Bingen 93,0, Krefeld 51,7, Hochheim a. M. 65,5, Ingelheim (Niederlingelheim) 105,4 mg/Liter NO₃.

Wenn der hohe Nitratgehalt nicht auf die geologische Beschaffenheit des Untergrundes zurückzuführen ist, kann, namentlich wenn auch der Chloridgehalt hoch ist, auf im Boden mineralisierte Verunreinigungen geschlossen werden. Wenn auch der bakteriologische Befund trotzdem nicht auffällig zu sein braucht, so müssen zweckmäßig weitere Untersuchungen, namentlich bei größerer Beanspruchung und bei längerer Trockenheit oder bei Schneeschmelzen und erheblichen Niederschlägen, erfolgen.

Für die Zuckerfabrikation ist Nitrat als Melassebildner zu bezeichnen, da es die sechsfache Menge Zucker am Krystallisieren hindert¹⁰. Da Nitrat leicht Sauerstoff abspaltet, verstärkt es die Korrosion (besonders bei Blei, siehe dort).

MAHLA¹¹ benutzt die allmähliche Erhöhung des Nitratgehaltes bei Schwimmbeckenwasser zur ungefähren mengenmäßigen Ermittlung von Verunreinigung durch Harn.

¹ Vgl. R. DANET: Ein Sonderfall der Nitritbildung im Speisewasser. Journ. pharmaz. Chem. 1933, 17, 83—84. Bespr. in Korrosion u. Metallschutz 1933, 9, 136.

² LOMBARD: Chemische Wirkung der ultravioletten Strahlen. C. 1910, 1, 1482.

³ Vgl. B. MOORE: Die Bildung von Nitriten aus Nitraten in wäßriger Lösung durch die Wirkung des Sonnenlichtes und die Assimilation der Nitrite durch grüne Blätter. Proceed. Roy. Soc. London Serie 1918, 90, 158. Besprochen im C. 1919, 1, 297.

⁴ FOLPMERS: Vom Wasser 1931, 5, 32.

⁵ NACHTIGALL: Vom Wasser 1931, 5, 45. ⁶ Siehe Fußnote 3, S. 305.

⁷ Siehe Fußnote 2, S. 297.

⁸ MEYER: Die Eigenschaften des im Walde gewonnenen Trinkwassers. Chem.-Ztg. 1936, 60, 863.

⁹ THUMM: Die chemische Wasserstatistik der deutschen Gemeinden. Gas- u. Wasserfach 1929, Sonderdruck.

¹⁰ Vgl. SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 61. 1939.

¹¹ MAHLA: Die Verunreinigung des Schwimmhallenwassers durch Urin. Arch. Hygiene 1933, 110, 231.

6. Sauerstoff.

Manche Grundwässer haben infolge Abbaues der in ihnen ursprünglich enthaltenen Stoffe einen sehr hohen Kohlensäure- und einen geringen Sauerstoffgehalt. Derartige Wässer sind häufig auch eisen- und manganreich. (Siehe S. 295.)

Wenn der Gehalt dieser Wässer unter 2 mg/Liter Sauerstoff beträgt, ist oft, und bei einem Gehalt von unter 1 mg/Liter stets, eine Belüftung als zweckmäßig zu erachten, da sie sonst als Trinkwasser häufig, besonders an den Endsträngen, einen erdigen oder modrigen Geschmack erhalten und aus den Rohren Eisen¹ sowie Mangan aufnehmen. Es empfiehlt sich daher, nicht nur den Sauerstoffgehalt, sondern auch die Sauerstoffzehrung (vgl. S. 75) zu bestimmen.

Nach TILLMANS² ist die Wirkung des Sauerstoffes im Wasserleitungswasser sowohl schädlich als auch nützlich. Man vermag daher nicht allgemein die Frage zu beantworten, welche Wirkung der Sauerstoff ausübt, sondern nur immer für bestimmte Verhältnisse.

Besonders gefährlich ist nach TILLMANS ein Wasser, ob warm oder kalt, das mit Sauerstoff übersättigt ist, oder dem Luft in der Art beigemischt ist, daß die Luft sich in Blasen an dem Eisen ansetzt, wodurch unangenehme Rostknollenbildungen entstehen, die Löcher im Eisen hervorrufen können. Der im Wasser gelöste Sauerstoff kann — namentlich bei niedrigen p_H -Werten — in den ionisierten Zustand übergehen, wodurch eine Eisenlösung bedingt ist. Stehendes Wasser ergibt schneller Lösung als bewegtes Wasser, da hier das Eisen einen stärkeren Lösungsdruck annimmt, der eine schnelle Rostbildung bewirkt.

In Verbindung mit der rostschutzverhindernden Kohlensäure (vgl. S. 55) greift Sauerstoff Eisenrohre stark an. Wird die kalkaggressive Kohlensäure (vgl. S. 53) bei Wässern mit höherem Gehalt an Calciumbicarbonat (vgl. S. 298) beseitigt oder gebunden, so bildet sich bei Gegenwart von Sauerstoff (möglichst etwa 6 mg/Liter) eine Schutzschicht aus dem Wasser auf dem Eisen, die eine weitere Rostung verhindert.

Die Ansicht von TILLMANS, HIRSCH und SCHILLING³, daß das durch den Sauerstoff gebildete Eisenoxydhydrat eine stark adsorbierende Wirkung auf die freie zugehörige Kohlensäure ausübt, konnte von KOOLJMAN⁴ nicht bestätigt werden. Es entstehen kalkübersättigte Lösungen in der Zone von Wasser und Eisenoxyd, die die Ausfällung des kohlensauren Kalkes veranlassen. Die Angabe von BEYTHIEN⁵ für zentrale Versorgungsanlagen: „Sauerstoff in Mengen von mehr als 5 mg (normal 2—3 mg) und freie Kohlensäure in Mengen von 10 mg greifen das Material der Leitungsröhren an und wirken bleilösend; die Luft ist daher möglichst fernzuhalten und Kohlensäure etwa durch Marmor zu entsäuern“, ist in dieser Form unzutreffend.

Beim Warmwasser ist der Sauerstoff für Eisen und Zink stets schädlich, während Kupfer weniger empfindlich ist⁶.

Über die sehr wichtige Beurteilung des Sauerstoffes im Kesselspeisewasser siehe im Abschnitt Untersuchung und Beurteilung des Kesselspeisewassers.

Da bei Licht durch die Assimilation der Pflanzen eine starke Sauerstoffentwicklung eintreten kann, ist bei der Entnahme darauf zu achten, ob das Wasser längere Zeit an einem beschatteten Ufer entlang gelaufen ist, oder ob es aus besonnten Strecken stammt. (Siehe auch S. 71.)

Am günstigsten erfolgt die biologische Selbstreinigung in flachen Seen. Da Stauseen aber meistens in verhältnismäßig engen Tälern angelegt werden, ist die relative Oberfläche nur sehr gering, so daß tiefere Wasserschichten unter

¹ Vgl. KLUT: Vereisung und Wiedervereisung von Wasser. Gas- u. Wasserfach 1926, 69, H. 22 u. 40.

² TILLMANS: Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser. Halle a. Saale: Wilhelm Knapp 1932.

³ TILLMANS, HIRSCH u. SCHILLING: Gas- u. Wasserfach 1929, 72, 689.

⁴ Siehe Fußnote 3, S. 313.

⁵ BEYTHIEN: Laboratoriumsbuch für den Lebensmittelchemiker, S. 500. Dresden: Theodor Steinkopff 1939.

⁶ Vgl. NAUMANN: Wassereigenschaften und Korrosion. Heizung u. Belüftung 1934, 89.

Umständen sauerstoffarm sein können¹. Bewältigt die Reinigungskraft (vgl. biochemischen Sauerstoffbedarf, S. 75) die zugeführten Verunreinigungen nicht, so können Fäulniserscheinungen auftreten, die sich bei ständiger weiterer Verunreinigung sehr nachteilig auswirken können². Es muß daher Sorge dafür getragen werden, daß in Trinkwassertalsperren keine verunreinigenden Zuflüsse eintreten können.

ANTONESCU³ bestätigt die Beobachtung von BEHRENS⁴ über das Vorkommen zweier Sauerstoffminima in etwa 5 und 10—15 m Tiefe. Über die Beeinflussung von Laub berichtet STENSLOFF⁵ und auch HAUPT⁶.

Über die Beurteilung des Sauerstoffes im Fischwasser macht SIERP⁷ die notwendigen Angaben.

Für die Beurteilung einer Wasserverunreinigung kommen besonders die Sauerstoffzehrung und der biochemische Sauerstoffbedarf in Frage (siehe unter Vorfluter, S. 343).

7. Organische Stoffe.

Wie bereits auf S. 293 ausgeführt, ist eine direkte Bestimmung der organischen Stoffe, aus denen Genaueres über sie hervorgeht, nicht möglich. Meist begnügt man sich daher, besonders bei Trink- und Brauchwässern, da es sich größtenteils nur um ganz geringe Milligrammwerte pro Liter handelt, a) mit der Bestimmung des Sauerstoffverbrauches (Kaliumpermanganatverbrauch) und b) mit der Bestimmung der Chlorzahl (vgl. S. 78 und 87).

a) Sauerstoffverbrauch (Kaliumpermanganatverbrauch).

SCHMIDT⁸ hat den Kaliumpermanganatverbrauch von 0,1%igen Lösungen bzw. Suspensionen solcher Stoffe angegeben, die als Abfallstoffe oder deren Zersetzungsprodukte wesentlichen Anteil haben. Die einfachen Fettsäuren zeichnen sich durch einen sehr geringen Kaliumpermanganatverbrauch aus, während dagegen Phenole, Zucker, sowie die 3- und 6wertigen Alkohole, z. B. Glycerin und Mannit, einen hohen Kaliumpermanganatverbrauch aufweisen (siehe auch unter Chlorzahl).

In der Natur können unter anderem durch abfallendes Laub oder durch die Beeinflussung von Moor- und Torfschichten organische Stoffe in das Wasser gelangen. Nach dem Entwurf der Reichleitsätze der Trinkwasserhygiene⁹ sind Huminstoffe, die eine Gelbbraunfärbung des Wassers (vgl. S. 297) bedingen, an sich nicht gesundheitsschädlich. Sie verleihen jedoch dem Wasser leicht einen moorigen und faden Geschmack und sind besonders bei der Verwendung des Wassers für gewerbliche Zwecke (Wäschereien, Papierfabrikation usw.) von Nachteil. Sie können aber durch Fällungsmittel ziemlich weitgehend entfernt werden¹⁰. (Siehe auch S. 156.)

¹ Vgl. BRINTZINGER, SCHLEGEL u. BUBAM: Die Bedeutung von Talsperren für die Flußwasserverbesserung. Chem.-Ztg. 1936, 60, 207.

² LIEBMANN: Die Ursachen der jährlichen großen Fischsterben in der Bleilochsperre (Saale). Allg. Fisch.-Ztg. 1938, 88. — Die Wirkung von Sulfitzelluloseabwässern auf den Chemismus der Bleilochsperre. Vom Wasser 1938, 13, 58.

³ ANTONESCU: Über das Vorkommen eines ausgeprägten m-lymnischen Sauerstoffminimums in einem norddeutschen See. Arch. Hydrobiol. 1931, 22, 580.

⁴ BEHRENS: Arch. Hydrobiol. 1914, 9.

⁵ STENSLOFF: Hydrobiologische Untersuchungen niederrheinischer Gewässer. Arch. Hydrobiol. 1931, 23, 250.

⁶ HAUPT: Einwirkungen des Abbaues natürlicher organischer Verunreinigungen auf die Beschaffenheit von Oberflächenwasser. Vom Wasser 1933, 7, 117.

⁷ SIERP: Dieses Handbuch Bd. VIII/1, S. 67. 1939.

⁸ SCHMIDT, R.: Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1928, 4, 148.

⁹ BÜRGER: Entwurf der Reichleitsätze der Trinkwasserhygiene. Veröffentl. Medizinalverwaltung 1932, 38, H. 1.

¹⁰ Vgl. SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 72 u. 77. 1939.

Die Leitsätze für die Trinkwasserversorgung des Deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern¹ sagen das gleiche.

Nach den Durchschnittswerten von KLUT² soll ein Leitungswasser einen Kaliumpermanganatverbrauch von etwa 12 mg/Liter haben. Nach den neueren Schweizerischen Trinkwasservorschriften³ soll der Kaliumpermanganatverbrauch sogar nur 6 mg/Liter betragen. Die Angabe von BEYTHIEN⁴, der Kaliumpermanganatverbrauch soll auch nach Ansicht der deutschen Chemiker jedenfalls 10—12 mg nicht übersteigen, ist in dieser allgemeinen Form nicht zutreffend. Man kann einen durch unschädliche Huminstoffe erhöhten Kaliumpermanganatverbrauch, wenn nicht sonstige Verunreinigungskriterien vorliegen, nicht ohne weiteres als unzulässig erklären. Bei einem Kaliumpermanganatverbrauch von über 25 mg/Liter sind aber in derartigen Fällen von einer zentralen Wasserversorgung unbedingt Erörterungen anzustellen, wie das Wasser am zweckmäßigsten aufbereitet werden kann.

Über die Beurteilung der Permanganatzahl bei Zellstoffabwässern vgl. S. 156 und 341.

b) Chlorzahl.

FROBOESE⁵, KEISER⁶, OLSZEWSKI⁷, EGGER⁸ und BEHRE⁹ treten dafür ein, neben dem Kaliumpermanganatverbrauch möglichst auch die Chlorzahl zu bestimmen, da man hierdurch einen ungefähren Anhalt bekommt, ob ein Wasser durch Eiweißzerfallsprodukte beeinflusst worden ist. BARTH¹⁰ fand bei Harnstoff- und Zuckerzugabe eine wesentliche, bei Öl keine Erhöhung der Chlorzahl, während der Kaliumpermanganatverbrauch durch Zucker stark, durch Öl nur mäßig und bei Harnstoff nur bei sehr großen Mengen in ganz geringem Maße erhöht wurde.

Nach KAESS¹¹ wird eine auffallende Erhöhung der Chlorzahl gegenüber dem Kaliumpermanganatverbrauch nur durch eine vom Standpunkt der Hygiene aus erhebliche frische Verschmutzung eines Wassers hervorgerufen, da die Oxydation von Eiweißabbauprodukten bei schwacher Verunreinigung der Wässer unter natürlichen Verhältnissen sehr rasch geht. MÜHLENBACH¹² fand, daß die Verunreinigung eines Flußlaufes sich besser durch die Bestimmung der Chlorzahl als durch die Bestimmung des Kaliumpermanganatverbrauches verfolgen läßt, da sehr kleine Abwassermengen, die mit anderen chemischen Verfahren nicht nachzuweisen waren, schon eine deutlich wahrnehmbare Erhöhung der Chlorzahl bewirken.

¹ Leitsätze für die Trinkwasserversorgung unter besonderer Berücksichtigung der Trinkwasserhygiene. Deutsch. Ver. Gas- u. Wasserfachmännern 1932.

² KLUT: Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle, S. 137. Berlin: Julius Springer 1938.

³ MOHLER: Neue Schweizerische Vorschriften betreffend Trinkwasser und Mineralwasser. Monats-Bull. Schweiz. Ver. Gas-Wasserfachmänner 1938, 18, 194.

⁴ Siehe Fußnote 5, S. 303.

⁵ FROBOESE: Über das Chlorbindungsvermögen von Wasser und Abwasser. Arb. Reichsgesundh.-Amt 1920, 52, 211.

⁶ KEISER: Vergleichende Untersuchungen über den Kaliumpermanganatverbrauch und der Chlorzahl an künstlich verunreinigtem Wasser, Elbwasser und Leitungswasser. Gas- u. Wasserfach 1926, 69, 40.

⁷ OLSZEWSKI: Kaliumpermanganatverbrauch, Chlorzahl und Chlorgasbindungsvermögen des Wassers. Zeitschr. angew. Chem. 1926, 39, 1309.

⁸ EGGER: Permanganatverbrauch, Chlorzahl und Chloraminzahl in der Wasser- und Abwasseranalyse. Vom Wasser 1928, 2, 56.

⁹ BEHRE, CHRISTLIEB u. KONGEHL: Die Beurteilung von Flußwasser auf Grund der Bestimmung von Permanganat und Chlorzahl. Z. 1930, 59, 398. Ref. Gesundh.-Ing. 1931, 54, 63.

¹⁰ BARTH: Chlorbindungsvermögen und Kaliumpermanganatverbrauch von Wasser und Abwasser. Arch. Hygiene 1930, 104, 318.

¹¹ KAESS: Inwieweit kann die Beziehung zwischen Permanganatverbrauch und Chlorzahl ein Hinweis auf eine fäkale Verschmutzung bei Wässern geben? Gesundh.-Ing. 1934, 57, 30 u. 41.

¹² MÜHLENBACH: Die Bedeutung der FROBOESESCHEN Chlorzahl bei Flußwasseruntersuchungen. Gesundh.-Ing. 1935, 58, 296—302.

Nach den Erfahrungen von IVEKOVIC¹ zeigt der Quotient

$$\frac{\text{Chlorzahl mg/Liter}}{\text{Kaliumpermanganatverbrauch mg/Liter}} > 1$$

sehr oft, aber nicht immer, eine frische fäkale Verunreinigung an, da dieser Quotient durch die Anwesenheit stickstoffhaltiger oxydierbarer Verbindungen organischer und anorganischer Natur bedingt wird, wobei das abspaltbare Ammoniak durch das Kaliumpermanganat kaum angegriffen wird.

Diese Feststellungen decken sich mit meinen Erfahrungen, nach denen Wässer, bei denen der Quotient größer als 1 ist, einer Verunreinigung durch Eiweißabbauprodukte verdächtig sind, wenn die übrigen Kriterien, z. B. Protein-Ammoniak, ein hoher Nitratgehalt und das eventuelle Vorkommen von Ammoniumverbindungen sowie von Nitrit, wenn auch nur in Spuren, ebenfalls darauf hindeuten. Doch auch wenn der Quotient gleich 1 ist oder nahe bei 1 liegt, kann dies zur Beurteilung mit herangezogen werden.

8. Chlorid.

Die Beurteilung eines Chloridgehaltes richtet sich danach, ob er organischen oder anorganischen Ursprungs ist (s. auch S. 2, 83 und 89).

Nur die genaue Kenntnis der örtlichen und geologischen Verhältnisse kann sichere Hinweise geben. Der Chloridgehalt kann beeinflußt sein von Steinsalzlagerstätten, Solquellen, versalztenen Flüssen oder sonstigen geologischen Ursachen. Meist ist Chlorid in Form von Natriumchlorid, seltener als Kalium-, Calcium- oder Magnesiumchlorid im Wasser enthalten.

Nach STOFF² enthält ein normales Trink- und Brauchwasser meist unter 30, in der Regel unter 100 mg/Liter Chlorid.

Da der Mensch täglich über 10 g Kochsalz aufnimmt, bestehen auch bei höherem Chloridgehalt beim ständigen Genuß des Wassers keine gesundheitlichen Bedenken³.

Nach dem Entwurf der Reichsleitsätze⁴ sollte zur Vermeidung des störenden und den Appetit beeinflussenden Salzgeschmackes ein Trinkwasser im allgemeinen nicht mehr als 250 mg/Liter Chlorid enthalten, und zwar nicht mehr als 500 mg je Liter Calciumchlorid (CaCl₂), die etwa 400 mg/Liter Kochsalz entsprechen. Die Grenzzahl von reinem Magnesiumchlorid (MgCl₂) ist 170 mg/Liter. Es kann jedoch mit der Zeit eine Gewöhnung an den Salzgeschmack eintreten.

Anders ist ein hoher Chloridgehalt unter Hinzuziehung sonstiger Verunreinigungskriterien zu beurteilen, wenn z. B. der in Betracht kommende Erdboden einen an und für sich sehr geringen Chloridgehalt hat, oder wenn der Chloridgehalt gemeinsam mit dem Nitratgehalt ansteigt, ohne daß anorganischer Ursprung in Betracht gezogen werden kann.

Bei Schwimmbecken- oder sonstigem Oberflächenwasser kann jedoch zur Algenbekämpfung auch Salz zugesetzt worden sein.

9. Jodid.

KUPZIS⁵ betrachtet nicht nur das Meer, aus dem beständig Jod entweicht, sondern auch die organische Substanzen enthaltenden Dolomit- und Devonlehm-schichten als Jodquelle. Die Beurteilung des Jodgehaltes einer Gegend auf Grund des Jodgehaltes des Wassers ist nicht immer richtig, denn das Jodvorkommen

¹ IVEKOVIC: Eine neue Methode zur Bestimmung der Chlorzahl in Trink- und Abwässern. Zeitschr. analyt. Chem. 1937, **106**, 176.

² Siehe Fußnote 2, S. 297.

³ OHLMÜLLER-SPITTA: Untersuchung und Beurteilung des Wassers und Abwassers, S. 457. Berlin: Julius Springer 1931.

⁴ Siehe Fußnote 9, S. 304.

⁵ KUPZIS: Die Jodfrage in Lettland im Zusammenhang mit dem Kropfe. Zeitschr. Hyg., Infekt.-Krankh. 1932, **113**, 551.

im Wasser ist von verschiedenen Zufällen abhängig, z. B. von der Düngungsart, der Menge der menschlichen und tierischen Abgänge und von den Industrieabfällen. KUPZIS schildert den Jodkreislauf (vgl. auch VON FELLEBERG¹) und stellt eine Jodbilanz auf. KRUL² fand, daß der Jodgehalt vor allem von der hydrologischen Geschichte (besonders von marinen Transgressionen) in Verbindung mit dem Gehalt des Bodens an adsorptionsfähigen Bestandteilen wie Humus und Ton abhängt.

WINTER³, LÜNING und BROHM⁴ sowie STRAUB⁵ berichten über einen hohen Jodgehalt von Wässern aus den Jura- und Kreideformationen.

Nach STOFF⁶ liegt der durchschnittliche Jodgehalt von Trink- und Brauchwässern zwischen 0,01 und 20, selten bis 80 γ /Liter. SCHRÖDER⁷ fand im rohen Elbwasser 1,6 und im Grundwasser von Hamburg-Billbrock einen Jodgehalt von 8—42 γ /Liter. (Siehe auch S. 91.)

Nach REITH⁸ enthält das Regenwasser im Rhein-Maasdelta im Mittel 2,6 γ /Liter Jod, das in Nord-Groningen aber 4,5 γ /Liter.

Über die Bedeutung des Jods in der Ernährung und im Stoffwechsel der Menschen, Tiere und Pflanzen berichten u. a. LORENTZ⁹ und STOCKLASA¹⁰. Jod ist ein „körpereigenes Element“, vgl. BLEYER¹¹ und FISCHLER¹². Die Schilddrüse hat Jod zur Bereitung ihrer spezifischen Hormone, z. B. Thyroxin, nötig.

Die Rolle, die das Jod bei der Verhütung des Kropfes spielt, ist noch nicht restlos klargelegt¹³.

VON GONZENBACH¹⁴ will Beziehungen zwischen Kropf und Bakteriengehalt des Wassers feststellen. BRUNS¹⁵ betont, daß es unzweifelhaft nachgewiesen ist, daß die Kropfbildung mit dem Jodmangel des Trinkwassers in Zusammenhang steht.

Nach REITH⁸ hatten 6 Städte mit einem bemerkenswert niedrigen Jodgehalt des Trinkwassers von 0,9—1,7 γ /Liter 27—50% an Kropf erkrankte Schulkinder, während von 3 Städten mit hohem Jodgehalt des Trinkwassers (36,3, 69,8 und 89,2 γ /Liter) nur 6,9 und 0% an Kropf erkrankte Kinder hatten. Er stellt eine bedeutend höhere Ausscheidung an Jod durch den Harn in jodreichen Gegenden gegenüber jodarmen fest, ebenso wie KUPZIS¹⁶ bei Kropfkranken gegenüber Gesunden.

¹ FELLEBERG, VON: Das Vorkommen, der Kreislauf und der Stoffwechsel des Jods. München: J. F. Bergmann 1926.

² KRUL: Der Jodgehalt von Grundwasser in Verbindung mit der hydrologischen Geschichte. Sonderabdruck aus: De Ingenieur (Holland) 1933, Nr. 25. Ref. Wasser u. Abwasser 1934, 32, 13.

³ WINTER: Die Wasserversorgung in Württemberg. Wasser u. Gas 1933, 614.

⁴ LÜNING u. BROHM: Alkali-alkalisches Grundwasser aus der Kreideformation. Z., 1933, 66, 365.

⁵ STRAUB: Über die Bedeutung des Kropfes in Ungarn und dessen Zusammenhang mit dem Jodgehalt der Trinkwässer. Zeitschr. Hyg., Infekt.-Krankh. 1930, 111, 442.

⁶ Siehe Fußnote 2, S. 297.

⁷ SCHRÖDER: Untersuchungen über den Jodgehalt in Trinkwässern des Hamburger Staatsgebietes. Arch. Hygiene 1923, 100, 48.

⁸ REITH: Schweiz. med. Wochenschr. 1933, 791; Biochem. Zeitschr. 1933, 263, 395; sowie FISCHLER: Münch. med. Wochenschr. 1934, 81, 316.

⁹ LORENTZ: Die Bedeutung des Jods in der Ernährung des Menschen und die Beziehung des Jodstoffwechsels der Pflanzen, Tiere und Menschen zur Wasserversorgung. Gegenwärtiger Stand der Frage. Zentralbl. Hygiene 1925, 10, 785.

¹⁰ STOCKLASA: Über die Verbreitung des Jods in der Natur und seine physiologische Bedeutung im pflanzlichen und tierischen Organismus. Zeitschr. angew. Chem. 1927, 40, 20.

¹¹ BLEYER: Zur Kenntnis des Jods als biogenes Element. Biochem. Zeitschr. 1925, 170, 265.

¹² FISCHLER: Jod, ein lebensnotwendiger körpereigener Nährstoff. Zeitschr. Volksernährung 1934, 9, H. 6.

¹³ Vgl. BETHE u. BERGMANN: Handbuch der normalen und pathologischen Physiologie, Bd. 16, Teil I, S. 314. Berlin: Julius Springer 1930.

¹⁴ VON GONZENBACH: Beziehungen zwischen Trinkwasser und endemischem Kropf. Gas- u. Wasserfach 1925, 668.

¹⁵ BRUNS: Vom Wasser 1927, 1, 43. ¹⁶ Siehe Fußnote 5, S. 306.

Nach FISCHLER¹ hat von den aufgestellten Theorien der Kropfenstehung bisher allein die Jodmangeltheorie nicht nur standgehalten, sondern ist auf Grund der Durchprüfung in fast allen Gegenden der Erde so umfangreich gestützt, daß man mit ihr rechnen kann.

Wie HAUPT² berichtet, nahm die Konferenz der Wasserfachleute in Columbus (Ohio) 1923 den Leitsatz an, daß für die Vorbeugung des Kropfes Kochsalz mit geringen Jodmengen versetzt werden sollte, daß aber ein Jodzusatz zur allgemeinen Wasserversorgung nicht in Betracht käme, weil er zu teuer sei und weil es vom Standpunkt der Gesundheitspolizei unerwünscht wäre, die öffentliche Wasserversorgung hierfür zu benutzen. In dem Handbuch der amerikanischen Wasserfachleute vom Jahre 1925 wird hingegen die Jodierung der öffentlichen Wasserversorgung, die nicht anders zu beurteilen sei als die Chlorung, als das geeignetste Vorbeugungsmittel empfohlen. Für eine Jodprophylaxe durch Vollsalzverwendung setzt sich unter anderen besonders FISCHLER³ ein.

Über Erfolge der Jodprophylaxe berichten unter anderen EGGENBERGER⁴, HESSE⁵ und WAGNER VON JAUREGG⁶.

Nach BLEYER und FISCHLER⁷ ist die Kropfverhütung durch Jodzufuhr eine Dosierungsangelegenheit. Es ist dringend notwendig, der „wilden“ Jodmedikation zur Vermeidung von Jodtoxikosen entgegenzutreten. Die zweckmäßigste Form der Zufuhr des Jods an den Menschen aus dem Boden und dem Wasser liegt auf dem Umwege über Pflanze und Tier im natürlichen Kreislauf. Es wird hierdurch die physiologisch beste Form — auf biologischer Assimilation beruhend — erreicht. Nach CAUER⁸ ist zu untersuchen, welche Gegenden in der Nähe jodhaltiger Wässer eine jodhaltige Luft behalten, um sie für den Anbau entsprechender Nahrungspflanzen zu nutzen.

10. Fluorid.

WILSON⁹ fand im Meerwasser Calciumfluorid und erwähnt das Vorkommen von Fluorid im Wasser von Quellen und Flüssen. Besonders in den Vereinigten Staaten wurde Fluor in sehr vielen Wasserversorgungen nachgewiesen. Insbesondere bei Wässern aus Dakota-Sandsteinschichten oder aus Kalksteinschichten soll Fluorid auftreten. So stellten SCOTT, KIMBERLY, VAN HORN, EY und WARING¹⁰ fest, daß namentlich Grundwässer aus Kalksteinschichten im allgemeinen viel Fluorid enthalten; aber auch Wässer aus dem Urgestein sollen, wenn sie heiß sind, fluoridhaltig sein. (Siehe auch S. 92.)

STOUFF¹¹ berichtet, daß in amerikanischen Leitungswässern bis zu 8 mg/Liter Fluor enthalten sei.

Nach SMITH¹² wird das Fluorion nach seiner Aufnahme im Magen und Darmkanal resorbiert und durch die Blutbahnen durch den ganzen Körper geleitet.

¹ FISCHLER: Die Kropfprophylaxe, vorwiegend ein Ernährungsproblem, zugleich ein Beitrag zur Frage der Gültigkeit der Jodmangeltheorie, der Entstehung des endemischen Kropfes. Ernährung 1936, 1, 119.

² HAUPT: Vom Wasser 1927, 1, 43.

³ FISCHLER: Über die Notwendigkeit der Kropfverhütung durch Vollsalzanwendung usw. Münch. med. Wochenschr. 1934, 81, 1756. — Der Kropf nimmt zu, der Vollsalzverbrauch nimmt ab. Münch. med. Wochenschr. 1937, 84, 261. — Über das Problem der Kropfprophylaxe durch Vollsalzverwendung. Hippokrates 1937, 681. — Verhandl. deutsch. Ges. inn. Med. 1937, 353. — Die Kropfbefreiung der Gesamtbevölkerung. Deutsch. med. Wochenschr. 1939, 65, 121.

⁴ EGGENBERGER: 10 Jahre Kropfverhütung in Appenzell. Protokoll der Schweizerischen Kropfmission vom 29. 9. 1932.

⁵ HESSE: Die Jodprophylaxe gegen den Kropf in Preußen und ihre Erfolge. Veröffentl. Med. Verw. 1934, 42, 1.

⁶ WAGNER VON JAUREGG: Kropfbekämpfung und -verbreitung in Österreich. Wien: Julius Springer 1938.

⁷ BLEYER u. FISCHLER: Zur Beurteilung der Jodfrage und des sog. Vollsalzes. Münch. med. Wochenschr. 1931, 78, 742.

⁸ CAUER: Schwankungen der Jodmenge der Luft in Mitteleuropa, deren Ursachen und deren Bedeutung für den Jodgehalt unserer Nahrung. Zeitschr. angew. Chem. 1939, 52, 625.

⁹ WILSON: Chemical Gazette 1849, 7, 704.

¹⁰ SCOTT, KIMBERLY, VAN HORN, EY u. WARING: Fluoride in Ohio water supplies — its effect, occurrence and reduction. (Fluoride in den Wasserversorgungsanlagen von Ohio, ihre Wirkung, ihr Vorkommen und ihre Entfernung.) Journ. Amer. Water Works Assoc. 1937, 29, 9—25. Ref. Wasser u. Abwasser 1938, 36, 70.

¹¹ Siehe Fußnote 2, S. 297.

¹² SMITH, MARGARET: Amer. Journ. publ. Health 1935, 25, 696.

Eine chronische Fluorvergiftung ist in der Gewerbehygiene als Fluorose bekannt. MÜHLENBACH¹ schlägt in einer eingehenden zusammenfassenden Arbeit, um Mißverständnisse zu vermeiden, die Bezeichnung Trinkwasserfluorose vor.

Von dieser Krankheit werden nicht nur die Zähne betroffen, sondern insbesondere auch Knochen und Gelenke in Mitleidenschaft gezogen. Am auffallendsten sind die Veränderungen an Zähnen, deren Zahnschmelzbildung noch nicht vollendet ist. Es wird eine durch Zahnschmelzflecken erkennbare Zahnschmelzkrankheit bei Kindern verursacht, die nach RIEDER² häufig erst dann bemerkt wird, wenn die Flecken des Zahnschmelzes gelb bis schwarz geworden sind. Auch junge Ratten zeigten nach RIEDER bald den fleckigen Zahnschmelz.

Im Verdachtsfalle müssen sofort die Schulkinder und das Wasser auf Fluor untersucht werden.

RIEDER² gibt als nicht mehr schädliche Grenze bei empfindlichen Kindern unter 0,7 mg/Liter Fluor an. MÜHLENBACH³ referiert über zwei Arbeiten von SMITH, nach denen ein Gehalt von über 2 mg/Liter Fluor eine schwere, 1—2 mg je Liter eine mäßig ausgeprägte und 0,9—1 mg/Liter eine milde Trinkwasserfluorose bewirken soll.

Nach SCOTT⁴ soll eine Fluorverminderung durch die Herabsetzung des Magnesiumgehaltes möglich sein, da das gelatinöse Magnesiumhydroxyd Fluorid adsorbiert. Ein Wasser wird somit zweckmäßig bei einem p_H -Wert von 10,5 nach dem Kalküberschußverfahren⁵ teilweise entcarbonisiert, um gleichzeitig entfluoriert zu werden. Auch durch hohe Aluminiumsulfatzusätze kann die Fluorkonzentration vermindert werden.

11. Schwefelverbindungen.

Bei der biochemischen Reduktion von natürlichen Sulfatlösungen spielen Bakterien eine große Rolle⁶. Über das Auftreten von Schwefelwasserstoff, sein Vorkommen in eisenhaltigen Tiefenwässern und über den Schwefelhaushalt in Gewässern ist bereits auf den S. 94, 170, 294 und 301 das Notwendige gesagt worden.

Nach STOFF⁷ beträgt der H_2S -Gehalt meist unter 1 mg/Liter. Von Bedeutung für die Beurteilung von Trink- und Brauchwässern sind nur die Schwefelverbindungen, die auf Fäulnisvorgänge zurückzuführen sind (vgl. S. 94).

Von dem Angriff des Schwefelwasserstoffes auf Beton, namentlich über der Wasserschicht, berichten u. a. PONTER und CRESSWICK⁸.

Über die Beurteilung eines Sulfidgehaltes vgl. S. 94. Der Sulfatgehalt ist meist auf geologische Ursachen, z. B. durch die Aufnahme von Gips⁹, zurückzuführen. Nach STOFF⁷ haben Trink- und Brauchwässer durchschnittlich einen Gehalt unter 70, in der Regel unter 300 mg/Liter SO_4 . Infolgedessen kann meist das Sulfat, das als Oxydationsendprodukt von organischen Stoffen in das Wasser gelangt, kaum zur Beurteilung mit herangezogen werden.

¹ MÜHLENBACH: Über die Trinkwasserfluorose oder die gesprenkelten Zähne (mottled enamel der Amerikaner). Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1938, 14, 76.

² RIEDER: Experience with fluorine in water. (Eine Erfahrung mit Wasser, das Fluor enthält.) Journ. Amer. Water Work Assoc. 1935, 11, 1516—1524. Ref. Wasser u. Abwasser 1936, 34, 93.

³ Siehe Fußnote 1, jedoch dort S. 91. ⁴ Siehe Fußnote 10, S. 308.

⁵ Vgl. SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 173. 1939.

⁶ THEIL: Versuche bezüglich der chemischen Reaktion von sulfathaltigem Wasser. Economic Geology 1930, 25, 242—250. Besprochen im C. 1930, 101, 1748. — BASTIN: Die Gegenwart von sulfatreduzierenden Bakterien in Ölfeldwässern. Science 1926, 63, 21. Besprochen im C. 1926, 1, 2082. ⁷ Siehe Fußnote 2, S. 297.

⁸ PONTER u. CRESSWICK: Verhinderung der Schwefelwasserstoffbildung in Schlachthof-abwässerkanälen. Chem. and Industry Dez. 1928. Besprochen im Gesundh.-Ing. 1929, 52, 539. Outfall sewer experiences in Imperial Valley. (Erfahrungen mit einer Abwasserleitung in Imperial Valley.) Engin. News-Rec. 1927, 98, 648—649. Ref. Wasser u. Abwasser 1927, 23, 167.

⁹ Vgl. NEUBAUER: Die zentrale Wasserversorgung von Eschershausen. Zeitschr. Kali 1932, 26, 163.

KAMMANN und MÜLLER¹ berichten über einen Sulfatgehalt von 168—1437 mg/Liter SO_3 , der durch Oxydation der in den dort lagernden Torf- und Faulschlammsschichten vorkommenden Sulfide entstanden war.

SIERP² gibt als Grenzwert eines Wassers für Trink- und Wirtschaftszwecke nicht über 250 mg/Liter SO_3 (= 300 mg/Liter SO_4) an.

Bei Wässern, die zur Herstellung von Beton und Zement verwandt werden sollen, ist nach SIERP³ ein Gehalt von 200—300 mg/Liter SO_3 an bedenklich. Ein hoher Sulfatgehalt übt unter Bildung von Calciumsulfaluminat durch Wasseraufnahme und Volumenvergrößerung eine Sprengwirkung aus. Die Zerstörung von Betonmauern durch sulfathaltiges Grundwasser infolge Auftretens von Gipskrystallen und Treiberscheinungen schildert GÖBEL⁴.

Die Angaben über einen schädlichen Gehalt an Sulfat für Betonbauten sind sehr verschieden, und zwar deshalb, weil die jeweiligen Verhältnisse verschieden sind. Druck und Strömungsgeschwindigkeit des Wassers sowie etwaige Schutzschichtbildungen spielen eine große Rolle. GRÜN⁵ berichtet über die Zerstörung eines stark porösen Betons durch ein Wasser mit 120 mg/Liter SO_4 . GRÜN empfiehlt daher eine gutachtliche Beratung, die sich auf die jeweiligen Verhältnisse erstreckt, schon bei einem Gehalt von 70—130 mg/Liter SO_3 (= 84 bis 156 mg/Liter SO_4). Weitere Angaben gibt GRÜN auch in seinem Buch: „Chemie für Bauingenieure und Architekten“⁶. Der Beton muß vor allem kalkarm sein⁷. GRÜN⁵ berichtet eingehend über Schutzmaßnahmen, über die unter anderen auch BUER⁸ Näheres mitteilt.

Die chemischen Gesichtspunkte für die Auswahl von Beton- und Steinzeugröhren setzt KRÜGER auseinander⁹.

12. Phosphat.

Über den Phosphathaushalt in den Gewässern ist bereits auf S. 171 und 294 berichtet worden. In Wässern, welche huminhaltige Schichten durchflossen haben, kann man zuweilen Phosphat in geringen Mengen feststellen. Unter normalen Verhältnissen scheidet der Mensch innerhalb von 24 Stunden ungefähr 4,5 g Phosphat (als PO_4) aus.

Im Wasser enthaltenes Phosphat kann daher unter Umständen, wenn es nicht von Düngung mit Kunstdünger herrührt, auf verunreinigende Zuflüsse zurückzuführen sein. Nach STOFF¹⁰ findet man Phosphat in Trink- und Brauchwässern wegen starker Bodenadsorption höchstens in Spuren. Ein Auftreten von Phosphat im Grundwasser deutet daher auf eine Überlastung des Bodens hin.

13. Arsenverbindungen.

Da Arsen in Sedimentgesteinen, eisenhaltigen Tonen und Mergel sowie in Muschelkalk, Buntsandstein und in Flußsanden vorkommt, ist es ziemlich verbreitet. Es ist daher auch häufig im Fluß- und Grundwasser enthalten.

Nach SCHRÖDER und LÜHR¹¹ wurden im rohen Elbwasser an der Schöpfquelle des Hamburger Wasserwerkes 10—30 γ /Liter Arsen gefunden. Auch im

¹ KAMMANN u. MÜLLER: Über Vorkommen und Bildung von Sulfaten in einem bei einem Tiefbau angetroffenen Grundwasser. Techn. Gemeindebl. 1932, **35**, 53.

² SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 48. 1939.

³ SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 62. 1939.

⁴ GÖBEL: Zerstörung von Betonbauten durch chemische Angriffe. Bau-Ing. 1925, **6**, 294.

⁵ GRÜN: Der Beton, S. 347. Berlin: Julius Springer 1937.

⁶ Erschienen im Verlag Julius Springer, Berlin, 1939.

⁷ Vgl. DITZ u. ULRICH: Korrosion u. Metallschutz 1938, **14**, 154.

⁸ BUER: Schutz von Zementröhren gegen den zerstörenden Einfluß von Säuren im Untergrund. Techn. Gemeindebl. 1931, **34**, 41.

⁹ KRÜGER: Chemische Gesichtspunkte für die Auswahl von Beton- oder Steinzeugröhren zur Abwasserleitung. Gesundh.-Ing. 1933, **56**, 521.

¹⁰ Siehe Fußnote 2, S. 297.

¹¹ SCHRÖDER u. LÜHR: Über die kolorimetrischen und gewichtsanalytischen Verfahren zur Bestimmung von Arsen besonders in Wasser und Schlamm. Z. 1933, **65**, 169.

Hamburger Leitungswasser wurde ein Gehalt von ungefähr 10—20 γ /Liter As festgestellt.

Nach VON BÜLOW und OTTO¹ hatte ein Seewasser einen Gehalt von 2 γ /Liter und der Boden von 3—4 mg/kg As. Dagegen fand VON BÜLOW¹ die Arsenablagerung in Gewässern nach Einleiten von Abwässern (vgl. S. 111) verhältnismäßig hoch. Der Arsengehalt wird meist von Schlamm, Ton, Pflanzen und Tieren adsorbiert (vgl. S. 111).

In einer zusammenfassenden Arbeit behandeln STOOFF und HAASE² das Vorkommen von Arsen in Trinkwässern.

Hiernach führen die Stollenwässer aus Gegenden mit Arsenerzbergbau³, z. B. Reichenstein in Schlesien und Thalheim im Erzgebirge, besonders häufig bis zu mehreren mg/Liter Arsen. In Reichenstein wurden Vergiftungen bei einem Arsengehalt von über 0,2 mg/Liter As hervorgerufen. Auch in Südwestafrika sollen nach STOOFF⁴ Vergiftungserscheinungen durch den Genuß von Trinkwasser mit einem Gehalt von über 0,5 mg/Liter As beobachtet worden sein.

Im Entwurf der hygienischen Reichsleitsätze für die Trinkwasserversorgung⁵ wird als zulässige Grenzzahl 0,15 mg/Liter As = 0,2 mg/Liter As₂O₃ oder 0,23 mg je Liter As₂O₅ angegeben.

Nach STARKENSTEIN, ROST und POHL⁶ ist Arsensäure, bedingt durch die höhere Oxydationsstufe, nur halb so giftig wie arsenige Säure.

Über die Entfernung von Arsen berichten STOOFF und HAASE² sowie SIERP⁷.

Nach den Feststellungen in den Niederlanden⁸ darf der Arsengehalt in einem Wasser, das 16 Stunden in einer kupfernen Leitung gestanden hat, nicht mehr als 15 γ /Liter As betragen und nicht mehr als 10 γ /Liter As für ein Wasser, das nach einmaligem Erneuern des Inhaltes derselben Leitung entnommen wird.

14. Kieselsäure.

Über die Form, in der sich die Kieselsäure im Wasser befindet, s. S. 113. Von den Leitungswässern in Holland wird jährlich eine vollständige chemische Analyse angefertigt. Hierbei brauchte nie mit einer Ausnahme die Kieselsäure als Ion in Rechnung gebracht zu werden. Der Gehalt an Kieselsäure beruht meist auf Gesteinsverwitterung.

Nach STOOFF⁴ beträgt der Gehalt an Kieselsäure in normalen Trink- und Brauchwässern häufig bis zu 40, zuweilen bis zu 60, höchstens bis zu 130 mg/Liter H₂SiO₃.

Bei weichen Wässern kann nach STEPHAN⁹ Kieselsäure gegenüber den eigentlichen Härtebildnern hoch sein. Es bilden sich dann Kieselsteine mit hohem Kieselsäuregehalt, deren Charakter durch die Kieselsäure bestimmt wird. Weiteres s. SPLITTGERBER¹⁰.

Nach SIERP¹¹ macht Kieselsäure in der Textilindustrie, besonders in der Kunstseideherstellung, die Faser spröder und stört die Färbeprozesse. Bei Menschen mit empfindlicher Haut ruft ein hoher Gehalt des Wassers an Kieselsäure krankhafte Reizungen hervor.

Nach LÜERS¹² wirken Wasser mit höherem Gehalt an Natrium-m-Silicat aciditätsvernichtend und geben Veranlassung zur schlechten Klärung, da die Kieselsäure mit organischen Kolloiden Komplexe bildet. Gesundheitlich ist sie anscheinend ohne größere Bedeutung¹³.

¹ VON BÜLOW u. OTTO: Der Arsengehalt von Wasser, Grund und Umgebung des roten Sees sowie der Werra und einigen Zuflüssen nahe Pfützenhausen. Arch. Hydrobiol. 1930, 22, 129. ² STOOFF u. HAASE: Vom Wasser 1937, 12, 111.

³ Vgl. auch SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 667. 1939.

⁴ Siehe Fußnote 2, S. 297. ⁵ Siehe Fußnote 9, S. 304.

⁶ STARKENSTEIN, ROST u. POHL: Toxikologie, S. 204. Berlin u. Wien 1929.

⁷ SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 46. 1939.

⁸ Verein für Wasserversorgungsbelange in Holland. Zusammenfassung des Berichtes der Kommission für Kupferrohre. Ref. Wasser u. Abwasser 1937, 35, 188.

⁹ STEPHAN: Das Verhalten der im Wasser gelösten Kieselsäure im Dampfkessel. Vom Wasser 1928, 2, 127.

¹⁰ SPLITTGERBER: Die chemischen Eigenschaften der im Wasser gelösten Kieselsäure. Vom Wasser 1939, 14.

¹¹ SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 35. 1939.

¹² LÜERS: Das Wasser als Brauwasser. Vom Wasser 1936, 11, 138 und Zeitschr. angew. Chem. 1937, 50, 184.

¹³ Vgl. OHLMÜLLER-SPITTA: Untersuchung und Beurteilung des Wassers und Abwassers, S. 466. Berlin: Julius Springer 1931.

15. Alkalien.

a) Natrium.

Wie bereits (S. 115) ausgeführt, trifft man in natürlichen Wässern nur sehr wenig Alkalien an. MATTHES und WALLRABE¹ geben die Analysen von 13 ostpreußischen Wässern, die neben wenig Calcium und Magnesium viel Natriumbicarbonat enthalten. Als Quelle des Alkaligehaltes wurden, da auch die Wässer relativ jodreich waren, Seepflanzen früherer Epochen angenommen.

LÜNING und BROHM² berichten über 2 Grundwässer nördlich der Stadt Braunschweig, die eine Gesamthärte von 6,8 und 9^o d und eine Carbonathärte von 13,4 und 14,8^o d hatten. Das Wasser stammt aus einem Kreideuntergrund. Der Gehalt an Natriumbicarbonat wird hier auch auf Meerespflanzen, die in der Kreideformation abgelagert wurden, zurückgeführt. Auch in Westfalen enthalten verschiedene Grundwässer aus der Kreideformation Natriumbicarbonat (vgl. S. 46).

Nach LÜERS³ ist Natriumbicarbonat noch stärker aciditätsvernichtend als Magnesiumcarbonat. Natriumbicarbonatwasser ist daher als Brauwasser sehr ungeeignet. Vgl. auch SIERP⁴.

b) Kalium.

Kalium findet sich fast nur in nitratreichen Wässern. Zur Beurteilung ist eine Kenntnis des Kaliumgehaltes in normalen Wässern der betreffenden Gegend erforderlich.

Nach CZENSNY⁵ beträgt in normalen Fischwässern der durchschnittliche Kaliumgehalt 2,5—3,3 mg/Liter. Das Auftreten von Kalium im Wasser ist nicht immer ein Anzeichen einer Verunreinigung durch organische Stoffe, es kann auch von anorganischen Stoffen herrühren, die durch eine künstliche Kalidüngung in das Wasser gelangen können.

Wegen starker Bodenadsorption kommt nach STOFF⁶ Kalium in den meisten Wässern nur in Spuren vor. Ein Auftreten von Kalium im Grundwasser deutet also ebenso wie bei Phosphat auf eine Überlastung des Bodens hin.

16. Härte.

Die Härte eines Wassers wird bedingt durch Calcium- und Magnesiumverbindungen (vgl. S. 126). Nach STOFF⁶ haben normale Trink- und Brauchwässer einen Gehalt an Calcium von meist unter 130, in der Regel unter 200 mg je Liter und an Magnesium fast stets unter 50 mg/Liter. Diese Angaben würden 13^o bzw. 20^o d Kalkhärte und 7^o d Magnesia Härte entsprechen.

Der wichtigste Bestandteil des Wassers ist sein Calciumgehalt (vgl. S. 119).

Insbesondere für Gewässer ist er von allergrößter Bedeutung. Band 13 der von THIENEMANN herausgegebenen Sammlung „Die Binnengewässer“ gibt daher eine Einführung in das Verständnis des Verhaltens von Kohlensäure und Kalk in den Gewässern⁷.

Nach MINDER⁸ ist z. B. das Zürichseewasser normalerweise an Calciumbicarbonat leicht übersättigt. Das Kalk-Kohlensäuregleichgewicht befindet sich daher in einem labilen Zustand. Wird durch die Assimilation des Planktons Kohlensäure entzogen, so fällt Calciumcarbonat aus. Diese biogene Entkalkung ist ein Jahr für Jahr rhythmisch verlaufender Vorgang.

¹ MATTHES u. WALLRABE: Über natriumbikarbonathaltige und besonders jodreiche Wässer in Ostpreußen. Pharmaz. Zentralbl. 1930, 71, 273.

² LÜNING u. BROHM: Alkali-alkalisches Grundwasser aus der Kreideformation. Z. 1933, 66, 365.

³ Siehe Fußnote 12, S. 311.

⁴ SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 52. 1939.

⁵ CZENSNY: Vgl. KLUT: Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle, S. 138. Berlin: Julius Springer 1938.

⁶ Siehe Fußnote 2, S. 297.

⁷ PIA: Kohlensäure und Kalk. Stuttgart: E. Schweizerbart 1933.

⁸ MINDER: Der Zürichsee als Entrophierungsphänomen: In Geologie der Meere und Binnengewässer, Bd. 2, S. 291. Berlin: Gebrüder Bornträger 1938.

Es kann aber auch eine Calciumcarbonatausscheidung auf abiogenem Wege erfolgen¹. Auf einer solchen abiogenen Calciumcarbonatausscheidung beruht auch die Schutzschichtbildung in den Wasserleitungsrohren (vgl. S. 298 und 303).

Bei langsamer Zunahme der Alkalität scheidet sich Carbonat krystallinisch aus.

Nur krystallines Calciumcarbonat ergibt nach HAASE² sowie KOOLJMANNS³ eine so feste Verbindung mit den Eisenhydroxydteilchen und dem Eisen der Rohrwand, daß eine undurchlässige schützende Kalkrostschicht entsteht. Dagegen bildet sich diese nicht, wenn infolge schneller Zunahme der Alkalität amorphes Calciumcarbonat ausfällt (vgl. S. 299).

Durch manche Elektrolyte wird die Löslichkeit des Calciumcarbonates sehr erhöht. Infolgedessen können auch Bodenverschmutzungen Einfluß auf die Carbonathärte des Grundwassers ausüben⁴.

LANG⁵ berichtet über ein Fabrikbrunnenwasser, das dadurch härter und calciumreicher wurde, daß der rund 450 m von dem Brunnen entfernt abgeladene Müll von dem auf- und absteigenden Grundwasser ausgelaugt wurde. HAUPT⁶ schildert ebenfalls den schädlichen Einfluß von Asche und Schlacken, die zur Ausfüllung einer Sandgrube benutzt wurden. Die Kalkhärte eines 300 m entfernten Brunnens stieg von 1,6 auf 20,8° d. Auch der Sulfatgehalt und der Gehalt an freier Kohlensäure stieg an. Aschenhalden sollten daher aus der weiteren Umgebung eines Wasserversorgungsgebietes ausgeschlossen werden, wenn nicht durch Bohrungen erwiesen ist, daß die Auslaugungsprodukte unmöglich den Grundwasserträger erreichen können.

MINDER⁷ hält die Carbonathärte bei ein und demselben Wassertypus für wenig veränderlich und betrachtet sie daher als Konstante eines Wasservorkommens und benutzt sie zur Erforschung von Grundwasserfeldern.

Er entnimmt in bestimmten zeitlichen Abständen an möglichst vielen gleichmäßig verteilten Stellen Grundwasserproben, trägt die Werte der Carbonathärten in Karten ein und verwendet die Punkte gleicher Carbonathärten zu Härtekurven. Er kann hierdurch namentlich bei Uferfiltration aus den Härtelinien die Richtung der Flußinfiltration erkennen, deren relative Größe berechnen sowie überhaupt die Fließrichtung des Grundwassers ersehen.

Ein ähnliches, noch empfehlenswerteres Mittel gibt O. MAYER⁸ an. Er bezieht die als Calciumoxyd ausgedrückte Carbonathärte auf 100 Tle. Abdampfdruckstand (s. S. 127).

Mit dieser „Carbonatzahl“ konnte er die Beeinflussung von Bodenwasser durch die Donau feststellen, während durch die Messung der Temperatur nichts auszurichten war.

Das Verfahren hat einen gewissen theoretischen Fehler darin, daß die Erdalkalien und das Magnesium als CaO ausgedrückt werden und der errechnete Wert als Carbonatzahl bezeichnet wird.

Da man zur Bestimmung der Aggressivität den Calciumgehalt eines Wassers sowieso bestimmen muß, so ist es meines Erachtens zweckmäßiger, den Ca-Gehalt als Prozentsatz zum Gesamtelektrolytgehalt, der aus der spezifischen Leitfähigkeit (vgl. S. 31) zu errechnen ist, zu bringen.

Beträgt z. B. der Calciumgehalt 55 mg/Liter und die spezifische Leitfähigkeit 0,0004, so ist der prozentuale Ca-Gehalt: $\frac{55 \times 100}{0,0004 \times 550000} = \text{„Carbonatzahl“: } 25.$

¹ SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 164. 1939.

² HAASE: Korrosion und Schutzschichtbildung bei Kaltwasserleitungen aus Gußeisen. Vom Wasser 1935, 10, 186.

³ KOOLJMANNS: Korrosion- und Schutzschichtbildung durch Leitungswasser. Gas- u. Wasserfach 1938, 81, 611 u. 628.

⁴ Vgl. HEINSEN: Über den Einfluß von Bodenverschmutzungen auf die Carbonathärte des Grundwassers. Inaug.-Diss. Braunschweig 1934.

⁵ LANG: Über die chemische Verseuchung von Wasservorkommen, insbesondere von Grundwasservorkommen. Zeitschr. Gesundh.techn. u. Städte Hygiene 1932, 174.

⁶ HAUPT: Schädlicher Einfluß von Ascheablagerungen auf Grundwasser. Gas- u. Wasserfach 1935, 78, 526.

⁷ MINDER: Neue Wege zur Untersuchung produktiver Grundwassergebiete. Verhandlungen der internationalen Vereinigung für Limnologie, Bd. 6, S. 238. Stuttgart: E. Schweizerbart 1934.

⁸ MAYER, O.: Die Carbonatzahl im Rahmen der Wasseranalysen. Z. 1931, 62, 271.

Magnesiumsalze sind meist in geringeren Mengen als Calciumsalze in Wässern vorhanden. Die in der Kaliindustrie anfallenden Laugen haben einen großen Gehalt an Magnesiumchlorid und Natriumchlorid. Dieses Magnesiumchlorid wurde früher fast ganz in die Flußläufe abgeleitet.

Besonders machte sich dies in der Weser bemerkbar, aber auch in der Elbe bei Hamburg wurde ein Ansteigen des Salzgehaltes und der Härte festgestellt¹. Die Bestimmung des Magnesiumchlorides ist auf S. 124 angegeben, die Grenze der Schmeckbarkeit auf S. 125.

Bei Beurteilung einer Beeinflussung von Brunnenwasser kann man das Verhältnis des Magnesiumgehaltes zum Calciumgehalt mit zuziehen.

Nach LÜNING und BEBENROTH² beträgt es für die Wässer der norddeutschen Tiefebene 0,037—0,186. Im dolomitischen Boden ist das Verhältnis wesentlich höher. Es betrug z. B. im Schundertal 0,8. Eine Beeinflussung an Magnesiumchlorid war aber nicht die Ursache, da die Summe der Carbonat- und Sulfathärte die Gesamthärte deckte.

Harn und Jauche sowie manche Abwässer haben ein relativ hohes Verhältnis Mg:Ca. Man kann daher auch dieses Verhältnis zur Beurteilung benutzen, wenn die übrigen Kriterien auf derartige Verunreinigungen hinweisen, und das für die betreffende Gegend übliche Verhältnis bekannt ist.

Die Bicarbonate des Calciums und des Magnesiums gehören in der Brauerei zu den aciditätsvernichtenden Salzen. Die Magnesium-Bicarbonatwässer sind aber nach LÜERS³ für die Brauerei gefährlicher als Calcium-Bicarbonatwässer. Näheres über Brauwasser siehe auch SIERP⁴.

Nach BRUNS⁵ ist nicht zu verkennen, daß der Aufbau des menschlichen Körpers eine Menge alkalischer Stoffe aus dem Wasser erfordert. Andererseits aber ist in den anderen Nahrungsmitteln der Alkaligehalt so groß, daß keine Bedenken bestehen, Wasser, das nur 1—2 Härtegrade aufweist, so zu bewerten, wie etwa ein hartes Fluß- oder Grundwasser.

Hartes Wasser macht die Haut durch Verstopfung der Poren spröde und die Haare strählig. Von einschneidender Bedeutung ist die Härte eines Wassers auf die Hauswirtschaft und Industrie. 1 cbm Wasser braucht für 1^o d. H. nutzlos 160 g gute Kernseife. Ausführlich sind die Verhältnisse bei SIERP⁶ geschildert. Besondere Richtlinien hat das Wäschereigewerbe herausgegeben⁷. Über die volkswirtschaftliche Bedeutung weichen Wassers berichten unter anderen NAUMANN⁸ sowie L. W. HAASE⁹.

Eine Zusammenstellung der Wasserhärten gibt die Wasserstatistik deutscher Gemeinden¹⁰. DORNEDDEN¹¹ gibt für ein normal hartes Wasser 5—20^o d. an. Es würden dann 14,6% der Gemeinden ein zu weiches und 11,3% ein zu hartes Wasser liefern.

Zu weiches Wasser ist so zu behandeln, daß eine Schutzschichtbildung gewährleistet ist (vgl. S. 298). Wie weit eine zentrale Enthärtung zu befürworten ist, ist aus den Ausführungen von SIERP¹² zu ersehen.

¹ NACHTIGALL: Salzgehalt und Härte des Hamburger Leitungswassers. Vom Wasser 1931, 5, 18.

² LÜNING u. BEBENROTH: Das Verhältnis von Magnesium zu Calcium in Harn und Jauche sowie in Abwässern und Grundwässern. Zeitschr. angew. Chem. 1925, 38, 112.

³ LÜERS: Siehe Fußnote 12, S. 311.

⁴ SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 52—55. 1939.

⁵ BRUNS: Vom Wasser 1937, 12, 9.

⁶ SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 162—166. 1939.

⁷ Ratgeber für Wäschereien und ähnliche Betriebe. Weiches Wasser, warum und wie. Berlin-Charlottenburg 2: Verlag der Wäscherei- und Plätterei-Ztg., Schülerstr. 108, 1938.

⁸ NAUMANN: Der volkswirtschaftliche Nutzen weichen Wassers. Vom Wasser 1936, 11, 187.

⁹ HAASE, L. W.: Weiches Wasser und seine Bedeutung für die Wasserversorgung. Chem. Fabrik 1937, 10, 249.

¹⁰ THUMM: Die chemische Wasserstatistik der Gemeinden. Gas- u. Wasserfach 1929, Sonderdruck.

¹¹ DORNEDDEN: Die Wasserversorgung der deutschen Gemeinden mit 15000 und mehr Einwohnern. Zentralbl. Gesamthygiene 1931, 25, 1.

¹² SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 167. 1939.

NAUMANN¹ gibt an, daß sich Wasser mit mehr als 20⁰ d für eine Enthärtung am besten eignet. Nach OLSZEWSKI² ist zu bedenken, daß Wasser mit hoher Carbonathärte (z. B. 15⁰ und darüber) sich verhältnismäßig leicht durch Kalkzusatz enthärten lassen. Wirtschaftlich schwerer zu vertreten ist eine Enthärtung, wenn vor allem Nichtcarbonathärte vorliegt.

17. Aluminium.

Ein Aluminiumgehalt ist (vgl. S. 130) auf verwitternde Gesteine, auf die Verwendung in der Wasserreinigungstechnik und auf den Durchfluß durch Aluminiumrohre usw. zurückzuführen. Über die Verwendung des Aluminiums in der Wasserreinigungstechnik macht SIERP³ Mitteilungen.

Nach meinen Erfahrungen sollte ein mit Aluminiumsalzen behandeltes Wasser nach vollkommener Reinigung, Filtration usw. möglichst nicht über 0,05 mg/Liter Al enthalten. Bei richtig geleitetem Betrieb ist dies durchaus möglich.

Nach L. W. HAASE⁴ kommt bei dem heutigen Reinigungsgrad ungeschütztes Aluminium für Wasserleitungen nicht in Frage. Es spielt aber als Ersatz für Blei in Form von Aluminiumwolle oder Blattaluminium eine Rolle⁵.

Nach WIEDERHOLT⁶ wird Aluminium im sauren Gebiet (p_H kleiner als 4) stark angegriffen. Alkalische Lösungen (p_H über 8) wirken aber gleichfalls angreifend.

Besonders störend macht sich bei Aluminium der Lochfraß bemerkbar.

VON FELLEBERG⁷ ist der Ansicht, daß mit den Lebensmitteln täglich etwa 5—10 mg Aluminium aufgenommen werden. Hinzu kommen vielleicht noch 8—10 mg, die bei Benutzung von Aluminiumgeschirr aus diesem herausgelöst werden. Hygienisch ist aber hierzu nichts einzuwenden⁸.

STEUDEL und MASSATSCH⁹ stellten fest, daß unsere täglichen Nahrungsmittel von Natur aus nicht unbeträchtliche Mengen Aluminiumverbindungen enthalten und bewiesen, daß selbst die Zufuhr erheblicher Mengen Aluminiumverbindungen dem Körper nichts anhaben kann.

Die Behauptungen, Aluminium sei eine Krebsursache, entbehren nach BLUMENTHAL¹⁰ jeglicher Begründung.

18. Eisen und Mangan¹¹.

Eisen- und manganhaltige Wässer verursachen im Leitungsnetz eine Verschlammung sowie Verkrustung, häufig unter Mitwirkung von eisen- und mangan-speichernden Fadenbakterien.

Im Haushalt (z. B. bei der Wäsche) und bei der gewerblichen Nutzung gibt eisen- und manganhaltiges Wasser durch Fleckenbildung sowie Verfärbung (gelb bis braun) zu Klagen Anlaß, da die farblosen Ferro- und Manganverbindungen sich zu braunen Ferri- oder braunschwarzen Mangani- bis Mangansuperoxydverbindungen oxydieren. Bei derartigen Flecken ist von einer Verwendung von Oxydationsmitteln zur Fleckbeseitigung daher abzuraten.

Nach STOFF¹² ist der Eisengehalt für Trink- und Brauchwasser sehr verschieden, besonders das Grundwasser der norddeutschen Tiefebene kann bis

¹ NAUMANN: Die Bedeutung der Trinkwasserenthärtung und ihre Aussichten in Deutschland. Gas- u. Wasserfach 1937, 80, 7. ² OLSZEWSKI: Siehe Fußnote 1, S. 296.

³ SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 86—88. 1939.

⁴ HAASE, L. W.: Zur Korrosionsfrage III. Aluminium, Blei, Kupfer. Gas- u. Wasserfach 1932, 75, 372.

⁵ SCHEMEL: Austauschstoffe für Wasserleitungsrohre. Gas- u. Wasserfach 1935, 78, 145. LAMBEL: Austauschstoffe für die Bleidichtung bei Rohrverbindungen. Gas- u. Wasserfach 1936, 79, 145. — WEISSHUHN: Erfahrungen über die neuen Dichtungsarten von Muffen. Gas- u. Wasserfach 1936, 79, 193.

⁶ WIEDERHOLT: Über die Bedeutung und den derzeitigen Stand der Korrosionsforschung. Chem.-Ztg. 1935, 59, 25.

⁷ VON FELLEBERG: Ist der Gebrauch von Aluminium-Kochgeschirr vom hygienischen Standpunkt aus zu empfehlen? Mitt. Lebensmittelunters. Bern 1928, 19, 137.

⁸ Zur Frage der gesundheitlichen Beurteilung des Aluminium-Eß-Trink-Kochgeschirrs. Reichsgesundheitsblatt 1930, 803. — LEHMANN, K. B.: Kritisches und Experimentelles über Aluminiumgeschirr vom Standpunkt der Hygiene. Arch. Hygiene 1929, 102, 349.

⁹ STEUDEL u. MASSATSCH: Zur Biologie des Aluminiums. Biochem. Zeitschr. 1930, 220, 4; 1932, 253, 387.

¹⁰ BLUMENTHAL: Reichsgesundheitsblatt 1929, 862. — Zeitschr. Krebsforsch. 1929, 30, H. 3. Vgl. auch ZELNER: Aluminium als Krebsursache. Chem.-Ztg. 1933, 57, 193.

¹¹ Siehe auch S. 133, 137, 294 u. 295. ¹² Siehe Fußnote 2, S. 297.

zu 20 mg/Liter Fe und mehr enthalten. Der Mangengehalt ist meist unter 1, selten über 5 mg/Liter Mn. Für eine zentrale Wasserversorgung muß mindestens ein Wasser mit einem Gehalt von 0,3 mg/Liter Fe enteisen werden. Schon bei einem Mangengehalt von 0,3 mg/Liter Mn setzen bereits Klagen über Flecke in der Wäsche ein. Ein Wasser soll nach der Enteisenung nicht mehr als 0,1 mg/Liter Fe und nach der Entmanganung höchstens 0,05 mg/Liter Mn enthalten.

Über Enteisenung und Entmanganung siehe SIERP¹. Über die Mitwirkung von Eisen und Mangan beim Stoffaustausch in Gewässern berichtet eingehend OHLE² (vgl. auch S. 294).

19. Zink.

Ein Zinkgehalt des Wassers stammt gewöhnlich aus verzinkten schmiedeeisernen sowie kupfernen Rohren oder aus massiven Zinkrohren (vgl. S. 140).

Der Zinkgehalt verleiht dem Wasser einen abstoßenden Geschmack. Nach BARTOW und WEIGLE³ soll gemäß amerikanischer Vorschrift der Zinkgehalt eines Leitungswassers 5 mg/Liter nicht übersteigen.

Fische gehen in einer verzinkten Wanne meist schnell ein. Nach SCHMIDT-NIELSEN⁴ wirken gelöste Kupfer- und Zinksalze in einer Konzentration von 0,1—0,2 mg/Liter Kupfer und 0,1—0,2 mg/Liter Zink auf Plötzen, kleine Forellen, kleine Lachse überaus giftig.

Beim Stehen des Wassers in zinkhaltigen Rohren tritt leicht eine Reduktion zu Nitrit ein (vgl. Beurteilung von Nitrit, S. 301).

Über die Verzinkung von Wasserrohren und -behältern berichtet NAUMANN⁵ und kommt zu dem Schluß, daß saure und weiche Wässer die Verzinkung schnell auflösen. Mit zunehmender Carbonathärte verlängert sich dann die Zeitspanne. Bei kohlenensäurearmen Wässern mit einer Carbonathärte von mehr als 5—6^od wird die Schutzdauer schon bedeutsam, wenn Sauerstoff vorhanden ist. Im allgemeinen ist die Verzinkung von Kaltwasserrohren nur dann vorteilhaft, wenn die Zusammensetzung des Wassers die Bildung einer Schutzschicht erwarten läßt. Wichtig ist die Reinheit der deckenden Zinkschicht, die am besten durch Feuerverzinkung herzustellen ist.

Über die Verwendung von Zinküberzügen bei Warmwasser vgl. NAUMANN⁵ und HAASE⁶.

20. Blei.

Blei kann aus dem Untergrund aufgenommen werden. Es kommt dies aber fast nur in Gegenden vor, in denen Bleibergbau betrieben wird. Wichtiger ist die Bleiaufnahme, die das Wasser nachträglich erfährt, wenn es durch Bleihorre geleitet wird⁷. Die Nachforschungen, auf welchen Ursachen die Bleilöslichkeit des Wassers beruhen, sind in einem reichhaltigen Schrifttum niedergelegt. (Siehe auch S. 147.)

In neuerer Zeit berichtet unter anderen HÖLL⁸ über die Faktoren, die für das Bleilösungsvermögen des Wassers besonders in Frage kommen. Hiernach ist eine Bleiaufnahme nur in Gegenwart von Luftsauerstoff, der sie einleitet, möglich. Steigender Kohlensäuregehalt fördert das Bleilösungsvermögen,

¹ SIERP: Dieses Handbuch Bd. VIII/1, S. 128 u. 138. 1939.

² OHLE: Die Bedeutung der Austauschvorgänge zwischen Schlamm und Wasser für den Stoffkreislauf der Gewässer. Vom Wasser 1938, 13, 87.

³ BARTOW u. WEIGLE: Zinc in water supplies. (Zink im Leitungswasser.) Ind. engin. Chem. 1932, 24, 463—465. Ref. Wasser u. Abwasser 1933, 31, 10.

⁴ SCHMIDT-NIELSEN: Kong. Norske Vidensk. Selskabs Forhandl. 1938, 9, Nr. 60, 233—236. Ref. Chem.-Ztg., Chem.-techn. Übersicht 1939, 104.

⁵ NAUMANN: Korrosionsschutz bei Warmwasserversorgungsanlagen. Zeitschr. VDI 1934, 78, 472. — Baustofffragen bei Heizungs- und Warmwasserleitungsanlagen in Hallenschwimmbädern. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1936, 12, 165.

⁶ HAASE: Warmwasserkorrosion und ihre Verhütung. Vom Wasser 1934, 8, T. 2, 113.

⁷ Vgl. SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 144. 1939.

⁸ HÖLL: Über die Faktoren, die bei der Bleiaufnahme des Wassers eine Rolle spielen. Gesundh.-Ing. 1935, 58, 323.

während die Carbonate des Calciums und Magnesiums es wesentlich vermindern. Nach HÖLL ist das Verhältnis von gebundener (vgl. S. 49) zu freier Kohlensäure (vgl. S. 51) bestimmend. Ist der Gehalt an freier Kohlensäure annähernd gleich der Hälfte der gebundenen Kohlensäure, so ist das Wasser bleilösend. Überwiegt die freie Kohlensäure über die gebundene, so werden mehrere Milligramm/Liter Blei aufgenommen. Unterschreitet der Gehalt an freier Kohlensäure $\frac{1}{5}$ des Wertes der gebundenen Kohlensäure, so findet keine Bleiaufnahme mehr statt. Größere Mengen von aggressiver Kohlensäure fördern somit das Bleilösungsvermögen. Wässer mit einem p_{H} -Wert unter 7 wirken meist bleilösend. Ammoniumverbindungen sowie Nitrit sind für die Bleiaufnahme ohne Belang. Chlorid hat in Mengen unter 500 mg/Liter nach HÖLL¹ auch keinen nennenswerten Einfluß. Nitrat fördert etwas, ist aber bis 100 mg/Liter belanglos. Wässer mit hoher Gips Härte sind bleiaggressiv.

Über die Wirkung von Neutralsalzen berichtet auch HAUPT². Eine Vermischung verschiedener Wässer kann das Bleilösungsvermögen erhöhen.

Nach Ansicht der Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, Berlin-Dahlem² ist der zum Ausbruch der Leipziger Epidemie führende erhöhte Bleigehalt des Leitungswassers auf eine Steigerung des Kohlensäuregehaltes der weichen Wässer und auf veränderte Mischungsverhältnisse der weichen mit den harten Wässern im Leitungsnetz zurückzuführen, wodurch das Mischwasser aggressiv wurde.

Je reiner das Blei ist, desto weniger wird es angegriffen³.

Nach MAYER⁴ wurden einige Bleirohre folgender Zusammensetzung: 0,52% Cadmium, 0,5% Antimon und 99,25% Blei sowie 0,8% Antimon, 0,3% Zinn, 0,03% Natrium und der Rest Blei auf ihre Bleilöslichkeit geprüft. Die Rohre verhielten sich wie normale Leichtbleirohre. (Antimon wurde nicht gelöst, dagegen stets etwas Cadmium.) Zu einem ähnlichen Resultat kam NAUMANN⁵ mit Hartbleirohren, die einen Zusatz von Antimon bis 1,5% erhalten hatten.

Besonders angegriffen wird das blanke Blei bei Neubauten und das Blei an Lötstellen⁶. Es tritt jedoch später eine Verminderung der Bleiaufnahme infolge Schutzschichtbildung ein.

NACHTIGALL⁷ berichtet über Bleiuntersuchungen nach 9stündigem Stehen in Hamburger Neubauten. Es erfolgte ein Rückgang des Bleigehaltes auf 0,3 mg/Liter Pb im ersten halben Liter der entnommenen Proben nach 6 Monaten, im zweiten halben Liter nach 4 und im siebenten halben Liter nach 3 Monaten.

Wird ein Wasser sachgemäß entsäuert, so ist die Bleiaufnahme nach einiger Zeit praktisch gleich Null⁸. Bleirohre sollten daher nur dort angewendet werden, wo auf Grund genauer Kenntnis der Wasserzusammensetzung eine dauernde Bleiauflösung ausgeschlossen ist, sonst müssen für Blei z. B. Zinn-Bleimantelrohre, bituminierte eiserne Rohre oder bituminierte Leichtmetallrohre genommen werden⁹.

¹ Siehe Fußnote 8, S. 316.

² Vgl. FUCHSS, BRUNS u. HAUPT: Die Bleivergiftungsgefahr durch Leitungswasser. Bearbeitung des Materials der Leipziger Bleivergiftungsfälle 1930. Dresden: Theodor Steinkopff 1938.

³ Vgl. L. W. HAASE: Beiträge zur Frage der Zerstörung von Bleirohren. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1937, 13, 303.

⁴ MAYER, F. X.: Wiener Hochquellenwasser und Bleirohre. In GRASSBERGER: Abhandlungen aus dem Gesamtgebiet der Hygiene, H. 16. Berlin u. Wien: Urban & Schwarzenberg 1934.

⁵ NAUMANN: Vergleichende Versuche über den Angriff von Hartbleirohren durch Leitungswasser. Gas- u. Wasserfach 1936, 79, 214.

⁶ HAUPT: Die Bleiauflösung im Trinkwasser. Gesundh.-Ing. 1939, 62, 163.

⁷ NACHTIGALL: Über die Verwendbarkeit von Blei- und Kupferrohren für Trinkwasserleitungen. Gas- u. Wasserfach 1932, 75, 941.

⁸ Siehe Fußnote 1, S. 305.

⁹ Vgl. auch NAUMANN: Heimstoffe im Wasserleitungsbau. Gas- u. Wasserfach 1936, 79, 674.

Über die Entgiftung von bleihaltigem Wasser durch Aktivkohle, BERKEFELD-Filter, Zellwatte und Magnesit oder Magno berichtet HÖLL¹.

Nach SPITTA² rechnet Blei zu den exquisit chronisch wirkenden Giften, so daß eine akute Bleivergiftung praktisch kaum interessiert. Das Blei wird besonders in der Leber, den Nieren, den Knochen und im zentralen Nervensystem ausgeschieden und kommt allmählich zur Anhäufung (Akkumulierung).

Nach BRUNS³ ist es nicht möglich, einen bestimmten Grenzwert anzugeben, da die giftige Wirkung nicht allein von der Menge, sondern auch von der Widerstandsfähigkeit des menschlichen Organismus dem Gifte gegenüber abhängt. HÖLL⁴ berichtet über Untersuchungen, die einwandfrei gezeigt haben, daß sich bei langdauernder Zufuhr von 0,3 mg/Liter Pb nur wenig übersteigenden Bleimengen Symptome der chronischen Bleivergiftung zeigten.

Die hygienischen Leitsätze des preußischen Landesgesundheitsrates⁵ halten es für praktisch unbedenklich, wenn ein Wasser nach Stehen in der Bleileitung nicht mehr als 0,3 mg/Liter Pb aufgenommen hat.

BRUNS und HAUPT⁶ wollen die Einwirkungszeit auf 14 Stunden festlegen. Ich halte jedoch die Wahl von 12 Stunden für richtiger⁷. In Neubauwohnungen kann man bei dieser Einwirkungszeit einen höheren Bleiwert als 0,3 mg/Liter vorübergehend zulassen, wenn man auf Grund der Wasserbeschaffenheit weiß, daß sich mit der Zeit ein Schutzbelag bildet. Das Wasser muß man aber vor dem Genuß erst einige Zeit ablaufen lassen, damit man kein im Rohr gestandenes Wasser entnimmt.

Eine tägliche Bleizufuhr von über 0,1 mg/Liter Pb ist nach WEYRAUCH⁸ auf die Dauer für den Organismus als bedenklich anzusehen.

21. Kupfer.

Über das Auftreten von Kupfer s. S. 149. Nach HEUBNER⁹ sind sowohl Eisen als auch Kupfer für den Organismus notwendige Elemente. Die bei gemischter Kost dem Körper mit der Nahrung zugeführte Kupfermenge veranschlagt SPITTA¹⁰ auf etwa täglich nur 4—5 mg. Vielleicht genügen diese kleinen Mengen schon normalerweise als Stoffwechselkatalysator und im besonderen für die Hämoglobinbildung.

Während HELFER¹¹ als giftig für Fische eine Konzentration von 0,1 mg Kupfervitriol angibt, hält SCHMIDT-NIELSEN¹² eine Konzentration von 0,1—0,2 mg Kupfer erst für giftig. Dem Zierbecken im Dresdener Krematorium, in dem Wasserrosen und Fische sind, wurden nach meinen Angaben zur Algenbekämpfung 100 g je Kubikmeter NaCl und 0,4 g je Kubikmeter $\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O} = 0,08 \text{ mg/Liter Cu}$ ohne nachteilige Folgen zugesetzt.

Bei Verwendung von kupfernen Rohren zu Trinkwasserleitungen kann bei aggressiven Wässern, namentlich in der ersten Zeit, eine Kupferlösung eintreten. Nach SPITTA¹⁰ besteht ein gewisser natürlicher Schutz gegen die Überkupferung des Körpers durch kupferhaltiges Leitungswasser, weil Kupfer schon in Mengen von etwa 2 mg/Liter (nach SIERP¹³ 1,5 mg/Liter) dem Wasser einen

¹ HÖLL: Die Entgiftung von bleihaltigem Wasser. Arch. Hygiene 1935, **113**, 293. — Deutsch. tierärztl. Wochenschr. 1935, **43**, 339.

² SPITTA: Das Vorkommen von Schwermetallen in Lebensmitteln und seine hygienische Bedeutung. Zentralbl. Hygiene **29**, H. 10, 690.

³ BRUNS u. TÄNZLER: Über die hygienische Bedeutung des Vorkommens von Blei im Trinkwasser und die kolorimetrische Bestimmung des Bleies. Gesundh.-Ing. 1936, **59**, 485.

⁴ HÖLL: Über die Trinkwasserversorgung der Insel Helgoland usw. Arch. Hygiene 1935, **113**, 283.

⁵ Siehe Fußnote 9, S. 304. ⁶ Siehe Fußnote 2, S. 317.

⁷ Vgl. OHLMÜLLER-SPITTA: Untersuchung und Beurteilung des Wassers und Abwassers, S. 469. Berlin: Julius Springer 1931.

⁸ WEYRAUCH u. MÜLLER: Über das Blei im Trinkwasser. Zeitschr. Hyg., Infekt.-Krankh. 1935, **117**, 196. — BENNSLER: Wat and Wat. Engen. 1939, **41**, 53.

⁹ HEUBNER, W.: Med. Klinik 1933, 691. ¹⁰ SPITTA: Reichsgesundh.blatt 1932, 862.

¹¹ HELFER: Giftwirkung auf Fische, ihre Ermittlung durch Versuche und die Bewertung der Ergebnisse. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1936, **12**, 32.

¹² Siehe Fußnote 4, S. 316.

¹³ SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 47 u. 147. 1939.

unangenehmen Geschmack und bisweilen auch ein schlechtes Aussehen verleiht, so daß es von empfindlichen Personen als Getränk abgelehnt wird.

Nach den Feststellungen in den Niederlanden¹ darf die Kupfermenge im Wasser einer Leitung, die wenigstens 3 Monate im Gebrauch gewesen ist, nicht mehr betragen als 3 mg/Liter Cu für Wasser, das 16 Stunden in der Leitung gestanden hat und 2 mg/Liter Cu für Wasser, das nach einmaligem Erneuern des Inhaltes der Leitung entnommen wird. Der Gebrauch von unverzinnnten kupfernen Rohren ist nicht erlaubt, wenn der aus dem Gehalt an freier Kohlensäure und Bicarbonatkohlensäure berechnete p_H -Wert 6,9 oder niedriger ist, oder wenn das Verhältnis von Bicarbonatkohlensäure zu freier Kohlensäure in mg/Liter kleiner oder gleich 3,3 ist, während indessen der Gehalt an gelöster Kohlensäure höher als 3 mg/Liter ist.

Auch bei Wässern mit einem Nitratgehalt von über 50 mg/Liter und einem hohen Sauerstoffgehalt bei p_H -Werten von 7—7,1 empfiehlt es sich, bei Verwendung von nicht verzinnnten Kupferrohren Vorsicht walten zu lassen, wenn die Zusammensetzung des Wassers keine Schutzschichtbildung² erwarten läßt.

Nach HAASE³ soll sich bei härteren sauerstoffhaltigen Wässern das Zinn mit einer Schutzschicht bedecken, die den Lochfraß an den stets vorhandenen Poren des Zinns begünstigt. Bei Warmwasser tritt diese Erscheinung noch stärker hervor. HAASE⁴ empfiehlt daher verzinnntes Kupfer bei kalten, weichen und stark angreifenden Wässern mit niedrigerem Sauerstoffgehalt, die Zinn nicht unter Deckschichten verändern. Auch bei Warmwasser empfiehlt er verzinnntes Kupfer nur bei geringer Härte. Über die Anforderungen an Rohre aus Kupferlegierungen berichtet unter anderen CRAMPTON⁵.

Im übrigen sei auch auf die zusammenfassende Arbeit von HAASE und ULSAMER⁶ verwiesen.

22. Silber.

Wie bereits auf S. 151 angegeben, wird das Silber neben Chlor in der Wasserreinigungstechnik zur Entkeimung angewendet. Bereits während des Weltkrieges wurde von der keimtötenden Eigenschaft des Silbers praktische Anwendung gezogen⁷.

1928 verschaffte KRAUSE durch sein Katadynverfahren⁸ (vgl. seine Monographie⁹) der Verwendung von Silber neuen Eingang.

Über die Silberwirkung besteht eine sehr reichhaltige Literatur. Eine Zusammenfassung über das Katadynverfahren gibt BEGER¹⁰. Die Keimabtötung beruht nach DÖRR¹¹ auf der Wirkung der Silberionen. Unter anderen hat OLSZEWSKI¹² festgestellt, daß trübe

¹ Siehe Fußnote 8, S. 311.

² Vgl. L. W. HAASE: Beiträge zur Frage der Bildung schützender Schichten auf Kupfer. Zeitschr. Metallkunde 1934, **26**, 185. — FROBOESE: Beiträge zur Wasserlöslichkeit des Kupfers im Hinblick auf die Verwendung im Wasserleitungsbau. Gas- u. Wasserfach 1934, **77**, 225.

³ HAASE, L. W.: Zur Frage der Korrosion von Kupfer. Metallwirtschaft 1935, **14**, 32.

⁴ HAASE, L. W.: Soll man Kupfer verzinnen oder nicht? Gesundh.-Ing. 1933, **56**, 593.

⁵ CRAMPTON: Neue Anforderungen an Rohre aus Kupferlegierungen. Besprochen in Korrosion u. Metallschutz 1934, **10**, 292.

⁶ HAASE, L. W. u. ULSAMER: Das Kupfer im Wasserleitungsbau in physikalischen, chemischen und gesundheitlichen Beziehungen. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1933 (zu beziehen durch die Geschäftsstelle des Vereins, Berlin-Dahlem, Corrensplatz 1), **8**. Beiheft.

⁷ Vgl. SAXL: Silber zur Reinigung von Trinkwasser. Über die Verwendung der keimtötenden Fernwirkung des Silbers für die Trinkwassersterilisation. Wien. klin. Wochenschr. 1917, **30**, 965.

⁸ K a t a d y n: Zusammenziehung der Worte katalytisch und olygodynamisch. — KRAUSE: Olygodynamische Wassersterilisierung durch Katadynsilber. Gesundh.-Ing. 1929, **52**, 500.

⁹ KRAUSE, GEORG: Neue Wege zur Wassersterilisation (Katadyn). München: J. F. Bergmann 1928.

¹⁰ BEGER, HANS: Über die olygodynamische Metallwirkung und ihre praktische Anwendung in dem sog. Katadynverfahren. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1934, **10**, 182 u. 339.

¹¹ DÖRR: Biochem. Ztg. 1920, **106**, 110; **107**, 207.

¹² OLSZEWSKI: Die Desinfektion von Wasser mit Silbersalzen sowie mit Katadynsilber. Vom Wasser 1929, **3**, 91.

Stoffe die Wirksamkeit des Silbers hindern. Eine Hemmung der Wirkung kann aber auch durch gewisse Elektrolyte nach LEITNER erfolgen¹.

Algen werden weniger durch Silber angegriffen. Nach LOCK² reichen Silbermengen, die entkeimend wirkten, zu einer Vertilgung der Algen nicht aus. Nach einem englischen Bericht³ ist nach der Katadynbehandlung des Wassers eines Sommerbades das Auftreten mancher Algen nicht unterdrückt worden. Über die verschiedenen Silberungsverfahren berichtet unter anderen SIERP⁴.

Nach SPITTA⁵ kann das zur Entkeimung dem Wasser zugesetzte Silber vom toxykologischen wie vom hygienischen Standpunkte aus nicht interessieren, da selbst die dauernde Zuleitung so kleiner, praktisch zur Entkeimung benötigter Silbermengen⁶ nicht zu einer Argyrie führen.

Auch nach GÄRTNER⁷ ist eine Argyrie, d. h. die Ablagerung von Silber in der Haut, durch dauernden Genuß silberhaltigen Wassers nicht zu befürchten.

23. Menschliche und tierische Ausscheidungen.

Das bei der Eiweißfäulnis im Darm aus dem Tryptophan entstehende Skatol (β -Methylindol) und Indol sowie das aus Tyrosin entstehende Kresol und Phenol wird, nachdem es zum Teil in der Leber durch Schwefelsäure unschädlich gemacht wurde, ausgeschieden⁸.

MAHLA⁹ benutzt daher die GRIESSsche Reaktion zum Nachweis von Harn im Schwimmbeckenwasser. Auch sonst kann die Reaktion zur Unterstützung anderer Befunde mit hinzugezogen werden.

Es ist aber zu bedenken, daß Phenole auch auf andere Weise in Abwässer, Vorflutwässer usw. gelangen können (vgl. S. 154). Eindeutiger ist die Umwandlung des Indicans zum Indigofarbstoff (vgl. S. 153). Man benötigt jedoch zu dem etwas umständlichen Verfahren eine größere Wassermenge (etwa 3 Liter).

24. Phenole.

Die Ursachen eines Phenolgehaltes im Trink- und Brauchwasser sind auf S. 157 erwähnt. SIERP¹⁰ gibt Näheres über eine Geschmacksverschlechterung durch Chlorung eines nur Spuren Phenol enthaltenden Wassers an. Auch die Verhinderung des Phenolgeschmackes durch Zusatz von Ammoniak (Chloraminbildung) ist von SIERP¹¹ behandelt worden. Diese Präammonisation ist auch bereits bei der Beurteilung des Ammoniakgehaltes (vgl. S. 301) berücksichtigt worden.

Um die schon in Betracht kommenden äußerst geringen Phenolmengen zu veranschaulichen, sei nur ein Vorfall nach Literaturangabe¹² erwähnt:

Die Ruhr nimmt mit Abwässern auch gewisse Mengen Phenole auf, die namentlich in den Wintermonaten, wenn die biologischen Selbstreinigungsvorgänge verzögert sind, nicht immer restlos abgebaut werden, so daß trotz der Uferfiltration noch Phenolspuren in die Sammelbrunnen gelangen. Sie reichen aus, um nach Chlorung des Wassers einen jodoformähnlichen Geschmack zu erzeugen. Die Chlorphenolbildung trat besonders im Dezember 1928 auf.

In 100 ccm Destillat, entsprechend 5 Liter Wasser, wurden durch colorimetrischen Vergleich 0,04 mg Phenol nachgewiesen. Das Wasser enthielt

¹ LEITNER: Biochem. Ztg. 1930, 221, 42.

² LOCK: 7 Jahre Wasserwirtschaft im Stadion zu Frankfurt a. M. Das Bad 1935, 30, 12.

³ Vgl. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1936, 12, 199.

⁴ SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 198. 1939.

⁵ Siehe Fußnote 2, S. 318. ⁶ Meist 25—100 mg/cbm.

⁷ GÄRTNER: Die Typhusbekämpfung in ihrer Beziehung zur Wasserversorgung. Gas- u. Wasserfach 1933, 76, 589.

⁸ Siehe Fußnote 7, S. 292. ⁹ Siehe Fußnote 11, S. 302.

¹⁰ SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 73. 1939.

¹¹ SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 197. 1939.

¹² Über die Bestimmung geringster Phenolmengen im Wasser. Gas- u. Wasserfach 1929, 72, 375.

demnach 0,008 mg/Liter Phenol. Die Verdünnung 1:125000000 genügte somit schon zu der unangenehmen Geruchs- und Geschmacksbeeinflussung.

Über den Einfluß von Phenolen auf Fische und die Geschmacksbeeinflussung des Fischfleisches siehe SIERP¹.

25. Kampfstoffe.

Über Luftschutz und Wasserversorgung berichten unter anderen BONHAM-CARTER und BIRD² sowie über Versuche der Einwirkung von Lost auf den Wasserwerksbetrieb STAMPE, GROSSKOPF, HARMS und WEILAND³.

Über die Erkennung, den Verlauf und die Behandlung der durch chemische Kampfstoffe verursachten Schädigungen lebender Organismen (Kampfstoffkrankungen) teilt unter anderen GILLERT⁴ Näheres mit.

C. Beurteilung des Trink- und Brauchwassers auf Grund der biologischen Untersuchung⁶.

(Von Wo. OLSZEWSKI-Dresden.)

I. Auswirkungen von Verunreinigungen in biologischer Hinsicht.

Die Entwicklung der Hydrobiologie ist sehr alt. HELFER⁵ schildert ihren Beginn im Altertum mit Aristoteles und die weitere Durchbildung bis in die Jetztzeit.

Da Organismen verschiedene Lebensbedingungen haben, suchte man Leitorganismen für die Beurteilung heranzuziehen. Die biologische Wasseranalyse hat in dem Saprobiensystem von KOLKWITZ und MARSSON ihre grundlegende Zusammenfassung gefunden. Über die Beurteilung der Ergebnisse unter Verwendung dieses Saprobiensystems macht KOLKWITZ⁶ nähere Angaben, S. 268.

HELFER⁵ 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 hat sich zum Teil verändert. Sie mahnt zur Vorsicht bei der Gesamtbeurteilung eines für die Gewinnung von Trink- und Brauchwasser in Betracht kommenden Gewässers. (Siehe ferner S. 341.)

HELFER⁷ beurteilt die Gewässer besonders nach ihrer makroskopischen Flora und Fauna. Er hat einige farbige Wandtafeln zur biologischen Gewässerbeurteilung entworfen⁸.

Über die Untersuchung des Teichplanktons und dessen unterschiedlicher Zusammensetzung in den einzelnen Monaten berichtet eingehend BETHGE⁹.

¹ SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 612, 613. 1939.

² BONHAM-CARTER, I. M. u. A. J. G. BIRD: Air raid precautions and water supply. (Luftschutz und Wasserversorgung.) Surveyor 1938, Nr. 2443, 571, 572. Ref. Gas- u. Wasserfach 1939, 82, 227.

³ STAMPE, GROSSKOPF, HARMS u. WEILAND: Versuche über die Einwirkung von Lost auf den Betrieb eines Wasserwerkes. Gasschutz u. Luftschutz 1938, 8, 195—203. Ref. Gas- u. Wasserfach 1939, 82, 128.

⁴ GILLERT: Die Kampfstoffkrankungen (Kampfstoffverletzungen). Berlin: Urban & Schwarzenberg 1939.

⁵ HELFER: Die biologische Gewässeruntersuchung, ihre Entwicklung, Ausübung und Bedeutung. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1938, 14, 177.

⁶ Näheres siehe KOLKWITZ: Dieses Handbuch, Kapitel: Biologie des Trinkwassers, S. 247—270, sowie Pflanzenphysiologie. Jena: Gustav Fischer 1935.

⁷ HELFER: Die Beurteilung des Verunreinigungsgrades von Gewässern nach ihrem makroskopischen Pflanzenbestand. Naturforscher 1933, 9, 361, mit 4 Tafeln.

⁸ HELFER: Farbige Wandtafeln zur biologischen Gewässeruntersuchung und -beurteilung. Berlin: Weidmann 1937.

⁹ BETHGE: Untersuchungen über das Teichplankton. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1938, 14, 203; 1939, 15, 85.

KOLKWITZ¹ hat für die Beurteilung von Boden, Schlamm und Wasser ein neues Verfahren herausgebracht, durch das er die in Proben befindlichen Keime der verschiedensten Organismengruppen zu einer mehr oder weniger günstigen Entwicklung zu bringen versucht. Er nennt dies Verfahren Aktiv-Belebungsverfahren (A.B.-Verfahren). Man kann daraus dann Schlüsse auf die Boden-, Schlamm- und Gewässertypen und beim Boden auch auf die Produktionskraft ziehen. Siehe S. 270.

Als Versuchsbehälter dient ein 300-ccm-ERLENMEYER-Kolben, in den die Probe eingefüllt wird. Als Objektträger wird ein Glasstreifen eingesetzt, der jederzeit zur mikroskopischen Untersuchung des Belages herausgenommen werden kann. Der Glasstreifen wird dem Licht einer Osram-Sofittenlampe zugekehrt. Die Belüftung der Probe geschieht unter Beigabe von Kohlensäure durch einen ständig zugeführten Luftstrom.

KOLKWITZ¹ gibt unter anderem an, daß bei Platzregen leicht Algen in tiefere Bodenschichten und ins Grundwasser eingeschwemmt werden können. Sie lassen sich dann leicht durch das A.B.-Verfahren nachweisen und können zusammen mit der bakteriologischen Untersuchung zur Beurteilung des Wassers und der Bodenbeschaffenheit mit herangezogen werden.

Nach ROY² soll die Hauptaufmerksamkeit, die bislang dem Plankton, dem Uferbesatz und dem Grund galt, auch dem Detritus und seiner Fauna gewidmet werden, auf der nach ROY ein großer Teil der Selbstreinigungskraft beruht.

ROY² hängt an Drahtösen befestigte Reagensgläser 7 Tage lang im Strom auf, mißt den angesammelten Detritus und zählt die Organismen. Man erkennt aus erhöhter Individuenzahl ein verunreinigtes Gebiet. Die Gesamtzahl ist von der Detritusmenge und der Abwasser-Verdünnung abhängig, die zu ganz verschiedenen Zusammensetzungen des Detritus führt.

Es kommt nicht selten vor, daß man ein Wasser sehr reich an Organismen, aber verhältnismäßig arm an Bakterien findet. Bei Untersuchungen des Schlammes (vgl. S. 173) erkennt man infolge Fehlens der Tiervegetation häufig den Einfluß schädlicher Fabrikabwässer. Durch das Eindringen von Salzsolen kann sich unter anderem die ganze Flora verändern³. Auf Grund des Pflanzenbestandes kann man auch Rückschlüsse auf die Beschaffenheit eines Erdbodens ziehen, und Hinweise auf seine Verunreinigung durch Abwässer erhalten⁴.

Die Beurteilung von schädigenden Einflüssen auf Fische sind in den Kapiteln B und F berücksichtigt. Es sei hier besonders auf die Arbeit von HELFER⁵ verwiesen.

Über Verkräutung und Verpilzung der Gewässer und die dadurch eintretende sekundäre Verunreinigung s. S. 170 und 341.

II. Biologische Vorgänge und Störungen in wassertechnischen Betrieben.

Die biologischen Vorgänge spielen in vielen Wasserbehandlungsverfahren des Trink- und Brauchwassers sowie des Abwassers eine bedeutende Rolle.

Näheres ist bei den einzelnen in Betracht kommenden Ausführungen von SIERP (vgl. S. 173, 291) und KOLKWITZ (vgl. S. 250) zu ersehen.

Durch Organismen können in wassertechnischen Betrieben⁶, z. B. in Filteranlagen, Behältern, Seen, Schwimmbecken (S. 248—264) Störungen hervor-

¹ KOLKWITZ: Beurteilung von Boden, Schlamm und Wasser. I. Nach dem Aktiv-Belebungsverfahren. Ber. deutsch. bot. Ges. 1938, 56, H. 6. — II. Aktivbelebung und elektrolytisches Leitvermögen. Ber. deutsch. bot. Ges. 1939, 57, 21.

² ROY: Untersuchungen der Detritusfauna im Abwassergebiet bei Hamburg. Arch. Hydrobiol. 1937, 32, 115.

³ Vgl. KOLKWITZ u. TIEGS: Kleiner Atlas der Salzpflanzen. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1927, 4. Beiheft. — BUDE: Algenflora westfälischer Salinen und Salzgewässer. Arch. Hydrobiol. 1932, 33, 462, mit 6 Tafeln.

⁴ Vgl. unter anderen PETERSEN: Die Taxation von Wiesenländereien auf Grund des Pflanzenbestandes. Berlin: Kühn 1928. ⁵ HELFER: Siehe Fußnote 6, S. 295.

⁶ S. auch unter anderen BÖTTCHER: Gas- und Wasserfach 1935, 78, 165. — MINDER: Wasser und Abwasser 1936, 34, 223. — SCHELLENBERG: Gesundheitsing. 1936, 59, 180. — WILHELMI: Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- und Lufthygiene 1936, 12, 178.

gerufen werden. Unter anderem hat KOLKWITZ auf 2 Tafeln¹ die Organismen zusammengestellt, die beim massenhaften Auftreten in Wasserwerken die Veranlassung von sehr unliebsamen Wirkungen sein können. Siehe S. 254 und 258.

Über Algenwachstum in Filteranlagen besteht eine reichhaltige Literatur. Es sei hier nur auf die Arbeiten von KEIM und DUNBAR² sowie auf die Ausführungen von SIERP³ verwiesen. Siehe auch S. 255.

Nach KOLKWITZ⁴ 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 eventuell violetten Gläsern [durch die Lichtstrahlen der Wellenlängen 0,6867 μ (FRAUNHOFERSche Linie B) bis 0,646 μ (Linie C) ausgeschieden werden sollen]. Nach Versuchen von KOLKWITZ⁵ wird das äußerste Rot durchgelassen von Gentionaviolett, Indigoblau, Lackmus, Methylenblau und Methylgrün, nicht aber von Berlinerblau und Kupfersulfat.

Über Algen in Tausteen und Talsperren berichten in neueren Arbeiten unter anderen SOPP⁶, COX⁷, MEYER⁸ und HOLTJE⁹ sowie SIERP¹⁰ (vgl. S. 257).

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 der Algen in den Bädern erstreckt sich nach KEGEL¹¹ 1. auf die Abtrennung der Algen durch Filtration, 2. auf die Anwendung von Algengiften und 3. auf die Unterbindung der Assimilation.

D. Beurteilung des Trink- und Brauchwassers auf Grund der bakteriologischen Untersuchung.

(Von O. SPITTA-Hildesheim.)

(Vgl. den Abschnitt: Bakteriologische Untersuchung des Trinkwassers, S. 201.)

Bestimmungsgemäß hat sich die bakteriologische Tätigkeit des Lebensmittelchemikers auf die Feststellung der Keimzahl des Wassers und des „Colititers“ zu beschränken. Die Beurteilung eines Wassers in hygienischer Beziehung auf Grund dieser beiden Werte gehört zu den schwierigsten Aufgaben der Wasseruntersuchung. Sie ist im allgemeinen dem Medizinalbeamten zu überlassen, indessen ist es notwendig, daß auch der Lebensmittelchemiker die Klippen kennt, die hier zu überwinden sind.

¹ KOLKWITZ: Zur Biologie der Wasserwerke. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1931, 7, 25.

² KEIM: Über Algen in Filteranlagen und ihren Einfluß auf die Sauerstoffbilanz. Techn. Gemeindebl. 1928, 30, 333. DUNBAR: Algal troubles and filter difficulties. (Algenwachstum und Filterstörungen.) Surveyor 1938, Nr. 2413, 577. Ref. Wasser u. Abwasser 1938, 36, 208.

³ SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 97 u. 101. 1939.

⁴ KOLKWITZ: Biologische Bedeutung farbiger Gläser. Gas- u. Wasserfach 1927, 70, 1118.

⁵ Vgl. KOLKWITZ: Pflanzenphysiologie, S. 13. Jena: Gustav Fischer 1935.

⁶ SOPP, C. W.: Plankton control in Morris reservoir. (Planktonbekämpfung im Morris-Staubecken.) Journ. Amer. Water Works Assoc. 1936, 4, 447—457. Ref. Wasser u. Abwasser 1936, 34, 258.

⁷ COX, R. CH.: A review of recent progress in the elimination of tastes and odors from water supplies. (Überblick über den Fortschritt in der Beseitigung von Geschmack und Geruch des Trinkwassers.) Journ. Amer. Water Works Assoc. 1936, 12, 1855—1867. Ref. Wasser u. Abwasser 1937, 35, 79.

⁸ MEYER, AUG.: Trinkwasser aus Talsperren. München: R. Oldenbourg 1937.

⁹ HOLTJE, R. H.: Some trouble-makers in reservoirs. (Einige Strörfriede in Staubecken.) Journ. Amer. Water Works Assoc. 1939, 15, 550—557. Ref. Wasser u. Abwasser 1939, 37, 188.

¹⁰ SIERP: Dieses Handbuch VIII/1, S. 72. 1939.

¹¹ KEGEL: Die Bekämpfung der Algen in den Schwimmbädern. Chem.-Ztg. 1939, 63, 245 u. 268.

I. Beurteilung der mit Hilfe von Gelatinekulturplatten erhaltenen Keimzahlen.

Hinsichtlich der Beurteilung der Keimzahl ist daran zu erinnern, daß die im Wasser vorkommenden Bakterien weitaus in ihrer Mehrzahl den sog. ubiquitären Formen angehören, d. h. allgegenwärtig sind, während die Ubiquität der Colibakterien, lange Zeit umstritten, heute wohl von den meisten Wasserhygienikern nicht mehr anerkannt wird, wenigstens wenn es sich um typische Fäkalcolikeime aus dem Darm des Menschen und der warmblütigen Tiere handelt. Das Allenthalbensein der Wasserkeime ist aber doch nicht ohne Ausnahme. Genügend dicke Schichten homogenen feinkörnigen Bodens vermögen unter Umständen die Bakterien abzusieben und so weit zurückzuhalten, daß das in den Poren des Bodens stehende tiefe Grundwasser frei von ihnen ist, ebenso vermögen manche künstliche Filter den gleichen Effekt hervorzurufen, und schließlich können wir durch Zugabe von Desinfektionsmitteln zum Wasser die Bakterien mehr oder minder vollständig vernichten und dadurch entfernen. Worauf es bei der bakteriologischen Wasseruntersuchung ankommt, ist also, bei der Entnahme der Wasserproben (S. 222) und bei ihrer Verarbeitung alle akzessorischen, also nebensächlichen fremden Keime von vornherein auszuschalten. Wie das geschieht, ist auf den Seiten 203—227 und 242 sowie zum Teil bereits in Bd. II/1 dieses Handbuches auseinandergesetzt worden. Die Beurteilung hat daher im wesentlichen nach der Richtung zu gehen, woher die in der betreffenden Wasserprobe gefundenen Mikroorganismen stammen, und da diese Mikroorganismen selbst in der Regel in ihrem Aussehen bzw. im Aussehen der von ihnen gebildeten Kolonien uncharakteristisch sind, so bleibt nichts anderes übrig, als aus der Menge, in der die Mikroorganismen auftreten, die Schlußfolgerung auf ihre hygienische Bedeutung zu ziehen. Die Indicatorrolle, die Mikroorganismen bei der bakteriologischen Wasseranalyse spielen, ist eine dreifache: Erstens können sie ein Maßstab für die Verunreinigungsgröße, d. h. für die im Wasser vorhandene zersetzliche organische Substanz sein (z. B. bei der hygienischen Beurteilung von Oberflächenwässern), zweitens vermag man mit ihrer Hilfe die Dichtigkeit eines natürlichen oder künstlichen Filters zu prüfen (diese Aufgabe ist die eigentliche bei der bakteriologischen Trinkwasseruntersuchung), und drittens läßt sich durch sie die Wirkung von Entkeimungsmitteln feststellen, eine Aufgabe, der wir heute in der Zeit der weit verbreiteten Wasserdesinfektion häufig gegenüberstehen.

Da, wie gesagt, beim Gelatineplattenverfahren an Stelle der Feststellung der Bakterienart, die Bakterienzahl zu treten hat, so läuft alles darauf hinaus, aus der Größe dieser Zahl Schlüsse auf die hygienische Beschaffenheit des Wassers zu ziehen. Daß hierbei sehr viel Fehlerurteile unterlaufen, liegt auf der Hand. Nirgends ist eine kritische Einstellung notwendiger als hier.

Zunächst muß betont werden, daß, abgesehen von den regelmäßigen fortlaufenden Kontrolluntersuchungen von Wasserwerken usw., wo Vergleiche mit den vorausgegangenen Ermittlungen schon ein Urteil erlauben, bei Einzeluntersuchungen von Brunnen usw. es nicht ausreicht, nur eine Kulturplatte anzulegen. Wenn gewöhnlich deren mehrere aus der gleichen Wasserprobe mit verschiedenen Impfquanten gefertigt werden, so ist dabei der Gedanke leitend, es könnte das Zählergebnis vielleicht durch zu dichte Besäung der Platten (bei hohem Keimgehalt) gestört werden. Man will sich dann die Platte mit der besten Verteilung der Kolonien aussuchen. Darüber wird aber oft ganz vergessen, daß es mindestens ebenso wichtig wäre, von dem zu untersuchenden Wasser in kurzen Abständen mehrere Proben zu entnehmen und zu untersuchen. Man wird dann gelegentlich die Überraschung erleben, daß diese verschiedenen Proben auch einen verschiedenen Keimgehalt haben. Man entnehme in solchen Fällen nicht zwei, sondern drei Proben, da im ersten Falle bei einer auftretenden Divergenz die Entscheidung unmöglich ist, welche der beiden Proben man als die maßgebliche betrachten soll.

Grundsätzlich sollte man überall da, wo die Ortsbesichtigung schon die Unzulänglichkeit der Wassergewinnungsanlage ergeben hat, davon absehen, auf das Ergebnis der Keimzählung besonderes Gewicht zu legen. Sie kann dann — wenn sie überhaupt ausgeführt wird — höchstens zur Stütze des Urteils, das schon die Ortsbesichtigung ergeben hat, dienen. Fällt die bakteriologische Untersuchung in einem solchen Falle wider Erwarten günstig aus, so darf sie für das Urteil nicht maßgebend sein, vielmehr gebührt dem Ergebnis der Ortsbesichtigung stets der Vorrang für die Beurteilung.

Nun zur Höhe der Keimzahl (vgl. S. 229).

Es ist bekannt, daß man im Jahre 1892, als die Cholera in Deutschland einbrach und die Hamburger Epidemie unzweifelhaft auf den Genuß verseuchten Elbwassers zurückzuführen war, sofort daranging, Filterwerke zu bauen und sie bakteriologisch zu kontrollieren. In den „Grundsätzen für die Reinigung von Oberflächenwasser durch Sandfiltration“ (Fassung vom 13. Januar 1899)¹, die bereits in dem Abschnitt Bakteriologische Untersuchung des Trinkwassers erwähnt worden sind, heißt es in § 1 unter a): „Die Wirkung der Filter ist als eine befriedigende anzusehen, wenn der Keimgehalt des Filtrates jene Grenze nicht überschreitet, welche erfahrungsgemäß durch eine gute Sandfiltration für das betreffende Wasserwerk erreichbar ist. Ein befriedigendes Filtrat soll beim Verlassen des Filters in der Regel nicht mehr als ungefähr 100 Keime in 1 ccm enthalten.“ Da es unmöglich war, wissenschaftlich genau anzugeben, von welchem Keimgehalt an ein Wasser anfängt, gesundheitsbedenklich zu werden, hat man sich mit dieser auf der Erfahrung aufgebauten Formel geholfen. Dadurch, daß von manchen Untersuchern diese Grenzzahl „100“ kritiklos auch für die Beurteilung anderer Wassergewinnungsanlagen benutzt wurde, sind viele Irrtümer und Mißverständnisse entstanden.

Die zentralen Sandfilteranlagen sind dazu bestimmt, ganz regelmäßig ohne wesentliche Druckschwankungen zu arbeiten. Diesem kontinuierlichen Arbeiten gegenüber stehen die zahlreichen Wasserspender, die intermittierend in Gang gesetzt werden. Schon hierin liegt ein großer Unterschied, denn bei solchen Wassergewinnungsanlagen kann man nicht mit einer gleichmäßigen bakteriologischen Beschaffenheit des Wassers rechnen, selbst dann nicht immer, wenn, wie die Vorschrift es verlangt, man vor der Probeentnahme das Wasser längere Zeit abgepumpt oder (bei Leitungen) hat ablaufen lassen. Man bekommt auch dann noch bisweilen in die Probe nicht das Wasser hinein, das im Boden stand, sondern die bakterienreichen Ausschwemmungen aus Pumpe bzw. Leitung. Das Wasser aus Kesselbrunnen bakteriologisch zu untersuchen, hat überhaupt meist keinen Zweck, weil hier die dem Wasser eigentlich nicht zugehörigen Keime eine zu große Rolle spielen und das Bild trüben.

Beim Auftreten ungewöhnlicher Keimzahlen muß man an eine ganze Reihe von Möglichkeiten denken, die hieran schuld sein können. Bei den regelmäßigen Kontrollen von Wasserwerken und Brunnen wird der Untersucher schon aus den langsamen oder plötzlichen Änderungen des Keimgehaltes erkennen können, ob an einer schwachen Stelle der Anlage schützend eingegriffen werden muß. Bedauerlich ist nur, daß die Gelatineplattenmethode so langsam arbeitet, daß man mit diesen Maßnahmen dann oft zu spät kommt. Deshalb geben manche den Agarkulturplatten den Vorzug, die, bei 37° aufbewahrt, schnellere Ergebnisse liefern. Man darf nur nicht vergessen, daß dann von der für die Gelatineplatten aufgestellten Grenzzahl nicht mehr die Rede sein kann und daß eine solche Untersuchung in das amtliche Schema nicht mehr hineinpaßt. Bei Kombination der Agarplatten mit der Abdampfmethode läßt sich die Wartezeit zwischen Anlage der Platten und dem Ergebnis sogar auf 6 Stunden reduzieren, wenn man die Auszählung der Kolonien mikroskopisch vornimmt². Daß sich die Resultate nicht mit denen vergleichen lassen, die man mittels der Gelatineplattenmethode erhält, liegt vornehmlich daran, daß keine feste Relation zwischen der Anzahl

¹ Veröffentl. kaiserl. Gesundh. amtes 1899, 107.

² SCHMIDT-LANGE: Bakteriologische Schnelluntersuchung von Wasserproben. Gesundh.-Ing. 1933, 486.

der bei Bruttemperatur auf Nähragar wachsenden Keime und der bei Zimmer-temperatur sich auf der Gelatineplatte entwickelnden Kolonien besteht.

Überall dort, wo sich Wasser in gleichmäßigem Strome durch ein natürliches Bodenfilter oder ein künstliches Filter bewegt, kann die Keimzählung Nützliches leisten und man kann aus ihren Ergebnissen Schlüsse über den Filtereffekt ziehen. Bei ruhendem Wasser ist dagegen mit der Keimzählung meist weniger anzufangen. Das gilt z. B. bei der Untersuchung vom Wasser in Bädern usw.¹. Der Grad der Reinheit solcher Wässer läßt sich besser mit Hilfe des Colinachweises feststellen. Siehe S. 347.

Auch an sonstige andere Ursachen der Beeinflussung des Keimgehaltes des Wassers hat man sich zu erinnern. Im Kapitel „Biologie der Bakterien“, des Abschnitts „Bakteriologie des Trinkwassers“ ist ja bereits eingehend auf solche Einflüsse aufmerksam gemacht worden (vgl. S. 207).

Hier sei noch einmal auf den Einfluß meteorologischer Einwirkungen verwiesen, bestehend in starken Regenfällen, langen Trockenperioden usw. Daß sich diese besonders bei Quellwässern bemerkbar machen, ist schon erwähnt worden. So konnte GROSSMANN² beispielsweise an 54 Quellwasserversorgungen, die einer fortlaufenden bakteriologischen Kontrolle unterstellt waren, solche Einflüsse am Keimgehalt und auch am Auftreten des *B. coli* im Wasser studieren. Ferner kann sich gelegentlich die Sauerstoffverarmung des Wassers auf seinen Keimgehalt auswirken³, oder die Temperatur⁴. Daß außer der Art der Probeentnahme auch die Zeit zwischen Entnahme und Verarbeitung der Probe mit oder ohne Eiskühlung von Einfluß sein kann, liegt auf der Hand. Die bakteriologische Untersuchung von Wasserproben soll an Ort und Stelle vorgenommen oder eingeleitet werden. Eine Untersuchung eingesandter Proben sollte grundsätzlich nicht erfolgen. Auch wenn sie in Eis verpackt verschickt werden, ist das Ergebnis trügerisch⁵. Nur wenige Autoren sind anderer Meinung⁶. Handelt es sich — ein seltener Fall bei der Trinkwasseruntersuchung, ein öfter beobachteter bei Flußwasseruntersuchungen — um sehr bakterienreiche Wässer, die zur Verarbeitung erst mit sterilem Wasser verdünnt werden müssen, so wirkt sich auch diese Verdünnung als ein störender Faktor aus⁷.

Ganz allgemein ist zu fordern, daß sich der Untersucher, bevor er an die Arbeit geht, genau darüber im klaren ist, welchen Zweck seine Untersuchung haben soll. Ein planloses Darauflosarbeiten ist sinnlos. Hier wird noch mancher Fehler begangen⁸.

Ein „Grenzwert“ des Keimgehaltes ist, wie gesagt, für die Filtrate lang-samer Sandfilter behördlich festgelegt. Für andere Fälle Grenzwerte anzugeben, ist eine mißliche Aufgabe. Da Anhaltspunkte aber wohl gegeben werden müssen, möchte ich dazu folgendes sagen: Tiefstehendes, nach oben gut abgedecktes Grundwasser in homogenem feinkörnigem Boden ist praktisch keimfrei. Unter der Voraussetzung einer richtigen Probeentnahme und sorgfältigen

¹ HOFFMANN, S.: Zur Beurteilung der bakteriologischen Beschaffenheit von Badewässern künstlich erstellter Freibäder. Arch. Hygiene 1937, 118, 180. — KRUSE, W.: Die Schäden der Chlorung des Wassers und ihre Vermeidung durch Versilberung (Cumanisierung). Arch. Hygiene 1939, 122, 177.

² GROSSMANN, H.: Über die Abhängigkeit des Keim-Coligehaltes in Trinkwasserproben von der örtlichen Niederschlagsmenge. Zeitschr. Gesundh.technik 1935, 27, 113.

³ LEHMANN, H. u. C. REICHEL: Über das Absterben von Bakterien in unter Luftabschluß befindlichem Wasser usw. Gas- u. Wasserfach 1933, 41.

⁴ VIEHL, K.: Der Einfluß der Temperatur auf die Selbstreinigung des Wassers unter besonderer Berücksichtigung der bakteriologischen Verhältnisse. Zeitschr. Hyg., Infekt.-Krankh. 1939, 122, 81.

⁵ ELLISON, HACKLER u. BRUCE: Journ. Amer. Water Works Assoc. 1932, 895. — CALDWELL, L. u. W. PARR: Amer. Journ. publ. Health 1933, 23, 467.

⁶ Vgl. OHLMÜLLER-SPITTA: Handbuch der Wasseruntersuchung, 5. Aufl., S. 240—241.

⁷ MUNTSCHE: Ein Beitrag zur kulturellen Keimzählmethode. Zentralbl. Bakter. I 1939, 144, 438. — BUTTERFIELD, C. T.: The selection of a dilution water for bacteriological examinations. Journ. of Bacter. 1932, 23, 355. — WOHLFEIL, T.: Zur Kritik einiger Methoden der Bakterienzählung usw. Zentralbl. Bakteriologie. Orig. 1933, 127, 492.

⁸ SPITTA, O.: Sinn und Bedeutung der „Keimzahl“ bei der bakteriologischen Wasseruntersuchung. Gas- u. Wasserfach 1939, 18.

bakteriologischen Arbeitens darf solch Wasser also nur höchstens ein paar nebensächliche Keime enthalten, die sich ihm auf dem Wege zur Ausflußstelle zugesellt haben. Sein Keimgehalt darf daher kaum mehr als 10 je Kubikzentimeter betragen¹. Uferfiltriertes und infiltriertes Grundwasser sowie Quellwasser aus einem vor Verunreinigung im wesentlichen geschützten Einzugsgebiet wird wohl meist einen eine zweizifferige Zahl nicht übersteigenden Keimgehalt aufweisen. In einem künstlich desinfizierten Wasser soll der Bakteriengehalt unter 10 liegen (*Bacterium coli* [vgl. unten] soll mindestens in 100 ccm nicht mehr nachweisbar sein). Gehen die Keimzahlen erheblich über die genannten Werte hinaus, z. B. in die Hunderte je Kubikzentimeter, so besteht wohl in den meisten Fällen der begründete Verdacht, daß eine Verunreinigung des Wassers bzw. eine Störung in der Aufbereitungs- oder Desinfektionsanlage vorhanden ist. Diese ungefähren Anhaltspunkte dürfen aber nicht als starre Grenzzahlen gewertet werden, vielmehr kann das Urteil über ein Wasser nur beim Zusammenhalten aller Befunde abgegeben werden. Eine wichtige Feststellung ist dabei die Prüfung auf *B. coli*. Vom seuchenhygienischen Standpunkt aus ist sie die wichtigere. Ein hoher Keimgehalt braucht nach dem oben Gesagten nicht ohne weiteres eine stattgehabte Verunreinigung anzuzeigen. In Verbindung mit dem Vorhandensein von *B. coli* in größeren Mengen ist er aber bereits viel ernster zu bewerten. Es sollen daher beide Bestimmungen nebeneinander vorgenommen werden². Vgl. hierzu auch sonstige Angaben³.

II. Beurteilung des Wassers auf Grund seines Gehaltes an *Bacterium coli*.

Schon in dem Abschnitt „Bakteriologische Untersuchung des Trinkwassers“ sind (S. 234) zur Colifrage Ausführungen gemacht worden, aus denen für die Beurteilung des Vorkommens von *B. coli* im Trinkwasser Schlüsse gezogen werden können und auf welche daher an dieser Stelle verwiesen wird. Seuchenhygienisch interessiert nur das echte, typische *B. coli*, d. h. der aus dem Darm des Menschen und der warmblütigen Tiere stammende Keim. Zu seiner Charakteristik bevorzugt man in Deutschland, neben einigen mit Hilfe der sog. „bunten Reihe“ (s. unten) feststellbaren Eigenschaften, seine Fähigkeit, noch bei 46° zu wachsen und Traubenzucker unter Säurebildung zu vergären. Die in manchen anderen Ländern, besonders in Amerika, benutzten chemischen Reaktionen und besonderen Nährböden zur Trennung des fäkalen vom nichtfäkalen *B. coli* (*B. coli-aerogenes*), wie: VOGES-PROSKAUERSche Reaktion (bei Fäkalcoli negativ), Methylrotreaktion (bei Fäkalcoli positiv), KOSERScher Citratnährboden (kein Wachstum von Fäkalcoli) werden bei uns seltener benutzt. Es wird daher hier auch nicht näher auf sie eingegangen. Auf die bei uns bevorzugte Methode (EIJKMAN-Probe bei 46°) ist dann im Abschnitt „Bakteriologische Untersuchung“, (S. 238—240) ausführlicher Bezug genommen worden.

Für die Beurteilung eines Colifundes wichtig ist die Menge, in der es angetroffen wurde, und vielleicht auch die Frage, ob es sich um eine frische oder zeitlich schon zurückliegende Einwanderung der Darmbakterien in das Wasser handelt. Im letzteren Fall zeigt häufig der kulturell isolierte Stamm nicht mehr in allen Proben typisches Wachstum und man ist geneigt, diese nicht frische

¹ Vgl. dazu aber KISSKALT: Arch. Hygiene 1939, 122, 357.

² HEY, R.: Über die Notwendigkeit von Coliuntersuchungen neben der Gesamtkeimzahlbestimmung im Trinkwasser. Gas- u. Wasserfach 1932, Nr. 10.

³ Hygienische Leitsätze für die Trinkwasserversorgung. Veröffentl. Geb. Medizinalverw. 1932, 38, 16. — BÜRGER, B.: Grundzüge der Trinkwasserhygiene, 2. Aufl., S. 193. 1938. — OHLMÜLLER-SPIITA: Handbuch der Wasseruntersuchung, 5. Aufl., S. 490. 1931.

Verunreinigung des Wassers etwas milder zu beurteilen, ob mit Recht, möchte ich dahingestellt sein lassen, da sie ja doch auch beweist, daß das betreffende Wasser verunreinigt werden kann. Wegen der Unterscheidung von frischer und alter Coliinfektion vgl. SMIT¹ und neuerdings HANDRICH². Ersterer glaubt, daß nach erfolgter Einwanderung frischer Colikeime in das Wasser allmählich durch Verschiebung der drei „Colititer“³, gemessen nach der EIJKMANSchen Methode und durch die Gärungsprobe in traubenzucker- und milchzuckerhaltigen Nährböden, ein Gradmesser für das Alter der Infektion entsteht. Zuerst fallen die Colititer, nach den drei Verfahren bestimmt, zusammen. Liegt die Verschmutzung aber zeitlich weiter zurück, so geht zunächst der Colititer nach EIJKMAN zurück, z. B. von 0,01 auf 0,1, während er bei den bei 37° aufbewahrten Proben in Traubenzucker- bzw. Milchzuckerpeptonwasser noch unverändert bleibt. Schließlich fällt auch der Titer bei den Milchzuckerröhrchen (Auseinanderrücken der Titer). Nach HANDRICH handelt es sich um eine frische Infektion des Wassers mit *B. coli*, wenn der isolierte Stamm sowohl bei 37° als auch bei 46° Gas und Säure bildet und die Gasmenge bei 46° wenigstens halb bis ein Drittel so groß ist wie bei 37°. Ist bei 46° die Gasbildung nur ganz spärlich, bei 37° aber kräftig, so liegt eine alte Verunreinigung vor.

Die in der Preußischen Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene in Berlin-Dahlem angewendeten Untersuchungsverfahren zum Nachweis des *B. coli* im Wasser hat R. HEY⁴ zusammengestellt und an Beispielen erläutert. Ähnlich wird am Hamburger Hygienischen Institut verfahren⁵. Schon früher hatte B. BÜRGER⁶ über Definition, Nachweis und hygienische Bedeutung des *B. coli* Richtlinien angegeben. Im übrigen vgl. hierzu die Literatur⁷. Eine gute Formulierung der Bedeutung des Vorkommens von *B. coli* im Wasser stammt von H. BRUNS⁸. Er drückt sich ungefähr folgendermaßen aus:

„Die Untersuchung des Wassers auf Colibacillen ist eine wichtige, heute gar nicht mehr zu entbehrende Ergänzung unserer Wasseruntersuchungsmethoden. Das gilt besonders für die EIJKMANSche Gärmethode bzw. die BULIRSche Modifikation. Ebenso wie die Keimzahlbestimmung muß aber auch die Gärprobe nach EIJKMAN individuell und relativ beurteilt werden. Ihre Ergebnisse sollten nicht für sich allein, sondern nur im Zusammenhange mit allen anderen Erfahrungen verwertet werden. Sie ist in keiner Weise imstande, die Ortsbesichtigung zu ersetzen... Dem ‚Colibacillus‘ gegenüber muß man davon ausgehen, daß er an sich ein dem Wasser fremder Organismus ist, daß er aber auf der Erdbodenoberfläche weitverbreitet ist. Dauerndes Freisein des Wassers von Colibacillen weist also darauf hin, daß oberflächliche Zuflüsse mit Verunreinigungen ohne ausreichende Filtration nicht in das Wasser hineingekommen sein können. Finden sich typische Colibacillen in größeren Mengen im Wasser, so deutet das wohl auf die Möglichkeit einer nicht zu lange zurückliegenden Verunreinigung mit menschlichen oder tierischen Abfallstoffen hin, und man wird dann durch Heranziehen auch der übrigen Untersuchungsmethoden, insbesondere auch solcher chemischer und physikalischer sowie mikroskopischer Art, vor allem aber durch Besichtigungen, die in Gemeinschaft mit dem sachverständigen Wassertechniker

¹ SMIT: Zur Bewertung der Colibefunde im Trinkwasser. Vom Wasser 1928, 2, 83. — Vgl. auch GRIJNS: Die Fähigkeit, Glukose bei 46° zu vergären, als erworbene Eigenschaft. Zentralbl. Bakteriol. I 1921, 86, 173.

² HANDRICH, O.: Versuche zur Frage der Altersbeurteilung von Trinkwasserverunreinigungen durch *B. coli* nach der EIJKMANSchen Methode. Diss. Danzig 1939.

³ Mit „Colititer“ bezeichnet man die kleinste Wassermenge in Kubikzentimetern, in der *B. coli* noch nachweisbar ist.

⁴ HEY, R.: Die Untersuchungsverfahren zum Nachweis des *Bacterium coli* im Wasser. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1936, 12, 87.

⁵ KISTER: Zur Frage der Bedeutung der Colibakterien im Wasser. Techn. Gemeindebl. 1930, 33, 219.

⁶ BÜRGER, B.: *Bacterium coli* im Trinkwasser: Definition, Nachweis und hygienische Bedeutung. Gesundh.-Ing. 1927, H. 50.

⁷ OHLMÜLLER-SPITTA: Handbuch der Wasseruntersuchung, 5. Aufl., S. 337 u. 492.

⁸ BRUNS, H.: Über den Nachweis und die Bedeutung der „Colibazillen“ im Wasser. Vom Wasser 1936, 8, 84.

vorgenommen werden, nach Mitteln und Wegen suchen, um diese zu beseitigen oder unschädlich zu machen. Der Nachweis von vereinzelt typischen oder von atypischen Colibacillen aber ist oft wohl nur mit großer Vorsicht zu verwerten; eine generelle Beurteilung ohne genaue Kenntnis aller anderen Einzelheiten wäre abzulehnen“.

Das Verlangen nach Angabe von Grenzzahlen des *B. coli*-Gehaltes im Trinkwasser ist immer groß gewesen. Auch hier ist es, wie bei der Keimzahl: Der erfahrene Wasserhygieniker braucht sie nicht, der Anfänger glaubt, ohne sie nicht auskommen zu können¹. Siehe ferner S. 241.

BÜRGFR² schreibt dazu: Im Grundwasser soll *B. coli* nicht vorkommen. Wird es hier ausnahmsweise einmal in etwas größeren Wassermengen, z. B. in 100 ccm, gefunden, so ist eingehend nach einer Verunreinigungsquelle zu forschen. Sein Vorkommen in kleineren Wassermengen — in etwa 10 ccm oder gar noch weniger — ist meist als ein sehr ernstes Warnungssignal aufzufassen, und es sind, falls die sofort anzustellenden Nachforschungen das Vorkommen nicht als hygienisch sicher unbedenklich aufklären, was kaum jemals der Fall sein wird, sofortige Sicherheitsmaßnahmen, z. B. eine Desinfektion des Wassers, zu erwägen . . . Grundsätzlich anders liegen die Verhältnisse bei einem Wasserwerk, das durch langsame Sandfiltration gereinigtes Oberflächenwasser liefert usw.

In den von dem gleichen Verfasser herausgegebenen Grundzügen der Trinkwasserhygiene heißt es lediglich (S. 193): „Der Nachweis von *B. coli* in einem Wasser, zumal in größerer Anzahl, ist stets das Anzeichen einer fäkalen, also hygienisch bedenklichen Verunreinigung.“ Zahlen sind also nicht genannt. Schon aus untersuchungstechnischen Gründen ist es aber nicht zu umgehen, mit einigen Richtzahlen zu operieren. In diesem Sinne halte ich es für ausreichend, bei der Feststellung des Colititers nur bis 100 ccm Wasser zu verarbeiten. Das bedeutet schon, daß ich ein Wasser, das in 100 ccm *B. coli* vermissen läßt, für Trinkzwecke als hygienisch brauchbar ansehe, und daß größere Wassermengen nicht mehr in die Untersuchung einbegriffen zu werden brauchen. Im Handbuch OHLMÜLLER-SPITTA (S. 496) haben wir uns sogar mit 50 ccm Wasser einverstanden erklärt. Diese Forderung ist dort, wo nicht echtes Tiefengrundwasser zur Verfügung steht, praktisch wohl auch geeigneter. Sonst ist die Folge — es ist heute beinahe schon so —, daß man aus Besorgnis vor der Infektion des Trinkwassers sofort zur Chlorung greift, ein nicht gerade erfreulicher Zustand.

Im desinfizierten Trinkwasser soll *B. coli* nicht vorhanden sein. Beim Ansetzen von 2mal 100 ccm Wasser soll also möglichst in beiden Proben *B. coli* fehlen, mindestens aber in einer Probe. Bei der Anlage der Kulturen ist an eine etwaige Nachwirkung des Chlors, des jetzt fast ausschließlich benutzten Desinfektionsmittels, zu denken.

Im übrigen besagt meines Erachtens der gelegentliche Befund vereinzelter Colibacillen in größeren Wassermengen nichts, ein Standpunkt, den auch v. ANGERER³ vertritt.

In anderen Ländern bewegt sich die bakteriologische Trinkwasserbeurteilung in ähnlichen Bahnen.

So hat man z. B. in den neuen Vorschriften der Schweiz⁴ folgende Grenzzahlen aufgestellt: Grundwasser soll unter 10 Keimen in 1 ccm und einen Colititer (nach BULIR) nicht unter 100 haben. Bei Quellwasser sind die Anforderungen weit weniger scharf. Die Keimzahl soll hier nicht über 100 und der Colititer nicht unter 20 liegen. Im behandelten (desinfizierten) Wasser soll *B. coli* nicht nachweisbar sein und die Keimzahl soll 10 nicht übersteigen. In Holland⁵ ist ebenfalls das Verhalten zu trauben- und milchzuckerhaltigen Nährlösungen bei hoher Temperatur (45°) für die Beurteilung maßgeblich. Dazu tritt die Kultur auf Endo-

¹ Vgl. OHLMÜLLER-SPITTA: Handbuch, S. 491. ² BÜRGER: Siehe Fußnote 6, S. 328.

³ ANGERER, K. v.: Methodik der bakteriologischen Wasseruntersuchung im Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. IV, Teil 11, Heft 2, S. 246. 1929.

⁴ MOHLER, H.: Neue schweizerische Vorschriften betreffend Trinkwasser und Mineralwasser. Monats-Bull. Schweiz. Ver. Gas-Wasserfachmännern 1938, 18, 193.

⁵ WAAL, J. W. DE: Das Schema 1935 des Staatsinstitutes für die Volksgesundheit für bakteriologische Trinkwasseruntersuchung. (Titel übersetzt.) Leeuwenhock 1936, 3, 355 (nach Referat).

agarplatte, Indolreaktion und Gramfärbung, außerdem die Keimzahl auf Gelatine- und Agarplatten. Vorschriften für die bakteriologische Trinkwasseruntersuchung in England sind in einem besonderen Bericht des Gesundheitsministeriums enthalten¹. Das Londoner Trinkwasser gilt als bakteriologisch befriedigend, wenn es in 100 ccm kein typisches *B. coli* aufweist².

E. Zusammenfassende Beurteilung auf Grund der Ortsbesichtigung und der Untersuchungsergebnisse.

(Von Wo. OLSZEWSKI-Dresden und O. SPITTA-Hildesheim.)

Während die Beurteilung eines lediglich zu gewerblichen Zwecken dienenden Wassers und zum Teil auch des Abwassers durch den Wasserchemiker erfolgen soll, ist die Brauchbarkeit eines Wassers zu Trinkzwecken nicht nur vom Standpunkt des Chemikers aus, sondern auch vom Standpunkt des Hygienikers, Bakteriologen und Biologen zu beurteilen. Sie arbeiten alle mit besonderen Indicatoren für die Güte eines Wassers und nur die Gesamtbetrachtung der gewonnenen Ergebnisse vermag ein vollständiges Bild der Verhältnisse zu geben.

Die Tatsache, daß die Analyse des Chemikers sich vorwiegend auf im Wasser gelöste Stoffe bezieht, die Untersuchung des Bakteriologen und Biologen dagegen im Wasser schwebende leichte corpusculare Teilchen teils belebter, teils unbelebter Natur betrifft, zeigt schon, daß die Ergebnisse nicht immer gleichsinnig ausfallen können, und daß Anzeichen, z. B. einer Verunreinigung des Grundwassers, auch nicht zeitlich zusammen zu fallen brauchen. Gelöste Stoffe wandern im Boden schneller und auch noch dort hin, wo feinste Schwebstoffe der filtrierenden Wirkung des Bodens halber nicht mehr hingelangen können. Diese bekannten Tatsachen werden durch manche Beispiele illustriert. Folgende mögen genannt sein.

Bei seinen Versuchen zur Schaffung eines künstlichen Grundwassers berichtet SCHEELHAASE³, daß das durch Sickerrohre geleitete Mainwasser nach Zurücklegung eines unterirdischen Weges im Boden von 20 m nach 45 Tagen praktisch keimfrei war, von 75 m nach 140 Tagen die Temperatur des Grundwassers annahm und von 100 m an nach 90 Tagen seinen ursprünglich schlechten Geruch und Geschmack vollständig verloren hatte.

VOLLMAR⁴ berichtet über das Auftreten eines dumpfen Geschmacks und Geruches bei einer Grundwasseranreicherungsanlage, ohne daß eine Auswirkung in bakteriologischer Hinsicht eintrat.

VIEHL⁵ zerlegt bei Untersuchungen über das Wesen der Selbstreinigung den gesamten Abbauprozess in einzelne Stufen: Bakterien- und Protozoenwirkung, chemische Oxydation, Ausflockung und Adsorptionserscheinungen.

Da im Boden eine Filterwirkung eintritt, wird unter Umständen ein eingearbeiteter Boden bei Überlastung durch verunreinigende Zuflüsse, die durch chemische Analyse wahrscheinlich gemacht wird, nicht sofort mit Erhöhung der Keimzahl und dem Auftreten von *B. coli* im Wasser reagieren. Wenn keine Überlastung des Bodens eintritt, kann aber z. B. Nitrat gemeinsam

¹ Reports on public Health and Medical Subjects Nr. 71: The bacteriological. Examination of Water Supplies. Ministry of Health London 1934. (38 S.)

² Chemical and bacteriological examination of London waters. Wat. and Wat. Engin. 1938, 40, 55 (nach Referat).

³ SCHEELHAASE: Beitrag zur Frage der Erzeugung künstlichen Grundwassers aus Flußwasser. Journ. Gasbeleuchtung u. Wasserversorgung 1911, 665. — Vgl. auch GROSS: Handbuch der Wasserversorgung. 2. Aufl. München: R. Oldenbourg 1930.

⁴ VOLLMAR: Bericht über Erfahrungen mit künstlicher Grundwassererzeugung. Gas- u. Wasserfach 1931, 76, 805.

⁵ VIEHL: Untersuchungen über das Wesen der Selbstreinigung und der künstlichen biologischen Reinigung des Abwassers. Zeitschr. Hyg., Infekt.-Krankh. 1937, 110, 383.

mit Chlorid reichlich nachweisbar sein und trotzdem kann das Wasser ständig eine bakteriologisch einwandfreie Beschaffenheit haben.

Über die Hinzuziehung der durch die chemische Analyse ermittelten Werte für den Kaliumpermanganatverbrauch, Phosphat usw. für die Wasserbeurteilung s. Kapitel B (S. 296—321).

Es können aber auch, namentlich bei einer frischen Verunreinigung, durch Adsorptionswirkung im Boden die chemischen Bestandteile zurückgehalten werden, während die Bakterien sich sofort bemerkbar machen.

Nach THIELE und PEHRS¹ drückte sich nur in 30% von etwa 1000 untersuchten Fällen die Verunreinigung im Ergebnis der chemischen Analyse und im bakteriologischen Befund gleichzeitig aus. THIELE und PEHRS¹ verneinten daher die Frage, ob die chemische mit der bakteriologischen Untersuchung zusammen stets imstande ist, ein Urteil über die Güte eines Wassers zu fällen. Der Fall aber, daß ein Wasser trotz nicht auffälligen bakteriologischen und chemischen Befundes abzulehnen ist, ist immerhin sehr selten.

Als drittes, in hygienischer Beziehung oft ausschlaggebendes Kriterium ist die Ortsbesichtigung anzusehen. Die dabei in Frage kommenden Gesichtspunkte sind auf S. 271—291 eingehend dargestellt worden.

Hygienischerseits wird heute mehr als bisher besonderer Wert gelegt auf die Appetitlichkeit des Trinkwassers. Das Trinkwasser ist also auch vom ästhetischen Standpunkt aus zu beurteilen. Zu diesen Feststellungen vermag in gleicher Weise die Chemie, wie die Bakteriologie und die Biologie beizutragen.

Die Zusammenfassung aller Untersuchungsergebnisse einschließlich des Ergebnisses der Ortsbesichtigung bildet dann die endgültige hygienische Schlußfolgerung über den Wert des zu beurteilenden Trinkwassers.

F. Hinweise für die Beurteilung des Abwassers, des Klärschlammes und der Vorfluter auf Grund der chemischen und physikalischen Untersuchung.

(Von Wo. OLSZEWSKI-Dresden.)

I. Allgemeines.

Nach ihrer Herkunft teilt man die Abwässer ein in häusliche und städtische Abwässer einerseits und gewerbliche Abwässer andererseits. Während städtische Abwässer Stickstoffverbindungen, Fette, Kohlenhydrate und sonstige Stoffe enthalten, sind die gewerblichen Abwässer meist einheitlicher zusammengesetzt. Sie enthalten aber häufig dem biologischen Abbau widerstehende oder ihn hindernde Stoffe (vgl. S. 338).

Die Abwasserfrage ist möglichst vom Standpunkt der Gesamtwasserwirtschaft zu behandeln.

Die Frage der landwirtschaftlichen Abwasserverwertung soll vor Errichtung neuer oder vor wesentlicher Änderung bestehender städtischer Kläranlagen und vor Einleitung von städtischen Abwässern in Gewässer von den zur Entscheidung zuständigen Behörden geprüft werden².

Über solche landwirtschaftliche Abwasserverwertungs-Genossenschaften siehe SIERP³.

¹ THIELE u. PEHRS: Kritik der hygienischen Untersuchungsmethoden des Trinkwassers auf Grund eines großen Analysenmaterials aus Schleswig-Holstein. Arch. Hygiene 1938, 121, 143.

² Nach einem Erlaß des Reichs- und Preuß. Ministeriums für Ernährung und Landwirtschaft vom 5. 2. 1935.

³ SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 864. 1939.

Über die landwirtschaftliche Nutzung häuslicher und gewerblicher Abwässer haben unter anderen KREUZ¹, SCHONOPP², SONNTAG³, GREVEMEYER⁴, KOHLSCHÜTTER⁵, KOHLSCHÜTTER und HEILMANN⁶, CARL⁷, MEYER⁸, WEISE⁹ und BROUWER¹⁰ berichtet. Die Anforderungen an die Beschaffenheit der Abwässer richten sich zumeist nach der Beschaffenheit des Vorfluters, in den die Abwässer direkt oder indirekt abgeleitet werden, wobei der Grundsatz im Auge behalten werden muß, daß das Wasser solange als möglich im Lande verbleibt.

Nach HEILMANN¹¹ stehen wir an einer Wende der grundsätzlichen Auffassungen. Bisher haben wir die Wasserwelle auf dem schnellsten Wege in das Meer geschickt und haben Zusammenhänge übersehen, die nicht nur für das Grundwasser, sondern auch für die Selbstreinigung der Gewässer außerordentlich wichtig sind.

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

Eine wasserwirtschaftliche Gesamtplanung muß aber auch die biologischen Kräfte, die in der Selbstreinigung unserer Gewässer ihren Ausdruck finden, berücksichtigen. Näheres S. 341.

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

STERP¹² berichtet hierüber und schildert den heutigen Stand der Abwasserreinigungstechnik. Er gibt auch Anforderungen an, die an gereinigte und gewerbliche Abwässer zu stellen sind.

Über die geschichtliche Entwicklung der Abwasserfrage schreibt STRELL¹³.

BRIX, IMHOFF und WELDERT¹⁴ berichten unter Mitwirkung anderer Fachgenossen über die gesamte Stadtentwässerung in Deutschland.

GEISSLER¹⁵ erläutert besonders für Bauingenieure die technischen Fragen der Kanalisation und Abwasserreinigung.

BÜRGER¹⁶ bespricht besonders für Hygieniker die Abfallstoffe und ihre Beseitigung und macht nähere Ausführungen auch über die flüssigen Abfallstoffe (Abwasser).

¹ KREUZ: Verwertung häuslicher und gewerblicher Abwässer durch Verrieselung. Vom Wasser 1935, 9, 13. — Handbuch der landwirtschaftlichen Abwasserreinigung. Berlin: Ebeling & Hiehold 1938. — HEILMANN: Ergänzende Besprechung des Buches. Gesundh.-Ing. 1939, 62, 273.

² SCHONOPP: Die Verregnung häuslicher und gewerblicher Abwässer. Vom Wasser 1935, 9, 22.

³ SONNTAG: Landwirtschaftliche Verwertung städtischer Abwässer. Gesundh.-Ing. 1936, 59, 591.

⁴ GREVEMEYER: Die gewerbliche Wasser- und Abwasserfrage und die landwirtschaftliche Abwasserreinigung. Wasserkraft u. Wasserwirtschaft 1936, 31, 149. — Aus der Praxis der landwirtschaftlichen Verwertung von gewerblichen Abwässern. Städtereinigung 1938, 201.

⁵ KOHLSCHÜTTER: Die Abwasserreinigung in der Landeskultur. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1937, 13, 80.

⁶ KOHLSCHÜTTER u. HEILMANN: Die Verwertung der Abwässer in der Landwirtschaft und in den Siedlungen. Schriftenreihe der Abwassergruppe der deutschen Gesellschaft für Bauwesen, H. 3. München 1937.

⁷ CARL: Landwirtschaftliche Abwasserreinigung. Vom Wasser 1938, 13, 98.

⁸ MEYER: Der Stand der landwirtschaftlichen Verwertung gewerblicher Abwässer in Schlesien. Vom Wasser 1938, 13, 110.

⁹ WEISE: Leitende Gesichtspunkte für die Planung neuzeitlicher Anlagen zur landwirtschaftlichen Abwasserreinigung. Städtereinigung 1938, 735; 1939, 99, 113, 127.

¹⁰ BROUWER: Abwasserfragen. Deutsch. Kultur-Ztg. A 1939, 18, 3.

¹¹ HEILMANN: Vom Wasser 1936, 11, 211.

¹² STERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, 1939.

¹³ STRELL: Die Abwasserfrage in ihrer geschichtlichen Entwicklung mit Literaturangaben. Leipzig: Leinewerber 1913.

¹⁴ BRIX, IMHOFF u. WELDERT: Die Stadtentwässerung in Deutschland. Jena: Gustav Fischer 1934.

¹⁵ GEISSLER: Kanalisation und Abwasserreinigung. Berlin: Julius Springer 1933.

¹⁶ BÜRGER: Hygienisches Taschenbuch von v. ESMARCH, S. 167—241. Berlin: Julius Springer 1930.

Auf die Frage, wann und in welchem Maße muß ein Abwasser gereinigt werden, lautet sachgemäß die Antwort: „Immer und so weitgehend wie es die Rücksicht auf den Vorfluter erfordert“. Eine weitere Beantwortung gibt SIERP¹.

Auch beantwortet er die Frage, wie weit muß ein Abwasser gereinigt werden.

Die Abwasserreinigung muß im Einzelfalle den örtlichen Verhältnissen angepaßt und vom Standpunkt des Chemikers, des Ingenieurs, des Hygienikers, des Biologen und des Fischereisachverständigen geprüft werden².

Auch muß auf jeden Fall festgestellt werden, ob Stoffe aus dem Abwasser irgendwie verwertet werden können, damit aus der unproduktiven Abwasserreinigung eine produktive Abwasserverwertung wird³. Besonders ist zunächst das Fischteichverfahren^{4, 5} für organische Abwässer zu prüfen.

Nach CZENSNY⁶ sprechen die neuen Erfahrungen doch dafür, daß das Verfahren sich nur unter besonders günstigen Verhältnissen bewährt hat, besonders da man die Abwässer im Winter zum größten Teil direkt in den Vorfluter ableiten muß. Es kann aber mit gutem Erfolg anderen Reinigungsverfahren nachgeschaltet werden.

Über die Verwertung von Stoffen aus häuslichen und gewerblichen Abwässern, über die SIERP unter anderen berichtet, besteht eine umfangreiche Literatur. Auf einige Stellen sei besonders verwiesen⁷⁻¹².

Über Rohstoffvergeudung im Abwasserwesen siehe IMHOFF¹³.

Jede Abwasserbeseitigung und Abwasserreinigung bedarf einer Überwachung.

Über das Ausmaß sind die Ansichten nicht übereinstimmend. Man kommt aber mehr und mehr zu der Erkenntnis der Notwendigkeit einer ständigen Betriebskontrolle größerer Reinigungsanlagen.

Es ist aber auch häufig notwendig, Abwasserreinigungsanlagen oder Teile dieser zu untersuchen, um auf Grund der gewonnenen Befunde über die Zweckmäßigkeit und den Wirkungsgrad einer Reinigungsanlage — besonders, ob sie den bei der Planung¹⁴ gemachten Voraussetzungen entspricht — ein Gutachten abzugeben.

Auch bei noch so guter Ausführung der Analysen wird ein derartiges Gutachten nicht folgerichtig sein können, wenn dem Gutachter die einschlägigen Betriebsverhältnisse fremd sind, besonders wenn er keine Gelegenheit oder Möglichkeit gehabt hat, den Betrieb von Abwasserkläranlagen näher kennenzulernen und sich mit den oft recht verzwickten Fragen der Abwasser- und Klärschlammbehandlung mehr als oberflächlich zu beschäftigen¹⁵.

¹ SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 262. 1939.

² Vgl. STOUFF: Abwasserreinigung und Abwasserverwertung. Vom Wasser 1935, 10, 7.

³ Siehe SIERP: Abfallverwertung. Vom Wasser 1934, 8, 59.

⁴ MERKEL: Erfahrungen mit dem Fischteichklärverfahren. Vom Wasser 1928, 2, 214.

⁵ SCHILLINGER: Von der Abwasserreinigung in Fischteichen. Vom Wasser 1935, 9, 40. — Gesundh.-Ing. 1935, 58, 192.

⁶ CZENSNY: Vom Wasser 1936, 11, 165.

⁷ HAUPT: Fortschritte in der Rückgewinnung nutzbarer Stoffe aus Papierfabrikabwässern. Vom Wasser 1937, 12, 276. — Gesundh.-Ing. 1938, 61, 81. — Die Abfallverwertung in der Zucker-Stärkeindustrie. Vom Wasser 1935, 9, 57.

⁸ HUSMANN: Wertstoffe aus Abwässern. Vom Wasser 1939, 14.

⁹ HEILMANN: Fragen der Entwässerung, Abwasserreinigung und Vierjahresplan. Vom Wasser 1937, 12, 15. — Die Verwertung öl- und fetthaltiger Abwässer. Vom Wasser 1935, 9, 47. MEINCK: Die Fettgewinnung aus städtischen Abwässern und der Vierjahresplan. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1937, 13, 68.

¹⁰ V. D. LEEDEN: Die Abfallverwertung bei den Gerberei- und Schlachthausabwässern. Vom Wasser 1935, 9, 87.

¹¹ WIEGMANN: Verwertung von Schlämmen und anderen Werkstoffen aus dem Abwasser der kohleverarbeitenden Industrie. Vom Wasser 1935, 9, 70.

¹² Aufarbeitung von Beizlaugen. Sammlung von Vorträgen. Stahl und Eisen 1937, 757, 789 u. 838. (Sonderdruck zu beziehen durch Verlag Stahleisen, Düsseldorf, Postschloßfach 664.)

¹³ IMHOFF: Rohstoffvergeudung im Abwasserwesen. Städtereinigung 1938, 217.

¹⁴ Siehe HUSMANN: Unerläßliche Arbeiten beim Projektieren von Kläranlagen. Schweiz. Zeitschr. Straßenwesen 1935, 121. Ref. Wasser u. Abwasser 1936, 34, 115.

¹⁵ Wie untersucht man Wasserkläranlagen? Vom Wasser 1931, 5, 258.

Man muß somit seine Schlüsse stets erst nach eingehender Würdigung der örtlichen Verhältnisse und der gegebenen Voraussetzungen ziehen.

Es ist unbedingt abzulehnen, eine neue Kläranlage, welcher Art sie auch ist, auf Grund einer kurzen Zeit nach Inbetriebnahme stattfindenden Besichtigung und analytischen Untersuchung irgendwie abschließend zu beurteilen.

Wenn es überhaupt ohne Vorbehalte möglich ist, darf dies erst auf Grund von Untersuchungen erfolgen, die während einer längeren Betriebsperiode sachgemäß vorgenommen werden. Die täglichen Messungen und Prüfungen, die Wetterverhältnisse, die gemessene Wärme des Abwassers und der Luft, die Zeit und die Dauer der Tätigkeit der Notauslässe, das Ablassen bzw. Pumpen des Schlammes nach Zeit und Menge, die Dauer der Schlamm-trocknung, die Arbeiten der Schlammunterbringung sowie besondere Vorkommnisse und Beobachtungen sind zu diesem Zwecke in den Betriebs- und Tagebüchern, die die entsprechenden Vordrucke enthalten, einzutragen.

Man muß ferner auch bedenken, daß Abwässer nach Menge und Beschaffenheit sehr veränderlich sein können.

Namentlich durch die Entwicklung der Städte, den Zuwachs an Gewerben usw., verändert sich das Abwasser mitunter sehr stark. Hinzu kommen noch die Beschaffenheitsschwankungen, die das Abwasser in verschiedenen Jahreszeiten und sogar in verschiedenen Tagesstunden (vgl. S. 4) aufweisen kann. Außerdem können plötzliche Veränderungen infolge von Regengüssen, Schneeschmelzen und Öffnung von Notauslässen usw. eintreten¹. Auch ist zu prüfen, ob in dem Vorfluter in den Zeiten der Dürre (vgl. S. 339) durch die zugeführten Abwässer Mißstände eintreten können.

Die gesundheitlichen Belange, auch hinsichtlich der Wirkung der Abwässer auf den Vorfluter oder auf das Grundwasser, besonders wenn eine Beeinflussung der Trinkwassergewinnung in Frage kommt, wird von den Gesundheitsämtern als den örtlichen amtlichen Gesundheitsstellen des Staates wahrgenommen². Hygienische gutachtliche Schlußfolgerungen sind daher, vgl. S. 295 und 331, im Einvernehmen mit diesen Stellen zu ziehen.

II. Städtische Abwässer.

1. Vorbemerkungen.

Abwässer und frischer Schlamm können Krankheitskeime enthalten. Es ist daher zu vermeiden, mit Abwässern und Schlamm in körperliche Berührung zu kommen, oder es sind mindestens die Hände, namentlich vor Einnahme von Speisen, gründlich zu säubern.

Ein Abwasser, das gereinigt werden soll, soll möglichst frisch und nicht faulig sein (vgl. S. 94).

In einem fauligen Abwasser befinden sich die Stoffe zum Teil im Zustand der Zersetzung; filtriertes fauliges Abwasser ist daher fast undurchsichtig und durch kolloidales Ferrosulfid schwärzlichgrau.

Der Ursprung des städtischen Abwassers ist meist das Leitungswasser. Da der Gesamtgehalt an gelösten Stoffen bei Leitungswässern sehr verschieden ist, muß dieser Gehalt bei Beurteilung des Abwassers mit berücksichtigt werden. Es gibt daher schon aus diesem Grunde kein „normales“ Abwasser. Dieser Ausdruck ist daher im Gutachten zu vermeiden.

Besonders wichtig ist die Prüfung des p_H -Wertes, da schon geringe Veränderungen für die biologischen Vorgänge von ausschlaggebender Bedeutung sind.

Die künstliche Reinigung der Abwässer ist um so wirksamer, je mehr sie eine Nachahmung der natürlichen Selbstreinigungsvorgänge ist. Die Umwandlung des Stoffes beginnt im Abwasser bereits, wenn die Abfallstoffe vom Wasser aufgenommen sind. Es greifen mechanische (physikalische) und chemische Reaktionen sowie biologische (biochemische) Prozesse ineinander.

¹ BÖTTCHER: Feststellung des Einflusses der Notauslässe der Stadtentwässerung auf die Berliner Gewässer von 1932—1935. Gesundh.-Ing. 1936, 59, 415 u. 429.

² Siehe auch BÜRGER: Zit. S. 332.

Bei den Untersuchungen müssen möglichst korrespondierende Proben, vgl. S. 2, die durch Chloridbestimmungen zu kontrollieren sind, genommen werden.

Prüss¹ schlägt, um in städtischen Kommissionen ein Bild über die wirklichen Verschmutzungsverhältnisse und die Wirkung der Einzelreinigungsverfahren zu vermitteln, vor, die Stoffe in Schmutzstoffe und fremde Stoffe (gelöste mineralische) zu trennen. Die ungelösten Schmutzstoffe zerfallen in absetzbare und nicht absetzbare, die gelösten in kolloide und krystalloide. Veranschaulicht man die Mengen der Schmutzstoffe vor und nach der Reinigung durch Flächen, so erhält man ein deutliches Bild der Wirkung der Reinigungsanlagen.

Vom chemischen Standpunkt aus ist aber zu unterscheiden zwischen dem „Kläreffekt“, ausgedrückt in der prozentualen Abnahme der Schmutzstoffe, die naturgemäß abhängig ist von der Stärke der Verschmutzung des Rohabwassers und dem absoluten Reinheitsgrad des „gereinigten Wassers“².

Durch den Kläreffekt kann man eigentlich nur die Leistung verschiedener Kläreinrichtungen bei Behandlung des gleichen Abwassers miteinander vergleichen. Soll die Einwirkung auf den Vorfluter beurteilt werden, so müssen alle ungelösten und gelösten Bestandteile des gereinigten Wassers in Betracht gezogen werden.

2. Suspensierte Stoffe³.

Werden die zu bestimmten Zeiten bei der Schwebestoffbestimmung (vgl. S. 27) abgelesenen Volumen gegen die Absetzzeiten aufgetragen, so ergibt sich eine für das in Betracht kommende Abwasser charakteristische „Absetzkurve“, die einer Korrektur durch das Einsinken des Bodensatzes bedarf. Genauer, aber umständlicher, ist daher die Absetzkurve auf Grund von gravimetrischen Bestimmungen (vgl. S. 26).

Während ein Grobrechen nur größere Sperrstoffe zurückhält, soll ein mechanischer Feinrechen auch kleinere Teile zurückhalten. Durch diese Absiebung werden aber auch größere Teile zertrümmert, wodurch der Ablauf verschlechtert wird. In einen schlecht konstruierten Sandfang setzen sich nicht nur die mineralischen Teile, sondern auch organische ab, die dann in Fäulnis geraten. Bei Klärbecken ist außer den absetzbaren Stoffen auch noch der Gesamtschwebestoffgehalt zu bestimmen, und zwar auch vor und nach dem Entschlammten der Becken³.

Der verbleibende Rest an Schwebestoffen bringt ein Abwasser unter Umständen leicht zur Fäulnis. Außerdem ballen sich die Partikelchen zusammen und bilden im Vorfluter Schlamm (S. 169). Das Verfahren der Verdünnung kann daher nur bei geringen Mengen an Schwebestoffen voll wirken. Ebenso ist es bei der Chlorung (vgl. S. 296).

Der Gehalt an Schwebestoffen, die sich in 2 Stunden absetzen, soll nach der Absetzanlage möglichst nicht mehr als 0,5 ccm/Liter betragen. Der Gehalt an Gesamtschwebestoffen soll tunlichst unter 100 mg/Liter liegen².

Durch eine Beimischung von gewerblichen Abwässern kann später unter Umständen noch eine Nachflockung, auf die auch zu achten ist, eintreten.

Werden zur Unterstützung der Absetzwirkung ausflockende Chemikalien zugesetzt, soll der Gesamtschwebestoffgehalt unter 30 mg/Liter liegen.

Die Abläufe der Nachklärbecken, die biologischen Reinigungsanlagen zur Zurückhaltung der beim biologischen Vorgang neugebildeten belebten und unbelebten Schwebestoffe nachgeschaltet sind, sollen 0,5 ccm/Liter praktisch nicht übersteigen.

3. Klärschlamm.

Es ist darauf zu achten, daß durch die Beseitigung des anfallenden Klärschlammes keine hygienischen und keine ästhetischen Unzuträglichkeiten entstehen.

¹ PRÜSS: Abwasserverschmutzung und Reinigungseffekt der Klärverfahren. *Gesundh.-Ing.* 1929, 52, 246.

² LE BLANC: Ergebnisse der angewandten physikalischen Chemie, Bd. 4, S. 298. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1936.

³ Siehe S. 26—28.

Sehr schwierig ist häufig die Beseitigung der Rückstände, ohne daß Klagen laut werden.

Für die Untersuchung und Beurteilung des Schlammes sind auf S. 168 Hinweise gegeben. Es soll möglichst die Beschaffenheit und Zusammensetzung im frischen Zustand, nach verschiedenen Ausfallzeiten und im entwässerten Zustand untersucht und begutachtet werden. Es kann ferner angegeben werden, ob die Behandlung eine angemessene ist, und welche Verbesserungen entsprechend den örtlichen Verhältnissen zu empfehlen sind.

Abwegig kann dagegen eine Beurteilung werden, wenn ohne eingehende längere Versuche ein anderweitiges Verfahren als zweckentsprechender hingestellt wird. Auch hierbei ist der Ausdruck „normaler“ Schlamm zu vermeiden¹.

4. Gelöste Stoffe.

a) Abwasser, Zusammensetzung und Anforderungen an gereinigtes Wasser.

Über die Zusammensetzung verschiedener Abwässer deutscher Städte gibt SIERP² eine tabellarische Aufstellung. Auch gibt er in einer anderen Tabelle die durchschnittliche Verschmutzung von städtischen Abwässern und den Reinigungseffekt der Kläranlagen an². Zur Ergänzung sei eine Tabelle von THUMM angegeben^{3, 4} über die Zusammensetzung von dünnen, mittleren und konzentrierten Abwässern.

Konzentration der Abwässer	Ungelöste Stoffe gesamt	Abdampfrückstand gesamt	Chlor	Ammoniakstickstoff	Organischer Stickstoff	Kaliumpermanganatverbrauch
Dünne	bis 500	bis 500	bis 100	bis 30	bis 10	bis 200
Mittlere	„ 1000	„ 1000	„ 150	„ 50	„ 30	„ 300
Konzentrierte	über 1000	über 1000	über 150	über 50	über 30	über 300

Meist werden die organischen Stoffe, besonders wenn das Reinigungsverfahren wirtschaftlich tragbar sein soll, unter Zuhilfenahme von biologischen Vorgängen beseitigt. Über Rieselfelder, Belebtschlammverfahren, gewöhnliche Tropfkörper und Hochleistungs-Tropfkörper usw. siehe Näheres bei SIERP⁵.

Ein wichtiges Merkmal eines biologisch gut gereinigten Abwassers ist die äußere Beschaffenheit, Geruch, Klarheit und Farbe.

Oft kann die Färbung etwas gelblich sein, ohne daß der Reinigungsgrad zu wünschen übrig läßt. Biologisch gereinigte Klärwässer weisen einen deutlich frischen Erdgeruch auf. Für die Abläufe beim Belebtschlammverfahren beträgt die Durchsichtigkeit (mit Schriftprobe) (vgl. S. 22) über 50 ccm.

Bei Anlagen, die mit Fällungsmitteln arbeiten, soll der Gehalt des Ablaufes an organischen Kolloiden und Krystalloiden niedriger sein als im Rohabwasser. Der biochemische Sauerstoffverbrauch (vgl. S. 75) muß daher geringer werden. Dagegen nimmt der Gehalt an anorganischen Stoffen durch die zugesetzten Fällungsmittel zu. In biologischen Anlagen soll ein weitgehender Abbau der organischen Stoffe, gemessen am Glühverlust des Abdampfrückstandes (vgl. S. 30), und somit eine Erniedrigung des biochemischen Sauerstoffbedarfes eintreten. Bei Abläufen aus Tropfkörpern soll er 80 mg/Liter nicht sehr überschreiten, bei Belebtschlammverfahren soll er möglichst unter 50 mg/Liter liegen⁶.

Die organischen Stoffe des Abwassers werden charakterisiert durch ihren Gehalt an Schwefel, Stickstoff und Kohlenstoff. Die Umwandlung, namentlich des Stickstoffes und des Schwefels, aus den organischen sauerstofffreien oder -armen Verbindungen in sauerstoffreiche durch die Reinigung ist zu verfolgen.

¹ Siehe Fußnote 15, S. 333.

² SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 215, 218. 1939.

³ THUMM: Menge und Zusammensetzung der menschlichen Abgänge. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1930, 6, 251.

⁴ BÜRGER: Abfallstoffe. In v. ESMARCK: Hygienisches Taschenbuch, S. 201.

⁵ Siehe Fußnote 12, S. 332. ⁶ Siehe Fußnote 2, S. 335.

b) Schwefelhaltige Stoffe.

Die Fäulnisfähigkeit eines Wassers hängt vor allen Dingen, namentlich als Ursache der üblen Gerüche, vom Schwefelgehalt ab. Eine Fäulnisunfähigkeit des Wassers von biologischen Reinigungsanlagen ist zu fordern (S. 94 und 98). Die Kenntnis des Gehaltes des Abwassers an Schwefelwasserstoff und hydrolysierbaren Sulfid sowie an organisch gebundenen Schwefel erleichtert die Prüfung der Reinigungswirkung, da in einem biologisch gereinigten Abwasser die Schwefelverbindung in Sulfat übergeführt sein soll.

Da bei der biologischen Reinigung die organischen Stoffe zum Teil in fäulnisfähige ungelöste Substanzen umgewandelt werden, muß man prüfen, ob sie genügend in den Klärbehältern zurückbehalten werden, oder ob nicht durch eine längere Berührung des Schlammes mit dem geklärten Wasser eine Beeinträchtigung des Klärwassers eintritt.

c) Stickstoffhaltige Stoffe¹.

Da im Abwasser zuerst die Reduktionsprozesse einsetzen, finden wir zunächst selten Nitrit und Nitrat. Im Ablauf von biologischen Anlagen sind Nitrit und Nitrat, vor allem Nitrat, meist ein Maßstab für den erzielten Reinheitsgrad.

Es kann auch vorkommen, daß Abläufe von Tropfkörpern mehr Nitrat aufweisen als die von Belebtschlamm-Anlagen, trotzdem letztere in den anderen Befunden einen größeren Reinheitsgrad haben. Bei biologischen Abläufen kann auch das Verhältnis Kaliumpermanganat zur Chlorzahl für eine Beurteilung mit herangezogen werden.

d) Kohlenstoffhaltige Stoffe.

Da die Bestimmung des organischen Kohlenstoffes jetzt etwas vereinfacht ist (vgl. S. 56), sollte sie öfter ausgeführt werden. Bei häuslichen Abwässern gibt im Gegensatz zu den gewerblichen Abwässern der Kaliumpermanganatverbrauch einen gewissen Anhalt. Er soll in gereinigtem Wasser um 60—65% oder mehr herabgesetzt sein (vgl. S. 98).

e) Notwendigkeit weiterer Untersuchungen.

Sie richtet sich nach der Fragestellung, die Anlaß zur Untersuchung gegeben hat. Über die zu treffende Auswahl muß daher jedes Mal entschieden werden.

III. Gewerbliche Abwässer.

Die Beurteilung der gewerblichen Abwässer richtet sich von Fall zu Fall nach den betreffenden Verhältnissen. Man muß zunächst möglichst die ganze Fabrikation kennenlernen und sich ein Bild über die in den verschiedenen Behandlungsarten einer Fabrik anfallenden Abwässer machen. Besonders erschwerend ist, wenn die Herstellung der Erzeugnisse einem Wechsel unterworfen wird.

Die Technologie der Beseitigung industrieller Abwässer schildert SIERP². Einen kurzen Überblick über die letzte Entwicklung gibt RUDOLFS³.

Die gewerblichen Abwässer können in organische und anorganische Stoffe enthaltende eingeteilt werden und letztere wiederum in salzige, saure oder sonstige Mineralstoffe enthaltende. Zu den anorganischen Abwässern gehören z. B. die Abläufe der Betriebe des Erz- und Salzbergbaues sowie der Metallindustrie. JORDAN⁴ teilt die organische

¹ Siehe S. 58—70. sowie S. 343.

² SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 487—670. 1939.

³ RUDOLFS: A survey of recent developments in the treatment of industrial wastes. (Ein Überblick über die letzten Entwicklungen bei der Beseitigung industrieller Abwässer.) Sewage Works Journ. 1937, **9**, 999—1018. Ref. Wasser u. Abwasser 1938, **36**, 114.

⁴ JORDAN: Die Einleitung gewerblicher Abwässer in zentrale Entwässerungsnetze. Zeitschr. Gesundh.verwaltung u. Gesundh.fürsorge 1935, **5**, 553.

Stoffe enthaltenden Abwässer in drei Gruppen ein. Zur ersten Gruppe, die den häuslichen Abwässern nahesteht, rechnet er die Abläufe von Schlachthöfen, Abdeckereien, Lederfabriken, Krankenhäusern und ähnlichen Betrieben. Sie unterliegen der Fäulung, sind konzentrierter als die häuslichen Abwässer und können unter Umständen sehr viel Fettstoffe oder Chemikalien enthalten.

Abwässer der zweiten Gruppe sind die Abläufe aus Molkereien, der Zucker- und Stärkeindustrie, Brauereien, Brennereien und Preßhefefabriken. Sie unterliegen der sauren Gärung, wobei namentlich Milch- und Buttersäure auftreten.

Zur dritten Gruppe gehören die Abwässer des Kohlenbergbaues, der Gaswerke und Kokereien, Kunstseide- und Sulfite-Cellulosefabriken sowie ähnlicher Betriebe und der chemischen Industrie. Sie sind fäulnisfähig.

Über neuartige Abwässer berichten unter anderen BANDT¹, BODE² und HUSMANN³.

Die Verwertung von Stoffen (vgl. S. 333 und bei SIERP⁴) aus den Abwässern unter Rückführung des auf diese Weise ganz oder teilweise gereinigten Wassers in den Betrieb ist, wenn nur irgend möglich, als erstrebenswertes Ziel zu betrachten.

Wichtig ist die Forderung der Neutralisation und der Entfärbung sowie der Entfernung von Giften und die Beseitigung oder Verwertung von Stoffen, die zu einer Verschlämzung oder sonstigen späteren Verfärbung führen können (z. B. Metallsalze⁵). Schwierigkeiten können auch erst entstehen durch Vermischen von Abwässern, entweder von gewerblichen Abwässern verschiedener Herkunft oder von gewerblichen Abwässern mit häuslichen Abwässern.

Werden die gewerblichen Abwässer den städtischen zugemischt, so kann die Eigenart des Gesamtabwassers sich sehr wandeln. Namentlich die biologischen Verhältnisse können dadurch geändert werden, auch wird häufig eine Pilzwucherung (siehe unter Vorfluter) begünstigt.

BÖTCHER⁶ legt Wert darauf, daß die gewerblichen Abwässer möglichst den städtischen Kanälen zugeführt werden, da sie durch Vermischen mit häuslichen Abwässern unschädlich bzw. auf den Riesefeldern sogar nutzbar gemacht werden.

SIERP⁷ teilt die gewerblichen Abwässer in vier Klassen ein. Er unterscheidet die Abwässer, die ohne Vorbehandlung, die nach Vorbehandlung oder nur in bestimmten Mengen, und die überhaupt nicht mit häuslichem Abwasser vermischt werden dürfen.

OEMING⁸ bespricht ebenfalls die einzelnen gewerblichen Abwässer und hält nur eine Zumischung für angängig, wenn sie sich in bestimmten Grenzen hält. Molkereiabwässer⁹ sollen z. B. nicht mehr als 25% der häuslichen Abwässer erreichen, und es darf der biochemische Sauerstoffbedarf nicht über 400 mg/Liter steigen, da sonst eine Vorbehandlung notwendig ist. Bei Metallverarbeitungsanlagen muß nach genügender Neutralisation die Cyanidkonzentration unter 1 mg/Liter in der Kläranlage bleiben. Abwässer von Zuckerfabriken¹⁰, Gerbereien¹¹, Zellstoff- u. Papierfabriken^{12, 13} sind möglichst gesondert zu ver-

¹ BANDT: Rübenblattwäschen als neue Abwasserquellen. Fischerei-Ztg. 1938, 41, 4.

² BODE: Über das Abwasser der Holzzucker verarbeitenden Betriebe. Vom Wasser 1937, 11, 260.

³ HUSMANN: Neue Abwässer durch den Vierjahresplan. Gesundh.-Ing. 1939, 62, 299.

⁴ SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 487 u. 491. 1939.

⁵ Vgl. unter anderen STOFF: Über Aufarbeitung und Beseitigung von Abfallbeizen und Abwässern der Eisenindustrie. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1937, 13, 52. — Vgl. auch Fußnote 12, S. 333.

⁶ Siehe Fußnote 1, S. 334.

⁷ SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 477. 1939.

⁸ OEMING, L. F.: Industrial wastes and their affects on municipal sewage treatment plants. (Industrielle Abwässer und ihr Einfluß auf städtische Kläranlagen.) Sewage Works Journ. 1937, 9, 503—509. Ref. Wasser u. Abwasser 1937, 35, 337.

⁹ Vgl. A. PARKER: Treatment and disposal of trade waste waters. (Reinigung und Beseitigung von gewerblichen Abwässern.) Surveyor 1938, Nr. 2401, 187—190. Ref. Wasser u. Abwasser 1938, 36, 117.

¹⁰ Siehe unter anderen SANDER: Die Beseitigung gärungsfähiger gewerblicher Abwässer. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1937, 13, 58.

¹¹ STRELL: Über Gerbereiabwässer, deren Eigenschaften, Beseitigung und Reinigung. Städtereinigung 1935, 357 u. 379. — Vgl. v. D. LEEDEEN (Fußnote 10, S. 333).

¹² HAUPT (Fußnote 7, S. 333).

¹³ KOBE: Utilization and disposal of sulfite waste liquor. (Ausnutzung und Beseitigung von Sulfitaabwässern.) Sewage Works Journ. 1937, 9, 1019—1023. Ref. Wasser u. Abwasser 1938, 36, 113. — STÜWE: Schädliche Abwässer, im besonderen Cellulose, ihre Unschädlichmachung und landwirtschaftliche Nutzung. Deutsch. Landeskultur-Ztg. 1938, 7, 16.

arbeiten. Bei Konservenfabrikabwässern ist eine Feinabsiebung notwendig, da sonst der anfallende Schlamm in saure Gärung übergeht.

Nach JORDAN¹ ist namentlich beim Vermischen ein hoher Fettgehalt des Abwassers, das Auftreten der sauren Gärung und ein zu hoher Gehalt an giftigen Stoffen, besonders an Metallsalzen, zu vermeiden. Auch WISHART² behandelt eingehend die Wirkung der in die städtischen Kanäle aufgenommenen gewerblichen Abwässer.

Die Kanäle können namentlich durch gewerbliche Abwässer ungünstig beeinflußt werden. JORDAN¹ unterscheidet 1. die Verschlammung, 2. die Korrosion³, 3. die Vergasung und 4. hohe Temperatur.

Gerade bei gewerblichen Abwässern hat die Chemie ein entscheidendes Wort mitzusprechen. Fingerzeige hierfür geben die Ausführungen von SIERP (s. S. 337).

Von besonderer Wichtigkeit ist die Bestimmung der Reaktion (p_H -Wert) der suspendierten Stoffe, des Abdampf- und des Glührückstandes. Der Glührückstand gibt aber nicht immer ein einwandfreies Bild über die Konzentration des Wassers an organischen Stoffen. Einen besseren Anhalt⁴ gibt die Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfes, des Gehaltes an organischem Kohlenstoff und organischem Stickstoff⁵. Die übrige Prüfung richtet sich je nach dem Fabrikationsbetrieb, z. B. organische Säuren, freie Mineralsäure von Beizeerabwässern usw., gelöste Gase verschiedenster Art, Chlorid, namentlich Magnesiumchlorid, Kolloide, Cellulose, Ligninsubstanzen, Fett und Öle, Schwermetalle, Schweflige Säure, Phenole und Cyanverbindungen.

Laboratoriumsversuche über die Reinigungsmöglichkeiten von gewerblichen Abwässern schildert TILLMANS⁶.

IV. Vorfluter.

1. Zusammenfassende Bemerkungen.

Die Untersuchung des Wassers der Vorfluter ist im Abschnitt Untersuchung des Wassers eingehend mitbeschrieben worden. Auch die Beurteilung der Gewässer wurde bei der Beurteilung von Trink- und Brauchwasser zum Teil geschildert, da deren Wasser häufig für die Wasserversorgung herangezogen wird. Ebenso wurde die Untersuchung von Gewässerschlamm auf S. 169 berücksichtigt.

Nach SCHULZE-FORSTER⁷ ist die Verwendungsmöglichkeit eines Oberflächenwassers von seiner natürlichen Beschaffenheit abhängig. Diese wiederum ist bedingt durch die geologischen Verhältnisse des Zu- und Abflußgebietes. Zum Beispiel tritt eine Erhöhung des Kalkgehaltes durch kalkhaltiges Gestein und eine Erhöhung von Chlorid durch natürliche Solquellen ein. An den natürlichen Verhältnissen kann man aber kaum etwas ändern.

Eine eingehende Kenntnis der Vorfluterverhältnisse bei verschiedenen Jahreszeiten in trockenen und nassen Jahren muß stets als Grundlage für die Beurteilung dienen. Besonders zu berücksichtigen ist, daß in einer Reihe von trockenen Jahren die Verhältnisse anders als in normalen Zeiten werden können. Über die in verschiedenen Jahren beobachteten Wasserstände und die zugängigen Abflußmengen berichten die Jahrbücher der Ämter für Gewässerkunde⁸.

¹ Siehe Fußnote 4, S. 337.

² WISHART: The chemistry of sewage containing trade wastes. (Die Chemie des gewerblichen Abwässers enthaltenden Kanalwassers.) Surveyor 1935, 87, 309—310. Ref. Wasser u. Abwasser 1936, 34, 113.

³ Siehe besonders STOOFF: Korrosionsschäden durch industrielle Abwässer und ihre Verhütung. Vom Wasser 1935, 10, 129. — Vgl. auch SIERP S. 472.

⁴ Siehe auch S. 169, 293, 294 und 297.

⁵ LOVETT: Strength of sewage. (Konzentration des Abwassers.) Surveyor 1935, 88, 601—603. Ref. Wasser u. Abwasser 1936, 34, 84.

⁶ TILLMANS: Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser, S. 232—234. Halle a. Saale: Wilhelm Knapp 1932.

⁷ SCHULZE-FORSTER: Die Reinhaltung unserer Flüsse und der zweite Vierjahresplan. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1937, 13, 89.

⁸ Vgl. unter anderen FICKERT: Jahrbuch des Amtes für Wasserkunde des Landes Sachsen. Zu beziehen durch Wasserbaudirektion Amt für Gewässerkunde, Dresden. Ab 1937 wird statt der Jahrbücher der Länder ein einziges reichsdeutsches gewässerkundliches Jahrbuch herausgegeben.

Man muß auch die eventuelle Nutzung des Vorflutwassers und damit die wirtschaftlichen Verhältnisse kennen sowie die hydrographischen und flußbautechnischen Vorbedingungen berücksichtigen. Man achte darauf, den Vorfluter möglichst unter verschiedensten Verhältnissen zu sehen.

Zu besonderen Maßnahmen zwingen die Beeinflussungen, die der Wasserschatz (Vorfluter) im Zusammenhang mit den menschlichen Siedlungen und der Industrie erfährt.

Weshalb die Gewässer rein gehalten werden müssen, betont überzeugend SCHULZE-FORSTER¹.

Die Einleitung von Abwässern in die Vorfluter bedarf einer Genehmigung durch die in Betracht kommenden Behörden.

Näheres siehe unter anderen HOLTHÖFER², WILKE³ und WÜSTHOFF⁴.

In Anlehnung an die Wasser- und Abwassergenossenschaften, die die zur Reinhaltung der Flüsse usw. erforderlichen Maßnahmen, wie Bau von Kläranlagen usw., selbst durchführen, hat man für besonders gefährdete Flußgebiete Flußwasser-Untersuchungs- (Überwachungs-) Ämter errichtet⁵.

In Bayern gibt es jedoch keine Flußwasseruntersuchungsämter⁵. Unter anderen wünscht HEILMANN⁶ eine Umwandlung der Flußwasser-Untersuchungsämter in Reichsstellen.

BÜRGER⁷ verlangt aus hygienischen Gesichtspunkten die Einleitung von Abwässern in fließende Gewässer nicht oberhalb von Ortschaften, Wasserentnahmestellen, Bade- und Waschanstalten, und zwar möglichst im „Stromstrich“.

Bei einem Rückstau oder bei einer Flut soll die Flutwelle nicht von der Einlaufstelle bis zur nächsten Ortschaft hinaufgelangen können.

Besonders schwierig gestalten sich die Verhältnisse beim Einleiten von Abwässern in einen Binnensee, da bei einem Flußlauf durch gelegentliche Hochwässer eine Abspülung der abgelagerten Schlammmassen erfolgen kann. Es muß daher für eine möglichst gute Reinigung der Abwässer gesorgt werden, damit der Verdünnungsfaktor einwandfrei in Erscheinung tritt.

Über Schwierigkeiten durch Einleiten von Abwässern in Talsperren oder Seen berichten unter anderen BRINTZINGER, SCHLEGEL und BUBAN⁸, VON GONZENBACH⁹ sowie WÄSER und BLÖCHLIGER¹⁰.

BÜRGER⁷ verlangt für stehende Gewässer, daß nur eine der Größe des Sees entsprechende Abwassermenge hinreichend weit vom Ufer eingeleitet wird, und zwar nicht in der Nähe von Ortschaften, Bädern, Muschel- oder Austernbänken.

Nach HILLAND¹¹ treten in den Vereinigten Staaten von Amerika scharfe Bedingungen der Abwasserreinigung in Kraft, wenn der Schutz von Badeplätzen oder Austernbänken in Gefahr kommt, in besonderem Maße bei kleinen Vorflutern, die zum Trinkwassereinzugsgebiet gehören.

¹ SCHULZE-FORSTER: Warum müssen unsere Gewässer rein gehalten werden? Volksgesundheit, fachliches Schulungsblatt der DAF. 1938, 3, 106.

² HOLTHÖFER: Deutsche Gesetzgebung über Wasser. Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 699. 1939.

³ WILKE: Der Schutz des Reiches gegen die Verunreinigung der Wasserläufe. Deutsch. Kultur-Ztg. 1938, 7, 25.

⁴ WÜSTHOFF: Die Wasserrechte der Zuckerfabriken und das neue Reichswassergesetz. Deutsch. Zuckerind. 1938, 63, 963.

⁵ SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 465—470. — VON MEYEREN, STÖVE, PRÜTZ u. SEIFERT: Über Flußwasser-Untersuchungsämter und Reinhaltungsgenossenschaften. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1934, 10, 1—77.

⁶ HEILMANN: Städtereinigung und Vierjahresplan. Gesundh.-Ing. 1937, 60, 363.

⁷ Siehe Fußnote 16, S. 332.

⁸ BRINTZINGER, SCHLEGEL u. BUBAN: Die Bedeutung von Talsperren für die Flußwasser-verbesserung. Chem.-Ztg. 1936, 60, 207.

⁹ VON GONZENBACH: Wissenschaftliche Erforschung des Zürichsees. Verlag der Wasserversorgung der Stadt Zürich 1936.

¹⁰ WÄSER u. BLÖCHLIGER: Untersuchung des Zürichsees 1936—1938. (Untersuchung der öffentlichen Gewässer des Kantons Zürich, V.) 1939.

¹¹ HILLAND: Chemisches aus dem Betriebe der Abwasserkläranlagen amerikanischer Großstädte. Vom Wasser 1929, 3, 191.

STREETER¹ gibt die Gesichtspunkte für Maßstäbe für die Reinheit von Flüssen und Seen in den Vereinigten Staaten an. Eingehende Versuche unter Berücksichtigung der amerikanischen Arbeiten über die Selbstreinigung von Gewässern hat unter anderen MAHR² ausgeführt.

Durch Abwassereinleitung kann eine Verkrautung (vgl. S. 170) und Verpilzung³ hervorgerufen werden. Durch die Verkrautung und Verpilzung tritt aber leicht eine sekundäre Verschmutzung (s. S. 170) ein. Außer der bakteriologischen und chemischen Untersuchung sind daher auch die biologischen Verhältnisse zu klären (vgl. S. 321).

Die biologische Untersuchung macht aber eine chemische Untersuchung nicht entbehrlich, da diese erst für manche auffällige Erscheinungen in der Flora und Fauna der Gewässer die Hinweise gibt.

Neben der Belichtung und der Einhaltung sonstiger Faktoren muß die Sauerstoffzehrung im richtigen Verhältnis zum Sauerstoffgehalt des Vorfluters stehen. Es muß daher nach SCHNITZLER⁴ eine Bewirtschaftung der Selbstreinigungskraft der Gewässer erfolgen.

SCHMITT⁵ will mit Rücksicht auf die wirtschaftliche Lage der Gemeinden tunlichst die Selbstreinigungskraft der Gewässer ausnutzen und hält eine dauernde Überwachung des gesamten Sauerstoffhaushaltes der Gewässer für dringend nötig (vgl. S. 293 und 343).

Besonders starke Schädigungen können durch gewerbliche Abwässer einsetzen. Hierüber berichten unter anderen WELDERT und KOHLSCHÜTTER⁶, PRÜTZ⁷, NOLTE⁸ und CARL⁹. Siehe auch S. 169 und 322.

Da ein gewerbliches Unternehmen die Kosten für die Reinigung seiner Abwässer in den meisten Fällen selbst übernehmen muß, wird das Interesse an der Reinigung, wie SIERP¹⁰ ausführt, erst dann größer, wenn mehrere Werke an einem Vorfluter liegen und der Unterlieger unter einem Wasser eines Oberliegers zu leiden hat.

Namentlich die Fischerei hat gegen die Verschmutzung durch gewerbliche Betriebe lebhaft Klage geführt¹¹. Siehe auch S. 297, 316, 318, 321 und 322.

Als Beispiel sei auf den Abbau von Sulfid-Celluloseabwässern hingewiesen. Nach HAUPT¹² gibt der Kaliumpermanganatverbrauch mit Sulfid-Celluloseabwässern vermischten Flußwassers ein falsches Bild. WITTMANN und WOHLFAHRT¹³ halten aber den Kaliumpermanganatverbrauch nach wie vor als wichtigen Befund im Rahmen der gesamten chemischen Wasserprüfung, wenn man die Schädigung des Vorfluters nicht nur von der biologischen Seite betrachtet. Siehe ferner S. 156.

¹ STREETER: Tendencies in standards of river and lake cleanliness. (Gesichtspunkte für Maßstäbe für die Reinheit von Flüssen und Seen.) Sewage Works Journ. 1934, 6, 721—733. Ref. Wasser u. Abwasser 1935, 33, 80.

² MAHR: Versuche zur Selbstreinigung von Abwässern. Vom Wasser 1936, 11, 198.

³ Vgl. unter anderen TIEGS: Abwasserpilze und Wasserbeschaffenheit. Vom Wasser 1938, 13, 78.

⁴ SCHNITZLER: Über die Beseitigung der gewerblichen Abwässer. Gesundh.-Ing. 1935, 58, 432.

⁵ SCHMITT: Vom Wasser 1936, 11, 210.

⁶ WELDERT u. KOHLSCHÜTTER: Die Verunreinigung der deutschen Wasserläufe, der Vierjahresplan und die Flußwasser-Untersuchungsämter. Deutsch. Kultur-Ztg. 1938, 7, 5.

⁷ PRÜTZ: Die Verunreinigung der Wasserläufe durch Kaliabwasser. Deutsch. Kultur-Ztg. 1938, 7, 11.

⁸ NOLTE: Die Verunreinigung der Flüsse durch phenolhaltige Abwässer. Deutsch. Kultur-Ztg. 1938, 7, 14.

⁹ CARL: Die Landwirtschaft braucht saubere Gewässer. Deutsch. Kultur-Ztg. 1938, 7, 23.

¹⁰ SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 471. 1938.

¹¹ SCHIEMENZ: Fischereilich-praktische Betrachtungen über die Abwässer. Fischerei-Ztg. 1936, 39, 277 u. 393. — WUNDSCH: Die Schädigung der Fischerei durch Verunreinigung der Wasserläufe. Deutsch. Kultur-Ztg. 1938, 7, 18. — Vergiftete Fische. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1935, 11, 113.

¹² HAUPT: Die Permanganatzahl bei der Beurteilung der Zellstoff-Fabrikabwässer. Vom Wasser 1935, 10, 60.

¹³ WITTMANN u. WOHLFAHRT: Die Beeinflussung der Zwickauer Mulde durch Abwässer. Gesundh.-Ing. 1937, 60, 682 u. 699.

Nach ZÜNCKEL¹ wird in sauerstoffhaltigen Wässern der Hauptanteil an gelöster organischer Substanz der Kocherabläugen nicht abgebaut. Bei Sauerstoffleere, die infolge stark zehrender Stoffe der Sulfid-Zellstoffabwässer besonders in den unteren Schichten eines tiefen Stausees unter Mitwirkung ausfallenden Schlammes leicht eintritt, setzen sich die in dem Vorfluter verbliebenen, bei Gegenwart von Sauerstoff nicht abbaubaren schwefelhaltigen gelösten Stoffe der Kocherabläugen unter starker Schwefelwasserstoffbildung um. Bei Durchmischung des Stauseewassers im Herbst kann es so weit kommen, daß die in der Tiefe aufgespeicherten Schwefelwasserstoffmengen den gesamten Sauerstoff bis an die Oberfläche des Sees aufzehren. Auch LIEBMANN² macht hierüber nähere Ausführungen.

Über den schädlichen Einfluß der Abwässer von Papierfabriken auf die Ufervegetation, die besonders unter der sekundären Verunreinigung durch Pilzwachstum leidet, berichtet unter anderen die südböhmische heimatkundliche Gesellschaft³.

Prüss⁴ stellt eine zunehmende, schon äußerlich erkennbare Verschmutzung der Ruhr durch gewerbliche Abwässer fest. Der Chloridgehalt stieg von 10 mg/Liter bis auf 38 mg/Liter. Die Zunahme des Sulfatgehaltes betrug 85,6 mg/Liter. Während im oberen Gebiet das Ruhrwasser eine Härte von 4,8° hatte, stieg diese bis zur Mündung auf 9,5° unter erheblicher Umwandlung der Carbonathärte in Nichtcarbonathärte. Das Lennewasser wird durch Einleiten eisenhaltiger Grubenwässer und Beizereiabwässer verunreinigt. Der Eisengehalt betrug meist 25 mg/Liter, stieg jedoch auch bis 50 mg/Liter Fe, während der p_H -Wert oft bis auf 5,5 herunterging.

HUSMANN⁵ hat eine weitere starke Versalzung und Verhärtung des Lippewassers festgestellt. Die Gesamthärte stieg von 14° bei Lipborg auf 24,7° in Gahlen. Auf der gleichen Strecke stieg der Chloridgehalt von 149 auf 1482 mg/Liter Cl.

Nach WITTMANN und WOHLFAHRT⁶ sind zur einwandfreien Untersuchung von Vorflutern umfassende Reihenuntersuchungen in Verbindung mit genauer Kenntnis aller Abwassereinleitungen unentbehrlich.

ILZHÖFER⁷ schlägt vor, für die Beurteilung einer durch chemische Untersuchungen nachzuweisenden Flußverunreinigung nur die bei Niederwasser gefundenen Ergebnisse heranzuziehen und empfiehlt zur Beurteilung folgende Einteilung:

1. Vorhandene Zersetzung: Durchsichtigkeit S. 22, Ammoniumverbindungen S. 61, Nitrit S. 65, Sauerstoffdefizit S. 74. Die Größe des Sauerstoffdefizits läßt unter Umständen Rückschlüsse auf die Größe der Verunreinigung zu.

2. Zersetzungsfähigkeit: Fäulnisfähigkeit S. 97, Kaliumpermanganatverbrauch S. 78, Chlorzahl S. 87, Verhältnis von Kaliumpermanganatverbrauch zur Chlorzahl S. 306, Chlorzehrung S. 86, Sauerstoffzehrung S. 75, Biochemischer Sauerstoffbedarf S. 75.

3. Ausreichende Verdünnung (für gelöste anorganische Bestandteile): elektrolitische Leitfähigkeit S. 31, Gehalt an Chlorid S. 89, besonders an Magnesiumchlorid S. 124 usw.

Bezüglich des Zersetzungsgrades gaben die stärksten Ausschläge die Bestimmung des Ammoniaks, geringe dagegen die der Durchsichtigkeit und der suspendierten Stoffe. Bei der Prüfung auf Zersetzungsfähigkeit war die beste die Sauerstoffzehrung. Der Kaliumpermanganatverbrauch gab nur geringe Ausschläge, etwas stärker die Chlorzahl sowie die Chlorzehrung. Zur Feststellung der Verdünnung des Wassers war der Chloridgehalt besser geeignet als der Abdampfdruckstand.

¹ ZÜNCKEL: Vom Wasser 1936, **36**, 209.

² LIEBMANN: Die Wirkung von Sulfid-Zelluloseabwässern auf den Chemismus der Bleilochsperre. Vom Wasser 1938, **13**, 58.

³ Südböhmische Gesellschaft für Heimatkunde bei dem Städtischen Museum in Böhmisches Budweis. Studie über die Verunreinigung des Wassers der oberen Moldau, 1937.

⁴ PRÜSS: Jahresbericht 1937 des Ruhrverbandes, Essen.

⁵ HUSMANN: Der augenblickliche Salz- und Mineralstoffgehalt des Wassers der Lippe und seine Eignung als Trink- und Brauchwasser. Gas- u. Wasserfach 1939, **82**, 182.

⁶ Siehe Fußnote 13, S. 341.

⁷ ILZHÖFER: Zur Methodik der Flußwasseruntersuchung. Gesundh.-Ing. 1930, **53**, 209.

In den meisten Fällen bietet aber die Sauerstoffzehrung oder der biochemische Sauerstoffbedarf (s. unten) den besten Beurteilungsmaßstab.

Ein besonderes Augenmerk ist auf den Nachweis und die Bestimmung von gelösten Stoffen aus gewerblichen Abwässern zu richten, z. B. Säuren, Phenole, Cyanverbindungen usw. (vgl. Beurteilung der gewerblichen Abwässer S. 337).

2. Sauerstoffzehrung und biochemischer Sauerstoffbedarf.

Nach ARDENEY¹ spielt sich der Abbauprogang der organischen Stoffe so ab, daß sich hauptsächlich Kohlensäure, Ammoniak und Wasser sowie organische Stoffe, die die Eigenschaft von Humus und Torf haben, bilden. In der zweiten Stufe wird das Ammoniak zu Nitrat oxydiert oder als Carbonat gebunden.

Im Grunde genommen bildet nach SCHULZE — FORSTER² die Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfs (BSB.) nur die folgerichtige Nutzanwendung des SPITTASCHEN³ Verfahrens zur Bestimmung der Sauerstoffzehrung (vgl. S. 75).

MEYER⁴ hat darauf hingewiesen, daß die Verbrennungswärmen von Zucker, Milchsäure, Buttersäure und m-Kresol als cal/mg wiedergegeben ziemlich die gleichen Werte ergeben wie der BSB. dieser Stoffe in 2 und 5 Tagen als mg Sauerstoff pro mg Substanz.

SCHULZE-FORSTER und GAD⁵ geben eine aufschlußreiche Zusammenstellung verschiedener Stoffe hinsichtlich des theoretischen Sauerstoffbedarfs nach der Verbrennungsformel, des BSB. nach 5 und 20 Tagen und des Kaliumpermanganatverbrauches. Das Verhältnis des aus dem Kaliumpermanganatverbrauch berechneten Sauerstoffverbrauches und des BSB. nach 20 Tagen ist bei Essigsäure, Buttersäure, Kaliumpalmitat, Bernsteinsäure und Benzoesäure ungefähr 1:1000 bis fast 1:2000, bei den einfachen Alkoholen etwa 1:100.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, die Selbstreinigungskraft eines Vorfluters auf Grund des BSB. zu berechnen. Sie können jedoch nur Anhaltspunkte geben, da sie sich meist nur auf die jeweiligen örtlichen Verhältnisse gründen. Nach WEBER⁶ wird als „benötigter BSB.“ der Sauerstoff in mg/Liter bezeichnet, der notwendig ist, um die vorhandenen Schmutzstoffe ohne Fäulnis abzubauen. Er gibt hierfür eine Berechnungsformel an. Eine andere Berechnungsformel für die Sauerstoffaufnahme gibt IMHOFF⁷. SIERP⁸ referiert ausführlich über diese Berechnungsformeln und bringt außerdem ein Referat über die Arbeit von KEHR⁹, die über ein zeichnerisches Verfahren zum Nachweis des Verlaufes des Sauerstoffhaushaltes im Fluß während der Zeit der Abwasserverarbeitung berichtet.

¹ ARDENEY, W. E.: The bio-chemical, bio-physical and physical principles underlying the self-purification of crude sewage liquor. (Die biochemischen, biophysikalischen und physikalischen Vorgänge bei der Selbstreinigung von Abwasser.) Surveyor 1932, 91—94. Ref. Wasser u. Abwasser 1932, 30, 182. — Siehe auch dieses Handbuch S. 76.

² SCHULZE-FORSTER: Schrifttum über den biochemischen Sauerstoffbedarf. Kleine Mitt. Ver. Boden-, Wasser- u. Lufthygiene 1938, 14, 227.

³ SPITTA: Untersuchungen über die Verunreinigung und Selbstreinigung von Flüssen. Arch. Hygiene 1900, 38, 233.

⁴ MEYER, H. J.: Die Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfs als Maßstab für den Reinigungsgrad von Zuckerfabrikabwässern. Vom Wasser 1929, 3, 239.

⁵ SCHULZE-FORSTER u. GAD: Der biochemische Sauerstoffbedarf und der Kaliumpermanganatverbrauch organischer Verbindungen. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1938, 14, 214.

⁶ WEBER, FR.: Beitrag zur rechnerischen Ermittlung der Selbstreinigung von Flüssen. Gesundh.-Ing. 1936, 59, 532.

⁷ IMHOFF: Taschenbuch der Stadtentwässerung. München: R. Oldenbourg 1936.

⁸ SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 249 u. 252. 1939.

⁹ KEHR: Die Sauerstofflinie. Ein Beitrag zur Berechnung der zulässigen Belastung eines Flusses mit Abwasser. Gesundh.-Ing. 1935, 58, 256.

G. Hinweise für die Beurteilung des Abwassers und der Vorfluter auf Grund der bakteriologischen Untersuchung.

(Von O. SPITTA-Hildesheim.)

I. Selbstreinigungsvorgänge.

Eine unmittelbare bakteriologische Untersuchung von Abwässern kommt nur selten in Frage, wohl nur zum Nachweis bestimmter Krankheitserreger, z. B. des Milzbrandbacillus, der Tuberkelbacillen (Abwässer von Lungenheilanstalten) usw. Solche Untersuchungen fallen aber nicht in den Rahmen dieser Ausführungen. Zur Feststellung der Wirkung von Abwasserreinigungsanlagen werden die physikalischen und chemischen Untersuchungsverfahren bevorzugt. Bakteriologische Untersuchungen können sich gelegentlich mit den Dränwässern von Rieselfeldern¹ oder mit den Abflüssen von Belebtschlammanlagen² oder mit dem Wasser von Fischteichen zu beschäftigen haben. Die Mehrzahl der sonst üblichen künstlichen Kläranlagen besitzt keine nennenswerte bakterienvermindernde Wirkung. Die „geklärten“ Abflüsse enthalten immer noch Millionen von Keimen im Kubikzentimeter. Keimzahlbestimmungen haben also hier keinen Zweck. Wegen einiger Literaturhinweise vgl. ACKLIN³. Nach der Aufnahme der Abwässer durch die Vorflut, über deren Wesen sich schon vor mehreren Jahrzehnten MAX RUBNER⁴ grundlegend ausgesprochen hat, ergeben sich für die bakteriologische Untersuchung größere Aufgaben⁵. Die Bestimmung der Keimzahl ist der beste Maßstab — vielleicht von der Feststellung des Sauerstoffhaushaltes des Gewässers abgesehen — für die Größe und Schnelligkeit der Selbstreinigungsvorgänge im Wasser und für die Verteilung des Abwassers in der Vorflut überhaupt. In großen ruhenden Wassermassen versagt die Bestimmung der Sauerstoffzehrung allerdings häufig, aber auch die Keimzahlen sind hier oft anders zu bewerten. Als wichtige Helferin tritt der bakteriologischen Prüfung natürlich die mikroskopisch-biologische Untersuchung des Wassers und der es umschließenden Ufer und des Grundes zur Seite⁶.

Bekanntlich hängt die Selbstreinigungskraft eines Gewässers von sehr verschiedenen Faktoren ab und kann nicht schematisch eingeschätzt werden. Den Einfluß häuslicher Abwässer auf die Vorflut hat F. SIERP bereits in Bd. VIII/1 besprochen (S. 236), den der gewerblichen Abwässer ebenda auf S. 479. Es kann daher auf seine Ausführungen verwiesen werden. Einiges wäre noch ergänzend zu bemerken: Auch dort, wo die Abwässer einer Stadt vom Flusse ferngehalten und z. B. durch das Rieselfverfahren oder das Belebtschlammverfahren gereinigt werden, können, falls die Stadt nach dem Mischsystem ganz oder teilweise kanalisiert ist, bei starken Regenfällen plötzliche Belastungen der Wasserläufe mit Abwasser eintreten, wenn nämlich die Notauslässe in Funktion treten. Diese

¹ KORN, O.: Die Rieselfelder der Stadt Freiburg i. Br. Chemische und bakteriologische Untersuchungen der Kanalflüssigkeit und der Dränwässer. Arch. Hygiene 1893, **32**, 173.

² BRUNS, H. u. F. SIERP: Einfluß der Schlammebebung des Abwassers auf pathogene Keime. Zeitschr. Hyg., Infekt.-Krankh. 1927, **107**, H. 3/4.

³ ACKLIN, O.: Die Beseitigung und Verwertung der Abfallstoffe. Zentralbl. Hygiene 1930, **23**, 193.

⁴ RUBNER, M.: Das städtische Sielwasser und seine Beziehung zur Flußverunreinigung. Arch. Hygiene 1903, **46**, 1.

⁵ WASER, E. u. BLÖCHLIGER: Die Beurteilung des Einflusses städtischen Abwassers auf einen Vorfluter mittels chemischer, bakteriologischer und biologischer Methoden usw. Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene 1937, **28**, 120. — GUNDEL, M. u. F. SIERP: Aufgabe und Ziele der Flußwasseruntersuchungen. Gesundh.-Ing. 1939, 289.

⁶ Nach H. LIEBMANN: Auftreten, Verhalten und Bedeutung der Protozoen bei der Selbstreinigung stehenden Abwassers (Zeitschr. Hyg., Infekt.-Krankh. 1936, **118**, 29) sind die Protozoen am Vorgang der Selbstreinigung stehenden Abwassers nicht beteiligt. Der Abbau der organischen Substanzen beruht nach ihm vielmehr auf rein bakterieller Tätigkeit.

sich bakteriologisch natürlich sehr stark bemerkbar machenden Einwirkungen sind aber verhältnismäßig rasch vorübergehender Natur¹. Über den Einfluß der Temperatur auf die Selbstreinigungsvorgänge vgl. K. VIEHL².

Zur Beurteilung des Reinheitsgrades und der Selbstreinigung eines Flusses kommt man zunächst mit der einfachen Keimzählung aus. Nur wenn es sich darum handelt, die Infektionsgefährlichkeit des verunreinigten Fluß- oder Seewassers besonders einzuschätzen, muß die Bestimmung des Colititers hinzugenommen werden. Vgl. hierzu die folgenden Abschnitte II und III.

II. Beziehungen zur Trinkwasserversorgung,

Die Nutzung unbehandelten Oberflächenwassers zur Trinkwasserversorgung findet bekanntlich nur statt aus großen und tiefen Seen und bei Talsperren³. Die bakteriologische Untersuchung vermag hier wertvolle Fingerzeige zu geben. Was die großen Seen anlangt, so hat sich infolge der besonders reichlich gebotenen Gelegenheit abgesehen von Nordamerika besonders die Schweiz⁴ eingehend mit ihrer Untersuchung befaßt.

Aus diesen Untersuchungen ergibt sich, daß die Keimzahlen des Wassers stark schwanken, daß sie gemeinhin im Winter weit höher liegen als im Sommer, und daß sie nach unten in der Regel so stark abzunehmen pflegen, daß in einer Tiefe von etwa 30 m das Wasser rein genug ist, um es zu rechtfertigen, es für Trinkwasserversorgungen heranzuziehen. Allerdings wird man auch hier die Möglichkeit der Desinfektion vorsehen. Über die Wasserversorgung der am bis 250 m tiefen Bodensee⁵ gelegenen Orte, von denen einige das Wasser des Sees ohne besonders nachdrückliche Aufbereitung verwenden, ist ungefähr das gleiche zu sagen. Die Feststellung des Colititers ist in diesen Fällen wichtiger als die Bestimmung der Keimzahl, da diese unter den hier vorliegenden Verhältnissen lediglich ein Indicator für die jeweils im Wasser vorhandenen Bakteriennährstoffe ist.

Den großen natürlichen Wasserbecken an die Seite zu stellen sind die in Form der Talsperren künstlich geschaffenen Wasseransammlungen. Allgemeines über sie findet man unter anderen bei SPITTA und REICHLÉ⁶, grundlegende Untersuchungen, besonders auch über die Bewertung ihrer Infektionsgefährlichkeit⁷, zeigten, daß eine gewisse Vorsicht in seuchenhygienischer Beziehung geboten ist. Weitere Schrifttumsnachweise siehe unter anderen bei STUNDL⁸.

Die Frage, ob und inwieweit die Höhe des Keimgehaltes des Rohwassers jeweils den Keimgehalt des Filtrates beeinflusst, ist sowohl für die künstliche Sandfiltration⁹ wie für das uferfiltrierte Grundwasser¹⁰ oft erörtert und untersucht worden¹¹. Es handelt sich dabei um die Frage, ob zeitweise im Filtrat sich einstellende sprunghafte Keimsteigerungen ihre Ursache der

¹ BÖTTCHER: Feststellung des Einflusses der Notauslässe der Stadtentwässerung auf die Berliner Gewässer während der Jahre 1932—1935. *Gesundh.-Ing.* 1936, 415 u. 429.

² VIEHL, K.: Der Einfluß der Temperatur auf die Selbstreinigung des Wassers unter besonderer Berücksichtigung der bakteriologischen Verhältnisse. *Zeitschr. Hyg., Infekt. Krankh.* 1939, 122, 81. ³ Vgl. SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 39—43. 1939.

⁴ GONZENBACH, W. VON: Wissenschaftliche Erforschung des Zürichsees in den Jahren 1929—1933. Zürich 1936. — WÄSER, E. u. G. BLÖCHLIGER: Untersuchung des Zürichsees 1936—1938. Zürich 1939. — MINDER, L.: Untersuchungen am Bielersee. Zürich 1936.

⁵ BAUER, O.: Die Trinkwasserversorgung der Bodenseeorde. Diss. Freiburg i. Br. 1937.

⁶ SPITTA, O. u. K. REICHLÉ: Wasserversorgung. Im Handbuch der Hygiene von RUBNER-V. GRUBER-FICKER, 2. Aufl., S. 125—133. Leipzig: S. Hirzel 1924.

⁷ BRUNS, H., R. KOLKWITZ u. K. SCHREIBER: Talsperrenwasser als Trinkwasser. *Mitt. Landesanstalt Wasserhygiene* 1913, 17, 230.

⁸ STUNDL, K.: Untersuchungen zur Hygiene und Biologie des Wassers von Talsperren. *Zeitschr. Hyg., Infekt.-Krankh.* 1939, 122, 103.

⁹ ÖTTINGER, W.: Die bakteriologische Kontrolle von Sanfilteranlagen. *Zeitschr. Hyg., Infekt.-Krankh.* 1912, 71, 1—156.

¹⁰ Vgl. SIERP: Dieses Handbuch, Bd. VIII/1, S. 32. 1939.

¹¹ SPITTA u. REICHLÉ: s. Fußn. 6 S. 91—95. — BRUNS, H.: Hygienische Probleme der Wasserversorgung an der Ruhr. *Gas- u. Wasserfach* 1932, Nr. 28. — GUNDEL, M. u. K. H. TÄNZLER: Über die Abhängigkeit der Beschaffenheit des Trinkwassers der Wasserwerke an der Ruhr von der Beschaffenheit des Ruhrwassers. *Zeitschr. Hyg., Infekt.-Krankh.* 1937, 119, 716.

Durchwanderung von Bakterien unmittelbar aus dem Rohwasser, also z. B. aus dem Flußwasser, verdanken, oder ob es sich, etwa bei steigendem Wasserstand des Flusses, im wesentlichen um ein Auswaschen harmloser Bodenbakterien handelt. Für die regelmäßige Kontrolle ist auch hier die Keimzählung nicht zu entbehren, zur Beurteilung einer drohenden Infektionsgefahr wird man aber sein Urteil nach dem Ausfall des Colititers zu richten haben. Da uferfiltriertes Grundwasser heute eine große Rolle bei der Trinkwasserversorgung der Städte spielt, wird man — übrigens schon aus ästhetischen Gründen — danach streben, die bakterielle Verunreinigung der Flüsse möglichst niedrig zu halten. Auch aus diesem Grunde kann daher die bakteriologische Überwachung des Flußwassers geboten sein.

III. Beziehungen zur Bäderfrage.

Die immer mehr zunehmende Verschmutzung der Wasserläufe und Seen hat dem Baden darin im Laufe der Zeit zweifellos Abbruch getan. An Stelle der natürlichen Freibäder sind in großer Zahl die künstlich erstellten sog. Sommerbäder getreten. So sehr man sie begrüßen kann, so wenig kann man sich damit abfinden, daß das Baden im offenen Fluß oder im See wegen angeblicher und wirklicher Gesundheitsgefährdung der Badenden zurückgedrängt wird. Ein Erlaß des Reichs- und Preuß. Ministers des Innern vom 5. Juni 1936 regt an, die körperliche Ertüchtigung der Jugend durch solche und andere Bäder zu heben, ein Erlaß des Reichsernährungsministeriums vom 3. Februar 1935 veranlaßt die Städte, künftig in allen Fällen einer geplanten Abwasserreinigung oder Erweiterung einer vorhandenen zu prüfen, ob nicht landwirtschaftliche Verwertung der Abwässer mit wirtschaftlich vertretbaren Mitteln möglich ist. Zweifellos werden bei Befolgung dieses Erlasses die Aussichten für eine allmähliche Sanierung der Wasserläufe steigen und damit wird sich auch die Bade- freudigkeit in den offenen natürlichen Gewässern wieder heben.

Es wird nun oft die Frage aufgeworfen, welchen Sauberkeitsgrad ein Fluß- bzw. Seewasser besitzen muß, um es unbedenklich zu dem genannten Zweck empfehlen zu können, d. h. wie groß die Gefahr ist, sich beim Baden in einem durch Abwässer verunreinigten Flußwasser zu infizieren. Die ästhetische Seite der Angelegenheit mag hier unerörtert bleiben. Die bei dieser Frage zu beobachtenden Gesichtspunkte sind unlängst zusammengestellt worden¹. Dasselbst ist auch ein Teil des Schrifttums angegeben. Für die Beurteilung der Verhältnisse wird man wieder in erster Linie die Bestimmung des Colititers heranziehen. Nach BÜRGER² und nach NEHRING³ kann erst ein Wasser mit einem Colititer von 0,01 als so weitgehend mit Fäkalstoffen verschmutzt gelten, daß das Baden in ihm gesundheitliche Bedenken auslösen muß. Ich möchte annehmen, daß ein hygienisch leidlich gutes Flußbadwasser nicht mehr als 10 Colibakterien in 1 ccm haben sollte. Nach den Erfahrungen von GUNDEL und TRÜB⁴ lassen die hygienischen Zustände in vielen Freibädern noch zu wünschen übrig.

Anders ist das Wasser von Hallenbädern und künstlich erstellten Sommerbädern zu beurteilen, das in der Mehrzahl der Fälle aufbereitet und desinfiziert wird. Ebenso wie man von einem desinfizierten Trinkwasser besonders niedrige Keimzahlen und einen besonders geringen Gehalt an *B. coli* erwartet, ebenso sollte ein gefiltertes und gechlortes Schwimmbeckenwasser bakteriologisch niedrige Werte zeigen.

Immerhin scheint mir, daß dabei öfter etwas über das Ziel hinausgeschossen wird, wenn man z. B. Keimzahlen nur bis 200 und einen Colititer von 100 erlauben will⁵. Dabei mag

¹ SPITTA, O.: Die Verunreinigung der Flüsse durch Abwässer hygienisch-bakteriologisch betrachtet, im Hinblick auf ihre Benutzung zu Badezwecken. Städtereinigung 1938, 643, 667.

² BÜRGER, B.: Hygienische Anforderungen an Schwimmbäder. Veröffentl. deutsch. Ges. Volksbäder Berlin 1925, 37.

³ NEHRING, E.: Grundlegende hygienische Gesichtspunkte über die Benutzung der öffentlichen Gewässer zu Badezwecken. Deutsch. Arch. Leibesübungen 1931, 5, Nr. 14, 263 (zitiert nach KLUT).

⁴ GUNDEL, M. u. P. TRÜB: Untersuchungen zur Hygiene der Freibäder. Öffentl. Gesundheitsdienst 1939, 5 A, 213.

⁵ DITTHORN, F.: Fünf Jahre hygienische Kontrolle von Groß-Berliner Badeanstalten. Gesundh.-Ing. 1931, 541—546.

zugegeben werden, daß das Zusammendrängen so vieler Personen in einer immerhin — verglichen mit der fließenden Welle des Naturflußbades — beschränkten Wassermenge besondere hygienische Maßnahmen erfordert. Der Nachweis, daß durch Bäder Krankheiten in beachtlicher Menge übertragen werden, ist übrigens bisher stets nur unvollkommen gelungen¹. v. GONZENBACH² hält die Gefährdung Badender in einem verunreinigten Gewässer für äußerst gering, wenigstens in unseren Breiten (im Gegensatz zu den Tropen). Immerhin hält er in Epidemiezeiten die Abwasserchlorung für empfehlenswert.

Hierzu wäre zu bemerken, daß im Deutschen Reiche nach der Verordnung des Reichsministers des Innern, betreffs Bekämpfung übertragbarer Krankheiten vom 1. Dezember 1938 (Reichsgesetzbl. I S. 1721), beim Auftreten gehäufter Fälle von Typhus, Paratyphus oder übertragbarer Ruhr die Benutzung der dem öffentlichen Gebrauch dienenden Bade- und Waschanstalten verboten oder beschränkt werden kann (§ 19). Das gleiche gilt nach dem Reichsseuchengesetz (§ 17) beim Auftreten der asiatischen Cholera.

Hinsichtlich der bakteriologischen Kontrolle des Beckenwassers bestehen insofern unter den Sachverständigen gewisse Meinungsverschiedenheiten, als einige auf die Keimzahl keinen Wert legen, andere ihre Feststellung für nützlich halten. So betont S. HOFFMANN³, meines Erachtens mit Recht, daß die Zunahme des Keimgehaltes des Badewassers — in der Hauptsache saprophytische Keime — zwar ein Anzeichen fortschreitender Verunreinigung ist, daß sie aber nicht eine Handhabe für das Urteil über die Infektionsgefährlichkeit des Wassers abgeben kann. W. KRUSE⁴ hält die übliche Keimzählung, die sich im großen und ganzen für die Beurteilung fließenden Wassers gut bewährt hat, für die Beurteilung von Badewässern ganz ungeeignet. Siehe auch S. 326.

Bei der Feststellung der Keimzahlen des desinfizierten Wassers ist zu bedenken, daß bisweilen durch im Wasser verbliebene Chlorreste oder durch Schädigung der Lebenskraft der Keime eine zu niedrige Keimzahl vorgetäuscht wird, wenn die Gelatineplatten in der üblichen Weise bei Zimmertemperatur aufbewahrt und bereits nach 48 Stunden gezählt werden. REMY⁵ hat daher 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. Das ist indessen, wie mir scheint, auch nicht die Hauptsache. Das wesentliche Moment bleibt die Abtötung der Colibakterien. Man kann also bei der Desinfektion des Bassinwassers wohl verlangen und rechtfertigen, daß grundsätzlich *Bacterium coli* in 50 ccm Wasser nicht mehr nachweisbar ist.

Nach den Feststellungen über die bakteriologische Beschaffenheit des Beckenwassers des Städtischen Hallenschwimmbades Gelsenkirchen empfehlen BRUNS und TÄNZLER⁶ die Ergänzung der chemischen und bakteriologischen Untersuchungen der Badewässer durch mikroskopisch-biologische Prüfungen und durch Ortsbesichtigung.

IV. Natureis.

Das aus verunreinigten Wasserläufen gewonnene Eis ist wegen seines gelegentlichen Gehaltes an pathogenen Keimen (z. B. Paratyphusbacillen) ungeeignet zur unmittelbaren Kühlung von Nahrungsmitteln und Speisen, die ohne vorherige Erhitzung genossen werden⁷. Lebensmittel, die mit Natureis in Berührung kommen, sind im Sinne des Lebensmittelgesetzes als verdorben anzusehen. In manchen Orten ist daher durch Polizeiverordnung die Lieferung von Natureis an Haushaltungen verboten.

¹ BEGER, H.: Zur Frage der Übertragung von Krankheiten durch Hallenschwimmbäder. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1935, 11, 1. Dasselbst auch Angabe des Schrifttums.

² v. GONZENBACH: Das Problem der Gewässerverunreinigung und deren Verhütung. Wasser- u. Energiewirtschaft 1937, Nr. 1/2.

³ HOFFMANN, S.: Zur Beurteilung der bakteriologischen Beschaffenheit von Badewässern künstlich erstellter Freibäder. Arch. Hygiene 1937, 118, 180.

⁴ KRUSE, W.: Die Schäden der Chlorung des Wassers und ihre Vermeidung durch Versilberung. Arch. Hygiene 1939, 122, 177.

⁵ REMY, E.: Beurteilung chlorierter Badewässer. Arch. Hygiene 1934, 112, 14.

⁶ BRUNS, H. u. K. H. TÄNZLER: Zur hygienischen Beurteilung von Hallenschwimmbädern. Vom Wasser 1936, 11, 96.

⁷ MERRES, E. u. W. MÜLLER: Zur Verwendung von Eis bei der Kühlung von Lebensmitteln. Reichsgesundheitsblatt 1935, 821.

Untersuchung und Beurteilung des Kesselspeisewassers und Kesselwassers⁽¹⁾.

Von

Dozent Dipl. Chem. **DR. A. SPLITTGERBER**-Berlin.

Mit 6 Abbildungen.

A. Einleitung.

Die in Bd. VIII/1, S. 698 nur kurz gestreiften Untersuchungsverfahren werden in dem nun vorliegenden Buchteil aus Gründen der Platzbeschränkung nur insoweit ausführlich gebracht, als für das Gebiet Kesselspeisewasser, die aus der Trinkwasser- und Abwasseruntersuchung bekannten Untersuchungsverfahren nicht geeignet sind; dabei ist aber durch zahlreiche Hinweise auf die Bearbeitung dieses Hauptgebietes durch OLSZEWSKI in diesem Bande für eine möglichst enge Verbindung der Gebiete gesorgt worden.

¹ Mit den Nummern des nachstehenden Literaturverzeichnisses wird im Text bei den betreffenden Autorennamen verwiesen.

b) Zu den Abbildungen hat die „Vereinigung der Großkesselbesitzer e. V. Berlin“ einen großen Teil der Vorlagen freundlichst zur Verfügung gestellt, wofür ihr auch an dieser Stelle der Dank ausgesprochen wird.

² Siehe U. EHRHARDT: Die Auswirkungen des Maß- und Gewichtsgesetzes vom 13. 12. 35 auf die Praxis des analytischen Chemikers. Chem. Fabrik 1938, **11**, 162—164.

³ In den Größen von 0,030 Liter an zu erhalten bei den Deutschen Waffen- und Munitionsfabriken A.-G., Werk Karlsruhe (Baden).

⁴ Regeln für Abnahmeversuche an Dampfkesseln. DIN 1242, S. 9, Ziff. 156/157. Berlin: VDI-Verlag und Beuth-Verlag 1934.

⁵ Nach SPEYERER u. SAUER: Vollständige Zahlentafel und Diagramm für das spezifische Volumen des Wasserdampfes bei Drücken zwischen 1 und 270 ata. Berlin: VDI-Verlag 1930.

⁶ Arch. Wärmewirtsch. 1933, **14**, H. 10, 266.

⁷ Einheitsverfahren der physikalischen und chemischen Wasseruntersuchung, herausgegeben von der Fachgruppe für Wasserchemie (einschließlich Abfall- und Korrosionsfragen) des Vereins deutscher Chemiker e. V. Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H. 1936.

⁸ Chem. Fabrik 1931, **4**, H. 17, 198.

⁹ Nach Zeitschr. Dampfkesseluntersuchungs- und Versicherungsges. a. G., H. 2, S. 13. Wien 1938.

¹⁰ Bestimmung der Härte in härtearmen Wässern. Vom Wasser 1934, **8**, Teil 2, 138—152.

¹¹ J. TILLMANS u. O. HEUBLEIN: Zeitschr. angew. Chem. 1911, **24**, 876. — A. SPLITTGERBER u. E. NOLTE: Untersuchung des Wassers, S. 291. Berlin u. Wien: Urban & Schwarzenberg 1931.

¹² Ein neuer Mischindikator. Deutsch. Zuckerind. 1936, **61**, H. 16, 361, 362.

¹³ Vgl. Bd. VIII/1, S. 690, Abb. 12 u. ds. Bd., S. 374.

¹⁴ Die Bestimmung der Alkalität sowie der Natronzahl in Kesselwässern. Vom Wasser 1934, **8**, Teil 2, 178.

¹⁵ Laboratorium der Eintracht-Braunkohlenwerke in Welzow (Niederlausitz).

¹⁶ Die Grundlage der Theorie der Metallkorrosion. Korrosion V. (VDI-Verlag, Berlin) 1936, 6—9.

¹⁷ Die Alkalitätszahl im Kesselbetrieb. Einführung und Begründung eines neuen Begriffes. Arch. Wärmewirtsch. 1937, **18**, H. 8, 209.

¹⁸ R. MÜLLER: Nachprüfung des Sulfatbestimmungsverfahrens von MUTSCHIN und POLLACK durch Titration mit Bariumchloridlösung unter Verwendung von Natriumrhodizonat als Indikator. Vom Wasser 1937, **12**, 290—306.

Bei der Bearbeitung des Abschn. IV 14a: Berechnung der zur Wasseraufbereitung erforderlichen Zusätze wurde die Gelegenheit benutzt, die seit der Bearbeitung des entsprechenden Abschnittes in Bd. VIII/1, S. 610—612 gerade auf diesem Gebiete bekanntgewordenen zahlreichen wichtigen Neuerungen als Ergänzung zu den Darlegungen des vorigen Bandes mit einzuflechten.

¹⁹ Vom Wasser 1937, **12**, 366—380.

²⁰ In welcher chemischen Form befindet sich die Kieselsäure im Wasser? Wochenschr. Brauerei 1925, **42**, 59; Ref. C. 1925 II, 333.

²¹ Die charakteristischen Eigenschaften deutscher Rohwässer für die Kesselspeisung. Buch „Speisewasserpflege“, herausgegeben von der Vereinigung der Großkesselbesitzer e. V., S. 7—12 (vergriffen). Berlin-Charlottenburg 1926.

²² Gegenwart von Silikaten in natürlichen Wässern. Ind. engin. Chem., Analytical Ed. 1929, **1**, 200. Urbana (Illinois); Ref. C. 1930 I, 3590.

²³ Über die Bestimmung der Kieselsäure im Wasser. Chem.-Ztg. 1930, **54**, H. 103, 996.

²⁴ Man hüte sich vor der Verwendung des sog. Stanniols des allgemeinen Handels, das heute in Abweichung von seinem Namen nicht mehr aus Zinn, sondern aus Aluminium zu bestehen pflegt.

²⁵ Die Filterung des Wassers vor der Durchführung der Bestimmung ist unbedingt nötig. Es kann besonders bei Enthärtung des Wassers im Kessel bzw. bei Zersetzung vorhandenen alten Kesselsteins vorkommen, daß sich das Kesselwasser nicht ganz klar filtern läßt. In solchem Falle versetzt man die zur Prüfung des Phosphatgehaltes bestimmte Kesselwasserprobe mit einer Messerspitze chemisch reinen Kochsalzes und kocht dann kurze Zeit auf. Beim Filtern läuft dann ein klares Filtrat ab.

Anstatt dessen kann man auch Entfärbungskohle verwenden, oder endlich durch Zugabe von besonders hergestellten Filterpapierkügelchen oder -tabletten in dem zu filternden Wasser einen dicken Filterbrei erzeugen [Tabletten Nr. 292 der Fa. G. Schleicher & Schüll in Düren (Rhld.)].

²⁶ Die Temperatur der Lösung ist möglichst genau einzuhalten, da die Zeit der Ausfällung von der Temperatur mit abhängig ist.

²⁷ F. LIENEWEG u. O. DOBENECKER: Konzentrationsbestimmungen von Flüssigkeiten durch Leitfähigkeitsmeßgeräte. Siemens-Zeitschr. 1937, **17**, H. 4, 172.

²⁸ Kl. 42, 3/04. J. 60041. Erfinder W. GEISLER und M. WERNER. — Verfahren zur Bestimmung und Regulierung des Salzgehaltes alkalischer Kesselwässer durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit. Angemeldet 22. 12. 37, ausgelegt 21. 9. 39.

Anspruch: Verfahren zur Bestimmung und Regulierung des Salzgehaltes alkalischer Kesselwässer durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit, dadurch gekennzeichnet, daß vor der Messung der Leitfähigkeit die alkalischen Bestandteile des Wassers mit einer schwachen Säure, z. B. Kohlensäure, neutralisiert werden.

²⁹ Prüfung des Dampfkondensats auf Güte und Reinheit. Combustion 1938, **9**, Märzheft; Ref. Wärme 1938, **61**, 533.

³⁰ Anstatt Platinschalen haben sich auch Schälchen aus V2A-Stahl (12—14 cm Durchmesser, 2,5 mm Dicke, 1,90 RM. bei Gebr. Buddeberg, Mannheim) sehr bewährt; von der Verwendung von Porzellanschalen soll möglichst abgesehen werden; ist aber ihre Benutzung nicht zu vermeiden, dann muß beachtet werden, daß die beim Eindampfen auf einer Gasflamme erhaltenen Werte durchweg etwas höher liegen als die durch Eindampfen auf dem Wasserbade erhaltenen, wenn man anstatt der Platinschalen Porzellanschälchen verwendet. Der Unterschied wird erklärt durch geringe Abnahme des Gewichtes der Porzellanschalen bei langem Umspülen mit Wasser bzw. Dampf.

³¹ Es ist anzustreben, die Dichte als Spez. Gewicht anzugeben.

³² Ausgearbeitet nach I. C. ZIEMANN: Die Dampfturbinen, Teil III, S. 135. Berlin-Leipzig: de Gruyter & Co. 1924. (Slg. Göschen, Nr. 716.). — 2. HÜTTE: Taschenbuch für den praktischen Chemiker, 2. Aufl., S. 579. Berlin: W. Ernst & Sohn 1927.

³³ Über die Brauchbarkeit des neuen sog. Generalindikators für den Meßbereich 1—13, der von O. SCHMIDT (Chem.-Ztg. 1936, **60**, 946) beschrieben wird, fehlen noch zuverlässige Angaben.

³⁴ A. SPLITTGERBER: Korrosionen im Dampfkesselbetrieb. Vom Wasser 1938, **13**, 190.

³⁵ Seewasserdestillat kann infolge Zersetzung von Chlormagnesium bei Verdampfer-temperaturen über 106° C freie Salzsäure enthalten.

³⁶ A. SPLITTGERBER: Physikalische und chemische Untersuchungen für die Kesselspeisewasserpflege. Abschnitt aus BERL-LUNGE: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., Bd. II, Teil 1, S. 143—233. Berlin: Julius Springer 1931.

³⁷ Journ. ind. engin. Chem. 1923, **15**, 593. — C. 1923, IV, 887.

³⁸ 1° Bé bei 20° C = 6000—10 000, im Mittel 8000 mg/Liter Abdampfrückstand je nach Wasserzusammensetzung [für Kochsalz (NaCl) 10 000, Natronsalpeter (NaNO₃) 10 000,

Die bei der Kesselspeisewasseraufbereitung sehr wichtige Wertbestimmung der Zusatzchemikalien zur Klärung und Schönung (Kalk, Aluminat, Eisen-, Aluminium- und Magnesiumsulfat, Entfärbungskohle), Entsäuerung (Alkalien, Kalk, Magnesia, Magnomasse), Enthärtung durch Chemikalien (Kalk, Alkalien,

Glaubersalz (Na_2SO_4) 8000, Natriumsulfit (Na_2SO_3) 8000, Trinatriumphosphat (Na_3PO_4) 8000, Soda (Na_2CO_3) 8000, Natronwasserglas (Na_2O , 3,5 SiO_2) 7000, Ätznatron (NaOH) 6000 mg/Liter]. Umrechnung des Spez. Gewichtes in $^\circ\text{Bé}$ in Abschn. 8c (Dichte) (S. 365).

³⁹ Zur Frage der Untersuchung von phosphathaltigem Kesselschlamm und phosphathaltigen Kesselsteinansätzen. Vom Wasser 1934, 8, Teil 2, 180, 181.

⁴⁰ Zwanglose Mitt. deutsch. u. österr. Verb. Materialprüf. Techn. April 1930, Nr. 18, 247, 248. Literatur: H. LEITMEIER und F. FEIGL; F. FEIGL und P. KRUMHOLZ.

⁴¹ Ausgewählte chemische Untersuchungsmethoden für die Stahl- und Eisenindustrie, S. 8, 9, 49, 94, 101, 103, 106. Berlin: Julius Springer 1936.

⁴² H. u. W. BILTZ: Ausführung quantitativer Analysen. Leipzig: S. Hirzel 1930.

⁴³ Speisewasser und Speisewasserpflege im neuzeitlichen Dampfkraftbetrieb, S. 165. Berlin: Julius Springer 1931.

⁴⁴ I. K. RUMMEL (Iron Age 1929, 124, 1525), wiedergegeben nach STUMPER (Arch. Wärmewirtschaft. 1931, 12, 41—43), erhöht Sauerstoffgehalt den Angriff von Eisen durch Wasserdampf sehr stark. Der Angriff des Eisens durch sauerstofffreien Wasserdampf ist bis zu 425° Dampftemperatur und 510° Temperatur des Überhitzerrohres zu vernachlässigen. Sonderstähle halten höhere Temperaturen aus. Während die Alkalität des Kesselwassers praktisch keinen Einfluß auf den Angriff des Eisens durch reinen Wasserdampf auszuüben scheint, bremst sie die Wirkung des Sauerstoffes.

⁴⁵ Das System Eisenoxydul-Eisenoxyduloxyd. Arch. Eisenhüttenwesen 1932/33, 6, 109—111; Ref. Stahl u. Eisen 1932, 52, H. 37, 908.

⁴⁶ GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. Eisen, System Nr. 59, 8. Aufl., Teil A und B.

⁴⁷ R. STROHECKER: Untersuchung von Trink- und Brauchwasser. Abschnitt aus „Chemisch-technische Untersuchungsmethoden“, Ergänzungswerk zu 8. Aufl., Bd. II, S. 218. Berlin: Julius Springer 1939.

⁴⁸ Kl. 421 3/02 vom 22. 4. 33 ab. Patentanspruch „Reagenzmittel zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration unter Verwendung von Farbindikatoren, dadurch gekennzeichnet, daß das Reagenzmittel als fester Stift ausgebildet ist, der Farbindikatoren in Vereinigung mit einer neutralen, stark reflektierenden Trägersubstanz, z. B. Schwerspat, Stärke, Zinkstearat od. ähnl. enthält“.

Je nach der Färbekraft des Indikatorstoffes werden zur Herstellung der Reagenzstifte 0,25—5% des Farbindikators mit der Trägersubstanz vermischt.

⁴⁹ a) Chemiker-Fachausschuß bei der „Metall und Erz e. V. deutsche Gesellschaft für Erzbergbau, Metallhüttenwesen und Metallkunde“. Ausgewählte Methoden für Schiedsanalysen und kontradiktorisches Arbeiten bei der Untersuchung von Erzen, Metallen und sonstigen Hüttenprodukten, 2. Aufl., 1931, 3. Aufl. in Vorbereitung.

b) C. KRUG: Die Praxis des Eisenhüttenchemikers, 2. Aufl., S. 29, 61, 62, 125, 135, 138, 146, 148—152. Berlin: Julius Springer 1923.

c) FR. HEINRICH u. F. PETZOLD (Dortmund): 1. BERL-LUNGE, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, Bd. II, Teil 2, 8. Aufl., S. 1150—1169. Berlin: Julius Springer 1932. 2. Ergänzungswerk zu 1., Bd. II, S. 616—626. Berlin: Julius Springer 1939.

⁵⁰ K. WAGENMANN (Eisleben): 1. BERL-LUNGE (vgl. Literaturverzeichnis Nr. 49) (1), S. 1170—1289. 2. Ergänzungswerk (vgl. Literaturverzeichnis Nr. 49) (2), S. 627—634.

⁵¹ Wasser—Kohle—Öl. Ausgewählte Untersuchungsvorschriften zur Kontrolle technischer Betriebe. Hilfsbuch für den Laboratoriumsgebrauch. Zusammengestellt von Dipl.-Ing. WERNER KRUTZSCH. Herausgeber: Schering-Kahlbaum-A.-G., Berlin. (Nicht im Handel.) Vgl. auch Vom Wasser 1937, 12, 387, 388.

⁵² Vgl. Bd. VIII/1, S. 678, Fußnote 2 und S. 689.

⁵³ Die Berechnung der Chemikalienzusätze bei Wasserenthärtung nach dem Kalk-Sodaverfahren mit Trinatriumphosphatnachbehandlung. Eine chemisch-physikalische Betrachtung. Vom Wasser 1935, 10, 265—289.

⁵⁴ Zeitschr. öffentl. Chem. 1907, 13, 23.

⁵⁵ THIEL-STROHECKER-PATZSCH: Taschenbuch für die Lebensmittelchemie, S. 43, Tafel 11. Berlin-Leipzig: de Gruyter & Co. 1938.

⁵⁶ Die Kesselsteinbildung, Teil 1. Die Herstellung von Hydroxylapatit. Von L. M. CLARK u. W. F. GERRARD. Teil 2. Die Löslichkeit von Hydroxylapatit in Gegenwart von Calciumsulfat im Bereich von 150 — 300°C . Einwirkung von Natriumsulfat und darauf von Natriumhydroxyd. Von L. M. CLARK u. E. HUNTER. Teil 3. Calciumhydroxyd als ein Bestandteil von Kesselstein. Von L. M. CLARK u. W. F. GERRARD. Journ. Soc. chem. Ind. London 1938, 57, H. 9, 295—297, 298—301, 302. Ref. Feuerungstechnik 1939, 27, H. 5, 155.

Bariumsälze, Phosphate), Enthärtung durch Basenaustauscher (Natriumchlorid, Salzsäure und Schwefelsäure) und Entgasung (Sulfite) wird in einem besonderen Hauptabschnitt: Untersuchung der chemischen Zusatzmittel

⁵⁷ Über die Umsetzung von Trinatriumphosphat mit Härtebildnern in wässriger Lösung. Vom Wasser 1934, 8, Teil 2, 67—76.

⁵⁸ A. SPLITTGERBER: Prüfung der Röhrenenthärtungsanlagen der Chemischen Fabrik Budenheim in Mainz. DRP. 625184, 629729 und 620500. Vom Wasser 1937, 12, 341—365. Ferner A. SPLITTGERBER: Betriebsergebnisse einer Röhrenenthärtungsanlage. Arch. Wärme-wirtschaft. 1937, 18, H. 11, 301—304.

⁵⁹ Patentanmeldung der I.G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., betreffs Verfahren zur Enthärtung von Rohwasser (I 52562, Kl. 85 b 1a) vom 15. 6. 35, ausgelegt 9. 2. 39.

⁶⁰ Verfahren zum Enthärten von Wasser durch Basenaustausch unter Verwendung von Braunkohle. DRP. 460743 für K. MORAWE, vom 1. 11. 24 ab, ausgegeben 5. 6. 28; vgl. Wärme 1938, 61, H. 50, 935 und 1939, 62, H. 5, S. 89.

⁶¹ L'échange d'ions et ses applications. Bull. Soc. chim. France 1939, 6, H. 1, 55—70. Ref. Wärme 1939, 62, H. 27, 453.

⁶² Untersuchungen mit verschiedenen Basenaustauschern. Vom Wasser 1938, 13, 140—152.

⁶³ Betriebsergebnisse einer Wasserstoffpermutit-Enthärtungsanlage. Arch. Wärme-wirtschaft. 1938, 19, H. 5, 129—131.

⁶⁴ Der Entsalzungsvorgang von Wasser durch Aufspaltung der Salze. Chaleur et Ind. 1938, 19, H. 215, 245, 246; H. 216, 291—298; H. 217, 330—332.

⁶⁵ Applications of carbonaceous zeolites to water softening. Journ. Amer. Water Works Assoc. 1938, 30, H. 6, 947—973.

⁶⁶ Carbonaceous zeolites. — An advance in boiler-feedwater conditioning. Trans. Amer. Soc. mechan. Engrs. 1938, 60, H. 4, 315—325. — Feuerungstechnik 1938, 26, H. 12, 381.

⁶⁷ Carbonaceous zeolites. — An advance in boiler-feedwater conditioning. Trans. Amer. Soc. mechan. Engrs. 1939, 61, H. 2, 159, 160.

⁶⁸ Treatment of boiler feedwater by Zeo-Karb-Process. Combustion 1939, 10, H. 11, 35—40.

⁶⁹ P 72616, Kl. 12i 33. Patentanmeldung der Permutit-A.-G., Berlin, betreffend Verringerung des Färbvermögens kohlenstoffhaltiger Basenaustauscher vom 4. 2. 36, ausgelegt 15. 12. 38.

⁷⁰ Wasserstoffaustauscher aus kohlenstoffhaltigem Material. Französisches Patent Nr. 817881 vom 16. 2. 37, deutsche Priorität 20. 2. 36 für die I.G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M.

⁷¹ I. 56464, Kl. 12i 33. Patentanmeldung der I.G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. in Verbindung mit W. HARZ und F. GERSTNER, betreffend Verfahren zur Herstellung von Kationenaustauschern aus körniger Aktivkohle.

⁷² Verfahren zum Enthärten von Wasser unter Herstellung salzärmer Wässer, gekennzeichnet durch umschichtige Anwendung von 2 Basenaustauschfiltern aus Natrium- bzw. Wasserstoff-Basenaustauschmasse, DRP. Nr. 671508 vom 8. 2. 31, ausgegeben 8. 2. 39 für Permutit-A.-G., Berlin; vgl. Chem. Fabrik 1939, 12, H. 23/24, 297.

⁷³ Englische Patente Nr. 450308 und 450309 vom 13. 11. 34 ab (erteilt 13. 7. 36).

⁷⁴ Department of Scientific and Industrial Research: a) Water Supplies and Sanitation, Summary of the report of the Water Pollution Research Board for the year ended 30th June 1935. — Published by H. M. Stationary Office. — Ind. engin. Chem. 1936. — New Edition 14, 3; Ref. Chem. Fabrik 1936, 9, H. 9/10, 118, 119. — Chemische Ind. Gemeinschafts-ausgabe 1936, 59, H. 9, 202; 1939, 62, H. 11, 270, 271. — Angew. Chem. 1939, 52, H. 11, 215.

b) Report of the Water Pollution Research Board for the year ended 30th June 1936. — Published by H. M. Stationary Office. Aadastral House, Kingsway, London W. C. 2; Ref. Wasser u. Abwasser 1937, 35, H. 6, 173.

⁷⁵ Removal of dissolved mineral solids from water by organic exchange filters. Journ. Amer. Water Works Assoc. 1937, 29, H. 10, 1526—1532. Ref. Wasser u. Abwasser 1937, 36, H. 2, 45, 46. — Wärme 1938, 61, H. 50, 935.

⁷⁶ Conditioning feedwater for steam generators. Mechan. Enging. 1938, 60, H. 3, 223—230. Ref. Feuerungstechnik 1938, 26, H. 12, 380, 381.

⁷⁷ Organolites, Organic Base-Exchange Materials. Ind. engin. Chem. 1938, 30, H. 3, 358—363.

⁷⁸ Alkali adsorption by synthetic resins. Journ. physical Chem. 1938, 343—352.

⁷⁹ Über die Herstellung und Anwendung neuerer Austauschadsorbentien, insbesondere auf Harzbasis. Beiheft Nr. 31 zu der Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker. Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H. 1939. Auszug in Angew. Chem. 1939, 52, H. 11, 215.

⁸⁰ Die Anwendung von Ionenaustauschern auf Kunstharzbasis zur Entsalzung von Wässern. Angew. Chem. 1939, 52, H. 47, 679—681.

⁸¹ A. SPLITTGERBER: Die Kieselsäure und ihre Bedeutung im Hochdruck-Kesselbetrieb. Vortrag. Mitt. Ver.igg. Großkesselbesitzer e. V. 1939, H. 73 (Sonderausgabe), 219. Ref.

zur Aufbereitung des Trinkwassers, Brauchwassers, Abwassers und Kesselspeisewassers gleichfalls in diesem Bande behandelt.

Versammlungsbericht. Hauptversammlung der VGB. am 8. 6. 39 in Salzburg. Chem. Fabrik 1939, 12, H. 51/52, 514, 515.

⁸² O. FAUST: Celluloseverbindungen und ihre besonders wichtigen Verwendungsgebiete, dargestellt an Hand der Patentweltliteratur, Bd. 2, S. 1595/1596 u. 2154—2183. Berlin: Julius Springer 1935.

⁸³ Kesselbetrieb, Sammlung von Betriebserfahrungen, herausgegeben von der Vereinigung der Großkesselbesitzer, 2. Aufl. Im Buchhandel zu beziehen durch Julius Springer, Berlin 1931.

⁸⁴ Richtlinien für Wasseraufbereitungsanlagen, herausgegeben von der Vereinigung der Großkesselbesitzer, 3. Aufl., Berlin: Beuth-Verlag G. m. b. H. 1940.

⁸⁵ In Bd. VIII/1, S. 678, Zeile 3 findet sich ein Druckfehler, es soll heißen „Phosphatrest“ anstatt „Phosphatast“.

⁸⁶ A. SPLITTGERBER: a) Über das Verhalten der Kesselwassersalze in Überhitzer und Turbine. Vom Wasser 1937, 12, 366. — b) Über das Versalzen und Verkieseln von Überhitzern und Turbinen durch Kesselwassersalze und Abhilfemaßnahmen. Techn. Mitt. des Hauses der Technik Essen 1938, 31, H. 24, 597. — c) Die Kieselsäure und ihre Bedeutung im Hochdruckkesselbetrieb. Mitt. Ver. Großkesselbesitzer, Sonderausgabe 1939, H. 73, 206.

⁸⁷ Grundsätzlich sollte man möglichst viel Sauerstoff schon durch mechanisch-thermische Entgasung fortnehmen, damit nicht infolge des verhältnismäßig hohen Sulfitbedarfes⁽⁸⁸⁾ der Abdampfdruckstand (Gesamtsalzgehalt) des Speisewassers bzw. Kesselwassers unnötig erhöht wird.

⁸⁸ Gemäß der Formel $2\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{O}^2 = 2\text{Na}_2\text{SO}_4$ braucht man zur Fortnahme von 16 g O_2 126 g Na_2SO_3 oder 1:8,4; dieses Verhältnis wird betriebsmäßig auf 1:10 abgerundet. Vgl. dazu auch „Richtlinien . . .“⁽⁸⁴⁾, R.Z. 44, Fußnote 5.

⁸⁹ a) W. O. TAFF, H. H. JOHNSTONE u. F. G. STRAUB: Power 1938, 82, H. 4, (225) 91 bzw. (241a) 126. — Trans. Amer. Soc. mechan. Engrs. 1938, 60, H. 3, 261. — b) R. M. HITCHENS u. J. W. PURSSEL: Trans. Amer. Soc. mechan. Engrs. 1938, 60, H. 6, 469.

⁹⁰ R. M. HITCHENS u. J. W. PURSSEL: Trans. Amer. Soc. mechan. Engrs. 1939, 61, H. 1, 53.

⁹¹ G. RODENACKER: Schwefelwasserstoff, der Mechanismus seiner Giftwirkung. Zentralbl. Gewerbehygiene u. Unfallverhüt. 1927, 14, 405.

⁹² Kesselbetrieb⁽⁸³⁾, S. 106, R.Z. 291 und S. 130, R.Z. 367.

⁹³ Bildung von Zuckerkohle im Kesselwasser. Diss. Technische Hochschule Stuttgart 1936.

⁹⁴ a) GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, Teil Eisen. System-Nr. 59. Teil A und B. — b) FISCHBECK: Über den Verlauf der Umsetzungen von Metallen mit Gasen. Angew. Chem. 1938, 51, H. 26, 435.

⁹⁵ Untersuchungen über das Wachsen von Gußeisen. Arch. Eisenhüttenw. 1932/33, 6, H. 2, 61—67.

B. Probeentnahme.

Das Maß- und Gewichtsgesetz sieht in seinem § 9 die Ausdehnung der Eichpflicht auf alle Geräte vor, die zur Gehaltsermittlung bei wissenschaftlichen und technischen Untersuchungen benötigt werden. Ausgenommen von dieser Eichpflicht sind jedoch Dichteschreiber, Rauchgasschreiber und Dampfdruckmesser⁽²⁾.

Bei jeder Wasseruntersuchung ist folgendes streng durchzuführen:

Gründliches Ausspülen der Versuchsgefäße vor jeder Untersuchung mit dem zu untersuchenden Wasser, gründliches Ausspülen der Versuchsgefäße nach jeder Untersuchung, Verwendung gesonderter Meßröhren für jede Lösung, Aufbewahrung der Chemikalien in verschlossenen Flaschen.

Nach den Erfahrungen der Preußischen Flußwasseruntersuchungsämter haben sich Aluminiumflaschen für Entnahme, Versand und Aufbewahrung von Wasserproben sehr gut bewährt, da sie auch bei wenig schonender Behandlung Einbeulungen ohne Bruch vertragen⁽³⁾.

Voraussetzung für einwandfreie Untersuchungsergebnisse ist maßgenaue Entnahme der Dampf- und Wasserproben.

Dampfproben (Abb. 1):

Grundsatz. Die Geschwindigkeit im Probeentnahmerohr muß ebenso groß sein wie diejenige des Dampfes im Hauptrrohr, aus dem der Dampf entnommen werden soll. Die Menge der zu entnehmenden Probe ergibt sich aus der Kühlflächengröße bzw. Kühlleistung des anzuschließenden Kühlers (Abb. 2), in welchem das Dampfcondensat niedergeschlagen werden soll. Das Probeentnahmerohr muß an den Enden angeschärft sein, damit eine Entmischung vermieden wird; es muß der Strömung entgegengerichtet und nach dem Verlassen des Rohres, aus dem die Probe entnommen wird, abwärts gerichtet sein.

Die Dampfcondensate sollen in Gefäßen aus Kunststoffen, z. B. Igelit oder Mipolam, gesammelt werden, damit nicht etwa Alkali aus dem Glase aufgenommen wird und den Salzgehalt des Dampfes fälscht.

Wasserproben (Abb. 2):

Die bei unmittelbarer Entnahme kochend heißer Wasserproben durch das unvermeidliche Ausdampfen entstehende Eindickung der Entnahmeflüssigkeit und die Verflüchtigung von Resten gelöster Gase wird vermieden bei der Entnahme mittels Kühlers, etwa nach Abb. 2; unter Umständen genügen schon einige in ein wassergefülltes Blechgefäß getauchte Windungen dünnen Manometerrohres. In diesem Falle darf sich nur am Anfang des Kühlers ein Ventil befinden, damit niemals der volle Kesseldruck auf das Kühlrohr wirkt.

Ist ein Kühler nicht zu beschaffen, so können einwandfreie Untersuchungen auf Restgehalt an gelösten Gasen nicht durchgeführt werden. Dagegen läßt sich der ursprüngliche Salzgehalt durch Einsetzen eines dem verdampften Anteil entsprechenden Verbesserungswertes x berechnen.

Die dazu nötige Berechnung der verdampfenden Heißwassermengen nach der Formel

$$x = \frac{t_s - 100}{639 - t_s}$$

kann vereinfacht werden, wie die Kesselbaufabrik L. & C. Steinmüller in Gummersbach (in der Druckschrift: Betriebsvorschriften) zeigte, wenn man

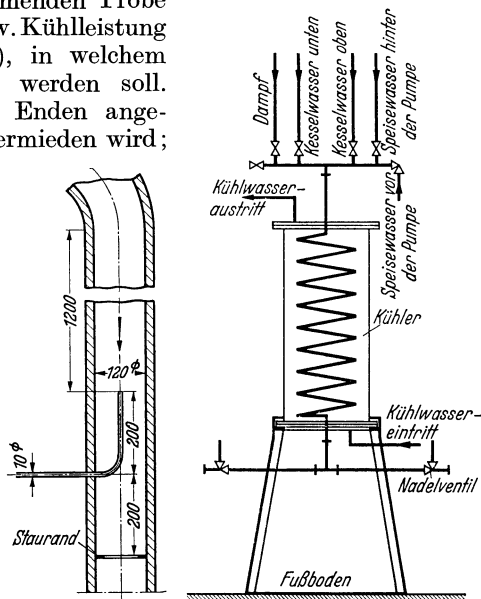


Abb. 1. Dampfentnahmevorrichtung.

Abb. 2. Ortsfester Kühler zur Entnahme von Wasserproben.

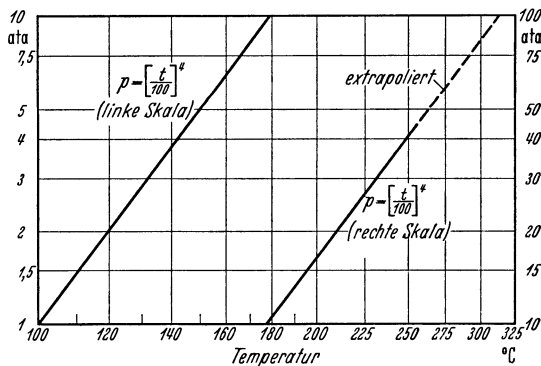


Abb. 3. Zusammenhang zwischen Siedetemperatur (t als $^{\circ}\text{C}$) des Wassers und Sättigungsdruck (p als ata). (Nach Arch. Wärmewirtsch. 1933, 14, H. 10, 266.)

$$y = \frac{1}{1+x} = \frac{639-ts}{639-100} = \frac{639-ts}{539}$$

setzt (ts = Siedetemperatur bei dem vorhandenen Kesseldruck in ata).

Hier erhält man bei gegebenem Kesseldruck den richtigen Wert durch Vervielfachen des gefundenen Wertes mit y .

Den Zusammenhang zwischen ts und ata bringt

Tabelle 1(5). Siedepunkte des Wassers bei höheren Drücken.

ata	ts	ata	ts	ata	ts	ata	ts
4	142,9	29	230,9	68	282,6	118	321,8
5	151,1	30	232,8	70	284,5	120	323,1
6	158,1	31	234,6	72	286,4	125	326,2
7	164,2	32	236,4	74	288,3	130	329,3
8	169,6	33	238,1	76	290,1	135	332,2
9	174,5	34	239,8	78	291,9	140	335,0
10	179,0	35	241,4	80	293,7	145	337,8
11	183,2	36	243,1	82	295,4	150	340,5
12	187,1	37	244,6	84	297,0	155	343,2
13	190,7	38	246,2	86	298,7	160	345,7
14	194,1	39	247,7	88	300,3	165	348,3
15	197,4	40	249,2	90	301,9	170	350,7
16	200,4	42	252,1	92	303,5	175	353,1
17	203,4	44	254,9	94	305,1	180	355,4
18	206,1	46	257,6	96	306,5	185	357,7
19	208,8	48	260,2	98	308,0	190	359,9
20	211,8	50	262,7	100	309,5	195	362,2
21	213,8	52	265,2	102	312,4	200	364,2
22	216,2	54	267,6	104	310,9	205	366,2
23	218,5	56	269,9	106	313,9	210	368,7
24	220,7	58	272,1	108	315,2	215	370,2
25	222,9	60	274,3	110	316,5	220	372,1
26	225,0	62	276,5	112	317,9	225	374,0
27	227,0	64	278,5	114	319,2		
28	229,0	66	280,6	116	320,5		

Im übrigen läßt sich der Zusammenhang zwischen Kesseldruck und Siedetemperatur auch errechnen aus der Gleichung $p = \left[\frac{t}{100} \right]^4 \text{ ata}^{(6)}$, worin t = Siedetemperatur in °C und p = Druck in ata ist, und ablesen aus Abb. 3 S. 353.

C. Darstellung der Ergebnisse.

Die in den neuen „Einheitsverfahren“⁽⁷⁾ für die Trink- und Brauchwasseruntersuchung vorgeschlagene und auch von OLSZEWSKI (S. 164) übernommene Angabe der meisten Untersuchungswerte in ganzen Milligramm/Liter, bei Mengen unter 1mg/Liter die Angabe einer Dezimalstelle, bei solchen unter 0,1 mg/Liter die Angabe von zwei Dezimalstellen, wird auch für die Kesselspeisewasseruntersuchung als zweckmäßig angesehen. Die Berechnung der Einzelergebnisse auf Ionen oder auf Millival bzw. Millimol haben sich bisher in den Fachkreisen vorläufig nicht eingebürgert. Es bleibt daher bei der bisherigen Angabe der Metalloxyde und Säurereste.

Zur raschen Berechnung der Alkalitäten und der Natronzahl (S. 359) empfiehlt H. JANSSEN⁽⁸⁾ einen „Rechenschieber für die Kesselwasseranalyse“*.

* Hersteller: Firma Koch, Huxold & Hannemann, Hamburg 30, Falkenried 74.

D. Chemische und physikalische Untersuchung.

I. Kesselspeisewasser und Kesselwasser.

1. Härte.

Zur Ergänzung der Ausführungen von OLSZEWSKI (Ziffer 51, S. 126).

Tabelle 2. Härtebezeichnungen und deren Umrechnungswerte (9).

Bezeichnung	Millival/Liter mval/Liter	Deutsche Härtegrade ° d H	Französische Härtegrade ° f H	Englische Härtegrade ° e H
Bestimmung	erforderliche ccm von $\frac{1}{10}$ N.-Salz- säure für 100 ccm Wasser	1 Gewichtsteil CaO in 100000 Gewichts- teilen Wasser	1 Gewichtsteil CaCO ₃ in 100000 Gewichts- teilen Wasser	1 grain CaCO ₃ je gallon
1 Millival/Liter	1	2,8	5,0	3,5
1° d H	0,357	1,0	1,79	1,25
1° f H	0,2	0,56	1,0	0,7
1° e H	0,286	0,8	1,43	1,0

1 Millival/Liter = 1 mg/Liter: Äquivalentgewicht des Stoffes.

Tabelle 3. Ergänzende Umrechnung der Härte in äquivalente Werte für Salze, die im Kesselbetrieb benötigt werden.

1° Carbonathärte

= 39,7 oder rund 40 mg/Liter Aluminiumsulfat des Handels (Al₂(SO₄)₃ · 18 H₂O)

= 19,3 oder rund 20 mg/Liter Eisenchlorid wasserfrei,

(FeCl₃) (98%ige Handelsware der I.G. Farbenindustrie A.-G.),

= 32,2 oder rund $\frac{100}{3}$ mg/Liter Eisenchlorid krystallisiert (FeCl₃ · 6 H₂O).

1° Nichtcarbonathärte

= 24,3 oder rund 25 mg/Liter Calciumsulfat (CaSO₄),

= 30,7 oder rund 30 mg/Liter Gips (CaSO₄ · 2 H₂O),

= 25,4 oder rund 25 mg/Liter Natriumsulfat (Na₂SO₄),

= 20,85 oder rund 20 mg/Liter Natriumchlorid (NaCl),

= 19,8 oder rund 20 mg/Liter Calciumchlorid (CaCl₂),

= 17,5 mg/Liter Schwefelsäure (H₂SO₄) 100%ig,

= 13,0 mg/Liter Salzsäure (HCl) 100%ig.

Normung in der Speisewasseraufbereitung und -untersuchung.

Der „Arbeitsausschuß — Wasserenthärtung — im Fachnormenausschuß Chemie (Obmann SPLITTGERBER)“ hat die folgenden Normblätter DK 543,32 (Nov. 1936) herausgegeben:

DIN 8101: Wasserenthärtungsmittel G und H, Prüfverfahren,

DIN 8102: Wasser zur Prüfung von Wasserenthärtungsmitteln G und H DIN 8101,

DIN 8103: Maßeinheit und Grundbegriffe für Härte und Alkalität,

DIN 8104: Bestimmung von Härte (BOUTRON und BOUDET) und Alkalität,

DIN 8105: Bestimmung der freien Kohlensäure (CO₂),

DIN 8106: Chemikalienlösungen zur Bestimmung von Härte, Alkalität und freier Kohlensäure

und das Normblatt DK 542,3:543,3 (Juli 1937),

DIN DENOG 1000: Sondergeräte zur Wasserprüfung, Meßrohr H, Meßrohr Alk, Pipettflasche.

a) **Verfahren nach BOUTRON und BOUDET.** Das Verfahren ist genormt durch DIN 8104 (s. oben) und „Neue Einheitsverfahren . . .“, Bl. H 6.

b) **Verfahren zur Ermittlung der Härte in härtearmen Wässern.** Bei der Bestimmung der Härte von salzarmen Wässern (Kondensat und Destillat) muß man vor dem Zusatz der Seifenlösung in der zu untersuchenden Wasserprobe eine kleine Messerspitze chemisch reinen Kochsalzes (0,2 g) auflösen.

Eine Alkalisierung auf schwache Phenolphthaleinrotfärbung, d. h. auf einen p_H -Wert von etwa 8,9—9,0 (s. später S. 369), ist insbesondere dort wichtig, wo vielleicht noch Aluminiumsalzreste, herrührend von einer Aluminiumflockung des Wassers, im Wasser gelöst zurückgeblieben sind.

In schwach alkalischem Wasser ($p_H = \sim 9$) verursacht gelöstes Aluminium bei der Härtebestimmung keine Fehler, während bei unmittelbarer Härtebestimmung mit Hilfe von Seifenlösungen, selbst bei Kochsalzzusatz, jedoch ohne Erzeugung der Phenolphthaleinrotfärbung, z. B. gefunden wurden [AMMER] ⁽¹⁰⁾:

Al ₂ O ₃	0,16	0,32	0,64	1,28	2,56	5,0	mg/Liter
Entsprechend Aluminiumsulfat des							
Handels mit 15% Al ₂ O ₃	2,4	4,8	9,6	19,2	38,5	75,0	mg/Liter
Bei einem p_H -Wert von	4,80	4,70	4,65	4,50	4,30	4,25	

In härtearmen Wässern (unter 0,5° d H) führen die üblichen Seifenverfahren zu ungenauen Werten. Größere Genauigkeit liefern die folgenden Verfahren:

1. Verfahren nach SPLITTGERBER-MOHR mit verdünnter CLARKScher Seifenlösung:

Erforderliche Arbeitsgeräte. Schüttelflasche für 600 ccm Inhalt mit Glasstopfen und mit Teilstrichen bei 100, 200, 300, 400 und 500 ccm.

Meßrohr Alk DIN DENOG 1000.

Erforderliche Chemikalien. N.- und $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure, N.- und $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge, Farblösung P (Phenolphthaleinlösung DIN 8106, Kochsalz (Chlornatrium chemisch rein), verdünnte CLARKSche Seifenlösung (die käufliche CLARKSche Seifenlösung wird mit neutralisiertem Methanol auf das Fünffache verdünnt).

500 ccm des zu untersuchenden Wassers füllt man in einen 600-ccm-Schüttelzylinder. Dazu gibt man nach Zusatz der Farblösung P je nachdem, ob das Wasser sauer oder alkalisch reagiert, so lange Lauge oder Säure, bis eine gerade noch deutlich sichtbare Färbung eintritt. Bei Kondensatprüfung gibt man außerdem noch eine kleine Messerspitze voll (etwa 0,2 g) Kochsalz in das zu prüfende Wasser.

Mittels Meßrohr wird hierauf die verdünnte Seifenlösung nach CLARK zugegeben, bis ein bleibender, nicht mehr knisternder Schaum entsteht.

Hat man von der an der Bürette abgelesenen verbrauchten Menge Seifenlösung in Kubikzentimeter weniger als 50 ccm abgelesen, so entspricht 1 ccm = 0,003° d H, werden mehr als 50 ccm der verdünnten Seifenlösung benötigt, so entspricht für den 50 ccm übersteigenden Mehrverbrauch 1 ccm = 0,01° d H.

Beispiel: Verbrauch an Seifenlösung: a) = 20 ccm, b) = 68 ccm.

Dann beträgt die Härte des Wassers: a) $20 \cdot 0,03 = 0,06^\circ$ d H, b) $50 \cdot 0,003 + 18 \cdot 0,01 = 0,15 + 0,18 = 0,33^\circ$ d H.

Abweichungen gegenüber der als besonders genau anzusehenden Gewichtsanalyse $\pm 0,02^\circ$ d H.

2. Verfahren nach BOUTRON-BOUDET-SEYB. Erforderliche Arbeitsgeräte: Schüttelfläschchen nach BOUTRON-BOUDET, Mischzylinder 50 DENOG 51 mit Eichstrich bei 40 ccm, Meßrohr H DIN DENOG 1000.

Erforderliche Chemikalien. $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure, $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge, Farblösung P (Phenolphthaleinlösung DIN 8106, Kochsalz (Chlornatrium, chemisch rein), verdünnte BOUTRON-BOUDETSCHE Seifenlösung. (Die käufliche BOUTRON-BOUDETSCHE Lösung wird mit 56%igem, vorher mit Natronlauge und Phenolphthalein neutralisiertem Alkohol [Methanol oder Propanol] auf das Zehnfache verdünnt.)

40 ccm des zu untersuchenden Wassers (bei reinen Kondensaten nach Zusatz einer kleinen Messerspitze Kochsalz, etwa 0,2 g) füllt man in das Schüttelfläschchen und gibt nach Zusatz von 1 Tropfen Phenolphthalein, je nachdem, ob das Wasser sauer oder alkalisch reagiert, so lange Lauge oder Säure zu, bis

eine gerade noch deutlich sichtbare Rosafärbung eintritt. Aus dem bis zur Füllmarke (noch über der Nullmarke) mit der Seifenlösung gefüllten Meßrohr H tropft man Seifenlösung zur Untersuchungsprobe und schüttelt danach jedesmal kräftig durch. Man gibt die Seifenlösung so lange in kleinen Anteilen (etwa 2 Tropfen) zu, bis ein bleibender, am Glase haftender, feinblasiger Seifenschaum entsteht. Die am Meßrohr H abgelesenen Zahlenwerte geben nach Teilung durch 10 sofort die Anzahl der Härtegrade an.

Beispiel: Abgelesen 2,5, folglich Härte $0,25^{\circ}$ d H.

Der „Vorlauf“ (Seifenlösung im Raum zwischen Füllmarke und Nullmarke) bleibt ebenso unberücksichtigt wie bei der Härteprüfung nach BOUTRON und BOUDET mit unverdünnter Seifenlösung (DIN 8104) (vgl. S. 355).

2. Alkalität, Natronzahl, Alkalitätszahl, Soda-Sulfatverhältnis.

Die einfache Bestimmung der Alkalitäten ist genormt (S. 355) durch DIN 8104.

Die Ermittlung des p - und m -Wertes sowie die Umrechnungsmöglichkeiten auf Hydroxyd, Carbonat und Bicarbonat werden auch bei OLSZEWSKI (ds. Bd. Ziffer 12, S. 47 u. 50) beschrieben.

Dieses Verfahren ist für die Zwecke der technischen Wasserprüfung genügend genau, obgleich bei gleichzeitigem Vorhandensein von Soda oder Natriumbicarbonat im Wasser ein hier zu vernachlässigender Anteil der durch jedesmaligen Säurezusatz in Freiheit gesetzten Kohlensäure entweichen kann.

Höhere Anforderungen an Genauigkeit verbürgt die Abänderung, nach jedesmaligem Säurezusatz den Titrationskolben zu verschließen, die Flüssigkeit durch mehrmaliges Umkehren des Kolbens vorsichtig zu mischen und erst dann wieder den Kolben für die weitere Untersuchung zu öffnen.

Für die spätere Methylorangetitration ist diese Vorsichtsmaßnahme auch bei höchsten Anforderungen an Genauigkeit nicht mehr erforderlich ⁽¹¹⁾.

Will man aus den Werten die im Kesselspeise- bzw. Kesselwasser tatsächlich vorhandene Natronlauge und Soda errechnen, was mehr den praktischen Bedürfnissen entspricht, so verfährt man nach folgenden Formeln:

$$\begin{aligned} (2p - m) \cdot 40 &= \text{mg/Liter NaOH (Ätznatron),} \\ (m - p) \cdot 106 &= \text{mg/Liter Na}_2\text{CO}_3 \text{ (Soda).} \end{aligned}$$

Sollte m größer sein als $2p$, so bedeutet das, daß im Wasser kein Ätznatron vorhanden ist, sondern daß ein Teil oder die gesamte Soda durch freie Kohlensäure (CO_2) in Natriumbicarbonat verwandelt wurde. In diesem Falle kann neben dem Bicarbonat nur noch Soda, kein Ätznatron vorhanden sein; die Berechnung richtet sich dann nach folgenden Formeln:

$$\begin{aligned} 2p \cdot 53 &= 106 \cdot p = \text{mg/Liter Na}_2\text{CO}_3 \text{ (Soda),} \\ (m - 2p) \cdot 84 &= \text{mg/Liter NaHCO}_3 \text{ (Natriumbicarbonat).} \end{aligned}$$

Sollte $p = 0$ sein, so gilt nur die letzte Formel zur Berechnung des Bicarbonats. Diese Formeln sind nur anwendbar bei Abwesenheit von SO_2 und P_2O_5 .

Bei Wässern mit starker Eigenfarbe wird an Stelle von Methylorange in vielen Fällen mit Vorteil ein von HÖPPNER ⁽¹²⁾ angegebener Mischindicator angewendet, der aus 4 Tln. einer 0,2%igen alkoholischen Lösung von Bromkresolgrün und 1 Tl. einer 0,2%igen alkoholischen Lösung von Dimethylgelb besteht. Der Farbumschlag geht von Blau über Grün nach Gelb. Frauen erkennen den Umschlag besser als Männer, da die meisten Männer im Gebiet „Blaugrün“ farbenblind sind. Die Arbeitsweise mit dem neuen Indicator ist nach Erfahrungen in deutschen Kraftwerkslaboratorien von besonderem Vorteil, wenn bei mangelhaftem oder künstlichem Licht gearbeitet werden muß.

In gleicher Weise wie oben berechnet man das temperaturabhängige ⁽¹³⁾ Verhältnis zwischen Natriumbicarbonat und Soda in einem durch Basenaustausch ⁽¹³⁾ enthärteten und erwärmten Wasser.

Bestimmung der Alkalität in Gegenwart von Phosphat. Da wohl die meisten Speisewässer heute mit Phosphat aufbereitet, aber noch verhältnismäßig wenige mit Natriumsulfit versetzt werden, sei noch ein Verfahren zur Ermittlung der Alkalität, ohne Bestimmung des Phosphatgehaltes, wenn Natriumsulfit abwesend ist, angegeben. Dabei ist es sogar möglich, den Phosphatgehalt selbst auf alkalimetrischem Wege zu bestimmen.

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

Für die Soda dagegen kann die übliche Gleichung in Gegenwart von Phosphat nicht angewendet werden. Die Soda kann man jedoch durch Zuhilfenahme der *S*- und *L*-Werte in folgender Weise ermitteln [R. MÜLLER ⁽¹⁴⁾].

Man bestimmt den *p*- und *m*-Wert in üblicher Weise, dann werden noch einige Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure zugefügt (wegen der bequemeren Rechnung auf ganze Kubikzentimeter abrunden). Der Gesamtsäureverbrauch wird als *S*-Wert bezeichnet. Sodann wird die Probe zum Verjagen der freigemachten Kohlensäure ordentlich mit Luft durchgeblasen. Nach dem Verjagen der Kohlensäure wird mit $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge so lange zurücktitriert, bis eine schwache Phenolphthaleinrosafärbung auftritt. Dieser Verbrauch an Natronlauge wird als *L*-Wert bezeichnet.

Nun läßt sich die Soda nach folgender Gleichung berechnen: $(S - L) \cdot 2 \cdot 53 = \text{mg/Liter Na}_2\text{CO}_3$.

Außerdem kann der Gehalt an Phosphat nach folgender Gleichung berechnet werden: $[m - (S - L)] \cdot 71 = \text{mg/Liter P}_2\text{O}_5$.

Sollte bei der vorstehenden Rechnung für NaOH ein Wert „Null“ sich ergeben, so kann im Wasser nur NaHCO₃ neben Na₂CO₃ (und gegebenenfalls neben Na₃PO₄) vorhanden sein. In diesem Falle gilt auch die vorstehend angegebene Sodaformel nicht, vielmehr ist folgendermaßen zu rechnen

$$\begin{aligned} \text{NaHCO}_3 (\text{mg/Liter}) &= [S - (L - b) - 2p] \cdot 84 = [S + b - (2p + L)] \cdot 84, \\ \text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{mg/Liter}) &= 2p \cdot 53 = 106p, \quad b = \text{Blindwert} = 0,20. \end{aligned}$$

Enthält ein alkalisch reagierendes Kesselwasser außer Ätznatron, Soda, Natriumphosphat oder Natriumsilicat auch noch Natriumsulfit als Überschuß von der chemischen Entgasung her gelöst, so muß man auch noch für das Sulfit einen entsprechenden Abzug vom *m*-Wert machen, nämlich

$$\begin{aligned} \text{für jedes in 100 ccm enthaltene Milligramm an SO}_2 &0,156 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ N.-Säure,} \\ \text{für jedes in 100 ccm enthaltene Milligramm an Na}_2\text{SO}_3 &0,08 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ N.-Säure.} \end{aligned}$$

In Gegenwart von Natriumsulfit muß der entsprechende auf *m*₁-Wert umgerechnete Sulfitgehalt vom *m*-Wert in Abzug gebracht werden, bevor die obenstehenden Gleichungen angewendet werden können.

Ermittlung der Alkalität in trüben Wässern. In trüben Kesselwässern (Öltrübungen) werden nach persönlicher Mitteilung von F. FEITH ⁽¹⁵⁾ die Untersuchungsergebnisse bei Ermittlung der *p*- und *m*-Werte durch Anziehen von Kohlensäure aus der Luft während der Filterung der Wasserproben merklich verschoben; er empfiehlt daher in einer besonderen Glasfilternutsche mit vorgeschalteter Glasfilter-Gaswaschflasche (Fa. Schott & Gen., Jena), die mit 30- bis 40% iger Kalilauge zwecks Herausnahme der Kohlensäure aus der Luft gefüllt ist, zu filtrieren.

Arbeitsweise. Etwa 200 ccm Kesselwasser werden durch die Glasfilternutsche bei Luftzutritt an der Wasserstrahlpumpe abfiltriert; die ersten 100 ccm des Filtrates werden fortgossen; das darauf noch anfallende Filtrat kann zur

Bestimmung des Phosphatgehaltes verwendet werden. Dann wird die Gaswaschflasche vorgeschaltet, worauf etwa 10 Minuten lang von Kohlensäure befreite Luft durch die Nutsche gesaugt wird. Sodann werden in gleicher Weise etwa 100 ccm Kesselwasser mäßig rasch abfiltriert und zur mengenmäßigen Bestimmung der p - und m -Werte verwendet. Falls das Filtrat etwas gelblich gefärbt ist (wodurch der Methylorangeumschlag schlecht erkennbar ist), werden kleinere Mengen Wasser benutzt und mit ausgekochtem destilliertem Wasser (beim Abkühlen an die Glasfilter-Gaswaschflasche anschließen!) auf 100 ccm verdünnt. Auch kann man den Indicator Methylorange durch Kongorot ersetzen.

Zwecks Reinigung des Filtergerätes wird die Glasfilterplatte mit Wasser rückgespült. Der dabei nicht beseitigte Schlammrest kann mittels Gummiwischer entfernt werden.

Natronzahl. Die theoretische Begründung der Natronzahl (N.Z.) (vgl. Bd. VIII/1, S. 678) ist unterdessen durch W. J. MÜLLER-Wien⁽¹⁶⁾ für diese von ihm als „SPLITZGERBER-Zahl“ bezeichnete Rechnungsart einwandfrei erbracht worden.

Sind auch noch alkalisch reagierende Silicate, Phosphate oder Sulfite neben Ätznatron und Soda mit im Kesselwasser enthalten, so gilt für die Ermittlung der Natronzahl die Formel

$$\text{Natronzahl (N.Z.)} = \text{NaOH} + \frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{4,5} + \frac{\text{Na}_2\text{SO}_3}{4,5} + \frac{\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}}{1,5}.$$

Alkalitätszahl. Da es wünschenswert ist, zumal bei Höchstdruckkesseln mit geringer Alkalität, zu wissen, welcher Alkalitätsschutz im Kesselwasser vorhanden ist, wird die „Alkalitätszahl“ nach E. SEYB⁽¹⁷⁾ folgendermaßen errechnet: Alkalitätszahl = $p \cdot 40$.

Diese leicht zu ermittelnde Größe soll in Abhängigkeit vom Kesseldruck etwa folgende Werte haben: bis zu 20 atü $400 \pm 50\%$, von 20—40 atü $200 \pm 50\%$, von 40—100 atü $50 \pm 50\%$, über 100 atü $30 \pm 50\%$.

Diese Alkalitätszahl stellt also nur den durch die Farblösung Phenolphthalein angezeigten Teilbetrag der gesamten Alkalität dar und muß infolgedessen niedriger liegen als die bisher gebräuchliche Natronzahl.

Wenn man z. B. gegenüber einer früher üblichen N.Z. 400 und darüber bei Ätzkalk- oder Ätznatron-Sodaenthärtung nach Einführung der Phosphatenthärtung die dann mögliche Herabsetzung der Natronzahl auf 100—400 vorgenommen hat, so darf man natürlich nach Einführung der Alkalitätszahl nur diese bei Phosphatzusatz geltende niedrige Zahlengrenze für die Natronzahl zugrunde legen und wird dann die Alkalitätszahl gegenüber der Natronzahl um etwa 75 erniedrigen müssen. Die für die Alkalitätszahl als Regel angesehenen Grenzwerte 200—300 müssen daher etwa durch die der unveränderten Betriebsweise entsprechenden Werte 50—150 ersetzt werden.

Die Alkalitätszahl hat um so mehr Berechtigung, je höher die Temperaturen bzw. die Drucke im Kessel sind, weil dann Soda infolge „Sodaspaltung“ (vgl. Bd. VIII/1, S. 679, Abb. 5) weitgehend in Natronlauge umgewandelt wird.

Soda-Sulfatverhältnis. Dieses Verhältnis (vgl. Bd. VIII/1, S. 680) wird im Kesselwasser ermittelt, und zwar durch Umrechnung der nach S. 357 festgestellten Ätznatron- und Sodaalkalität auf Gesamtsoda und des Sulfatgehaltes S. 360 auf Natriumsulfat. Hierbei multipliziert man den für SO_3 gefundenen Wert mit 1,774 oder den für SO_4 gefundenen Wert mit 1,479, und das Verhältnis lautet dann:

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{Na}_2\text{SO}_4 = 1 : 0,2 \cdot \text{Dampfdruck in atü.}$$

Für das Soda-Sulfatverhältnis kann das Sulfid zu dem Sulfat hinzugerechnet werden; zu diesem Zweck muß man den für SO_2 (S. 369, Ziffer 10) gefundenen

Wert durch Vervielfachen mit 2,217, oder den für Na_2SO_3 gefundenen Wert durch Vervielfachen mit 1,127 auf Natriumsulfat umrechnen.

3. Freie Kohlensäure.

Die Bestimmung der „freien Kohlensäure“ ist genormt (vgl. S. 355) durch DIN 8105. Das Verfahren stimmt praktisch mit den Angaben von OLSZEWSKI (s. ds. Bd. S. 51) überein.

4. Chlorid.

Das in den neuen „Einheitsverfahren . . . D 1“ und bei OLSZEWSKI (ds. Bd. S. 89) angegebene Untersuchungsverfahren kann für den Kesselbetrieb übernommen werden; jedoch darf man bei der Prüfung von Kesselwässern nur 10 bzw. 1 ccm verwenden, um nicht zu viel Silberlösung zu verbrauchen.

5. Sulfat.

Neben den bei OLSZEWSKI (ds. Bd. S. 99—102) angegebenen Verfahren unter Verwendung von Palmitat, Chromat oder Benzidin benutzt man im Kraftwerkslaboratorium neuerdings nachstehend beschriebenes Schnellverfahren:

Verfahren nach MUTSCHIN und POLLAK ⁽¹⁸⁾. Erforderliche Chemikalien: Methylorangefärbung nach DIN 8106, $\frac{1}{2}$ N.-Salzsäure, $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge, 2 N.-Natronlauge, 2 N.-Sodalösung, Aceton, Ammoniumchloridlösung (20%ige Lösung), N.-Essigsäure, $\frac{1}{5}$ N.- und $\frac{1}{10}$ N.-Bariumchloridlösung, gesättigte Natrium-Rhodizonatlösung, Indicatorpapier, hergestellt durch Tränken von Filterpapier (Marke Schleicher & Schüll Nr. 598) mit der vorerwähnten Natrium-rhodizonatlösung.

Ausführung. a) Für Kesselwasser. 50 ccm Kesselwasser werden unter Zusatz von drei Tropfen Methylrot mit $\frac{1}{2}$ N.-Salzsäure genau neutralisiert und dann noch mit 2—3 Tropfen $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge versetzt. Hierauf werden der Lösung noch 20 ccm Aceton, 10 ccm einer 20%igen Ammonchloridlösung sowie 5 ccm N.-Essigsäure hinzugefügt. Bei der darauffolgenden Titration des Sulfates mittels $\frac{1}{5}$ N.-Bariumchloridlösung durch Auftüpfelung auf nasses Indicatorpapier wird der Verbrauch (Anzahl Kubikzentimeter) an Bariumchloridlösung bis zum Hervorrufen der ersten Rotfärbung auf dem Indicatorpapier gemessen. Um den Endpunkt der Umsetzung genau festzustellen, müssen zwei Titrationen mit der gleichen Kesselwassermenge und den gleichen Zusätzen ausgeführt werden.

Bei der ersten Titration (Grobtitration) wird die Bariumchloridlösung in Mengen von je 0,5 ccm zugefügt, jedesmal kräftig durchgeschüttelt und 1 Tropfen auf das Indicatorpapier aufgetüpfelt. Dieser Vorgang wird so lange fortgesetzt, bis man beim Tüpfeln eine Rotfärbung erhält. Durch die erste Titration (Grobtitration) ergibt sich bis auf 0,5 ccm genau die dem Sulfatgehalt chemisch gleichwertige Menge Bariumchloridlösung.

Die zweite Titration (Feintitration) dient zur genauen Feststellung des Äquivalenzpunktes. Hierbei wird die bei der Grobtitration verbrauchte, jedoch um 0,5 ccm verminderte Menge an Bariumchloridlösung in einem Guß der zu titrierenden sulfathaltigen Lösung zugefügt, zwecks Ausfällung 1 Minute lang kräftig durchgeschüttelt und durch tropfenweisen Zusatz von Bariumchloridlösung unter jedesmaligem Schütteln und Tüpfeln die Lösung bis zum Endpunkt der Bariumsulfatausfällung, d. h. bis zum Auftreten einer Rotfärbung auf dem nassen Natrium-Rhodizonatpapier, titriert. Der so gefundene, in der Regel etwas geringere (als bei der Grobtitration gefundene) Verbrauch an

Bariumchloridlösung ist dann als endgültiger Wert für die Berechnung des Sulfatgehaltes zugrunde zu legen, falls eine Berücksichtigung des sog. Blindwertes nicht notwendig erscheint. Bei zahlreichen Untersuchungen von Kesselwässern hat sich gezeigt, daß insbesondere bei niederen Sulfatgehalten (unter 800 mg/Liter SO_3) die Berücksichtigung eines Blindwertes mit einem angenommenen Verbrauch von 0,20 ccm einer $\frac{1}{5}$ N.-Bariumchloridlösung notwendig ist, wenn die durch Titration gefundenen Sulfatwerte mit den durch Gewichtsanalyse ermittelten Sulfatwerten gut übereinstimmen sollen.

Berechnung. Wird der bei der Feintitration von 50 ccm Kesselwasser festgestellte Verbrauch (Kubikzentimeter) an $\frac{1}{5}$ N.-Bariumchloridlösung mit a bezeichnet und bei Kesselwasser ein Blindwert von 0,20 ccm angenommen, so errechnet sich der mit s bezeichnete Sulfatgehalt (mg/Liter SO_3) des Kesselwassers wie folgt:

$$s \text{ mg/Liter } \text{SO}_3 = (a - 0,2) \cdot 160,$$

da 1 ccm $\frac{1}{5}$ N.-Bariumchloridlösung 8,0 mg SO_3 entspricht.

b) Für natürliche und aufbereitete Wässer mit niederen Sulfatgehalten (Kühlwasser, Flußwasser, Trinkwasser, permutiertes Wasser usw.).

Halbmikroverfahren. Auch hier muß die Titration doppelt ausgeführt werden (Grob- und Feintitration), in ähnlicher Weise wie bei der Sulfatbestimmung im Kesselwasser unter a) beschrieben:

100 ccm Wasser werden in einem 300-ccm-Erlenmeyerkolben mit 1 ccm eines Gemisches von gleichen Teilen 2 N.-Ätznatron und Soda versetzt, zum Sieden erhitzt und etwa 5 Minuten lang gekocht. Der nach dem Kochen verbliebene Kolbeninhalt (etwa 70—80 ccm) wird in einen 100 ccm-Meßkolben übergespült und nach Abkühlen auf 20° C bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt. Sodann wird durch ein trockenes Filter die Lösung von dem vorhandenen Niederschlag abfiltriert (aber nicht nachgewaschen), vom Filtrat 20 ccm zur Sulfatbestimmung in einem 200-ccm-Erlenmeyerkolben abgemessen und unter Zusatz von 1 Tropfen Methylrot mit $\frac{1}{2}$ N.-Salzsäure genau neutralisiert. Das so behandelte Wasser wird dann mit 1 ccm einer 20%igen Ammoniumchloridlösung sowie mit 4 ccm Aceton und 1 ccm Essigsäure versetzt und der Sulfatgehalt mittels $\frac{1}{10}$ N.-Bariumchloridlösung unter Verwendung von Natriumrhodizonat als Tüpfelindicator und Benutzung einer Mikrobürette (eingeteilt in 0,01 ccm) titriert.

Die so gefundenen Sulfatwerte stimmen sehr gut mit den durch Gewichtsanalyse festgestellten Werten überein. Diese gute Übereinstimmung ergibt sich auch für die Bestimmung des Sulfatgehaltes in permutiertem Wasser mit einem niedrigen Sulfatgehalt.

Berechnung. Da im vorliegenden Falle nur 20 ccm Wasser zur Titration angewendet werden und ein Blindwert nicht in Rechnung zu ziehen ist, berechnet sich dann der Sulfatgehalt (mg/Liter SO_3) wie folgt:

$$s \text{ mg/Liter } \text{SO}_3 = a \cdot 200,$$

da 1 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Bariumchloridlösung 4,0 mg SO_3 entspricht.

6. Silicat.

1. Die große Bedeutung der Kieselsäure im Hochdruckkessel- und Hochdruckturbinenbetrieb erfordert besondere Berücksichtigung bei der Analyse und Beurteilung. Schon vor etwa 10 Jahren hatte es einmal den Anschein, als ob mit steigenden Kesselleistungen und Kesseldrücken die Kieselsäure zur Hauptschwierigkeit im ganzen Speisewasserbetrieb werden könnte, da die bei den chemischen Enthärtungsverfahren im Wasser zurückbleibende Resthärte unter den im Kessel herrschenden Druck- und Temperaturverhältnissen mit der im

Wasser noch gelösten Kieselsäure Abscheidungen von Kalksilicaten bildet. Die Praxis hat aber gezeigt, daß bei möglichst weitgehender Ausscheidung der Härte und bei Verwendung von Phosphat als Zusatzchemikal die befürchteten Schwierigkeiten nicht eintreten.

Anders ist es mit der Verkieselung der Turbinenschaufeln im Temperaturgebiet zwischen etwa 270—300° bei Kesselbetriebsdrucken etwa oberhalb von 50 atü⁽¹⁹⁾. (Vgl. S. 391.)

2. Vorkommen im Wasser. In den meisten Wässern scheint die Kieselsäure in kolloidaler Form als Metakieselsäure (H_2SiO_3) [W. WINDISCH⁽²⁰⁾] und in ionisierter Form als Kalk- bzw. Magnesia- bzw. Natronsilicat [P. EITNER⁽²¹⁾] nebeneinander vorzukommen.

Die Beobachtungen von O. W. REES⁽²²⁾ zeigen, daß man nur den colorimetrisch ohne sog. Verseifung (s. unter 3.) gefundenen SiO_2 -Anteil als SiO_3'' ansehen darf. Nur unter dieser Voraussetzung ist die Summe der Anionen stets gleich oder höher als diejenige der Kationen. Man muß also die colorimetrisch ermittelte Kieselsäuremenge als SiO_3'' ansehen.

3. Chemische Ermittlung der Kieselsäure. Bei der Prüfung durch Eindampfen des Wassers mit Salzsäure (s. S. 115) wird die Summe beider Kieselsäurearten bestimmt; bei der colorimetrischen Untersuchung (s. S. 113) unter Verwendung von Ammoniummolybdat nach WINKLER und von Vergleichslösungen aus Kaliumbichromat oder Pikrinsäure wird ohne vorheriges Kochen mit Alkalibicarbonat (Verseifung) nur die ionisierte SiO_3'' gemessen; erst nach solcher Verseifung wird auch die nunmehr aus der kolloidalen in ionisierte SiO_3'' umgewandelte SiO_2 durch colorimetrische Untersuchung mit erfaßt.

Platinschalen eignen sich nach H. HAUPT und W. STEFFENS⁽²³⁾ bei Gegenwart von Nitraten und Chloriden mit Rücksicht auf die Bildung von Königswasser nicht; man hat mit Platinverlusten bis zu 50 mg bei einer einzigen Untersuchung zu rechnen.

Keinesfalls darf beim Arbeiten mit Quarz- oder Porzellanschalen vor dem Ansäuern das etwa alkalische Wasser eingedampft werden, da in diesem Falle leicht SiO_2 aus den Schalen in Lösung geht.

Zu dem bei OLSZEWSKI (ds. Bd. S. 113—115) beschriebenen colorimetrischen Bestimmungsverfahren nachstehend einige Ergänzungen:

Bei Anwesenheit von Sulfit wird das Wasser vor der Untersuchung mit einigen Tropfen Perhydrol in einer Platinschale gekocht, bis der Überschuß an Perhydrol zerstört ist.

Durch Vervielfältigen der verbrauchten Kubikzentimeter Pikrinsäure mit 29,4 ergibt sich der Kieselsäuregehalt des zu untersuchenden Wassers in Milligramm/Liter.

Die gelbgrüne Färbung des Silicomolybdatkomplexes erreicht größte Intensität bei einer Säurekonzentration entsprechend p_H 1,1 und einer Molybdatkonzentration von 4 g/Liter Ammonmolybdat, welche bei raschem Zusatz der Reagenzien $\frac{1}{2}$ Stunde bestehen bleibt. Ohne Einstellung des p_H -Wertes findet man bei mäßig alkalischem Kesselwasser zu viel, bei stark alkalischem Kesselwasser zu wenig Kieselsäure. Die vorherige Fällung der Phosphate mit Calciumchlorid führt zu einer Abnahme des p_H -Wertes um 2,2—2,5 Einheiten. Im Bereich von $p_H = 9,5$ —10,5, der sich am leichtesten durch Zusatz einer Ätznatron-Boratpufferlösung von p_H 10 einstellen läßt, ist die Fällung der Phosphate ohne Verlust an Kieselsäure vollständig.

In Gegenwart von Aluminium als Aluminat ergeben sich zu niedrige Werte infolge der Ausfällung von Kieselsäure nach dem Zusatz von Calciumchlorid; auch die Gegenwart von Eisen bewirkt eine Abschwächung der Färbung, vermutlich infolge der Adsorption von Kieselsäure durch das Eisenhydroxyd.

Die Vergleichslösungen aus Pikrinsäure und Chromat entsprechen nach ihren optischen Eigenschaften nicht hinreichend der Silicomolybdätlösung (vgl. auch S. 362); insbesondere wird die Lichtdurchlässigkeit der Chromatlösungen bei p_{H} -Werten unter 8 durch Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft oder von Alkali aus dem Glas erheblich beeinflusst. Dagegen ist für Chromatlösungen, die mit 1%iger Boraxlösung gepuffert sind, das BEERSche Gesetz im Bereich von 10—50 mg/Liter SiO_2 fast bis zu 100% erfüllt.

7. Phosphat.

Im Kesselhausbetrieb wird das auch von OLSZEWSKI (ds. Bd. S. 109/110) bekanntgegebene Verfahren nach SPLITZGERBER-MOHR in folgender Weise ausgeführt:

Erforderliche Arbeitsgeräte: Phosphatcolorimeter der Farbnorm G.m.b.H., Großbothen i. Sa. oder Phosphatcolorimeter der Chemischen Werke (vorm. H. und E. Albert), Amöneburg bei Wiesbaden-Biebrich.

10 ccm des zu untersuchenden und erforderlichenfalls vorher entfärbten (S. 421) und neutralisierten Wassers (die Lösung darf auf Zugabe von Phenolphthalein als Indicator nicht mehr alkalisch reagieren), werden in einem Reagensglas nach Zusatz einer kleinen Messerspitze Kochsalz (etwa 0,2 g) nacheinander mit 3—6 Tropfen (nicht mehr und nicht weniger) der Sulfatmolybdänsäure und einem Streifen Zinnfolie⁽²⁴⁾ (nicht in umgekehrter Reihenfolge) versetzt und umgeschüttelt. Nach 10 Minuten langem Stehen entfernt man den Zinnstreifen und vergleicht im durchfallenden Licht unter möglichster Einhaltung eines Abstandes zwischen Auge und Colorimeter von etwa 1 m mit der Farbvergleichstafel, von welcher der hellste Farbton 1 mg/Liter, der dunkelste Farbton 5 mg/Liter P_2O_5 entspricht.

Auch wenn die Färbung des Reagensglasinhaltes innerhalb der Farbtonleiter liegt, muß zur Sicherheit stets die Untersuchung mit einem in bekannter Weise zu verdünnenden Wasser wiederholt werden. Vor dem Auffüllen der Verdünnungen auf das gewünschte Maß mit destilliertem Wasser (Kondensat) gibt man mindestens 10 ccm der 3%igen Kochsalzlösung zu.

Diese Maßnahme ist deshalb erforderlich, weil schon von Phosphatgehalten über 2 mg/Liter P_2O_5 an keine weitere Farbtonverstärkung einzutreten braucht, d. h. der durch beispielsweise 500 mg/Liter P_2O_5 hervorgerufene Farbton braucht nicht verschieden zu sein von dem durch 3 oder 5 mg/Liter P_2O_5 erzeugten Farbton.

Daher sind die Verdünnungen in wechselnden Verhältnissen so oft zu wiederholen, bis vergleichende Prüfungen mit mindestens zwei verschiedenen Verdünnungen nach dem Umrechnen mit dem Verdünnungsfaktor übereinstimmende Ergebnisse zeigen.

Bei niedrigen P_2O_5 -Gehalten (unter 4—5 mg/Liter) tritt nach stärkerer Verdünnung keine Blaufärbung mehr ein.

Eine etwa eingetretene grünstichige Färbung des Reagensglasinhaltes ist auf übermäßigen Zusatz von Sulfatmolybdänlösung zurückzuführen, wie überhaupt jede Abweichung von den vorgeschriebenen Massen, Tropfenzahlen u. dgl. Fehlergebnisse zu Folge hat.

Schnellverfahren durch Erzeugung einer Molybdän-Phosphatfällung. Bei diesem lange bekannten, durch die Chemische Fabrik Budenheim verbesserten Verfahren arbeitet man zweckmäßig folgendermaßen:

In ein Reagensglas gibt man genau 1,0 ccm des zu untersuchenden, klar gefilterten⁽²⁵⁾ Wassers. In einem anderen Reagensglas erwärmt man 10 ccm der unter Patentschutz (DR.P. Kl. 12 n/10 Nr. 587709 vom 29. 11. 31 ab und

Nr. 631096 vom 1. 7. 33 ab) stehenden Molybdänlösung der Chemischen Fabrik Budenheim auf nahe an 70°C [im Kesselhaus kann man diese Erwärmung durch Einstellen des Reagensglases in heißes Kesselwasser erzielen ⁽²⁶⁾]. Dann gibt man die 10 ccm Molybdänlösung in das Reagensglas mit dem 1 ccm Kesselwasser und schüttelt kurz um.

Bei der folgenden Beobachtung kommt es einzig und allein auf die Entstehung eines gelben Niederschlages an; eine bei klarbleibender Lösung auftretende Gelbfärbung spielt keine Rolle.

Erscheint bei der Untersuchung von Kesselwasser sofort eine Trübung, so ist unnötig viel Trinatriumphosphat im Kesselwasser vorhanden. Bleibt die Lösung zunächst klar und erscheint die gelbe Trübung erst innerhalb von 1 bis 3 Minuten, so ist der Phosphatgehalt des Kesselwassers angemessen und liegt zwischen 10—50 mg/Liter P_2O_5 . Erscheint bei noch längerem Stehen kein gelber Niederschlag, so ist im Kesselwasser kein Phosphat gelöst vorhanden.

Man erkennt die Trübung am besten, wenn man von oben in das Reagensglas hineinsieht. Wählt man als Unterlage ein Stück weißes Papier, so erkennt man das Entstehen der Trübung daran, daß man nicht mehr von oben durch die Lösung hindurchsehen kann.

8. Gesamtgehalt an gelösten Stoffen.

a) Leitfähigkeit.

In Ergänzung zu den Angaben bei OLSZEWSKI (ds. Bd. S. 31/32) sei mitgeteilt, daß nach eigenen Untersuchungen an natürlichen und künstlichen Kesselwässern und ihren Verdünnungen die Verhältniszahl 550000 für die im Kesselbetrieb vorkommenden Wässer nicht stimmt.

Der für sauerstoffreiche und salzreiche Wässer gültige Wert für C sinkt mit sinkendem Sauerstoff- und Salzgehalt bis auf den Wert 400000, dessen Anwendung bei der Berechnung des Abdampfdruckstandes schwach salziger, auch alkalischer Wässer die wahrscheinlichsten Ergebnisse bringt. Der absolute Fehler fällt um so weniger ins Gewicht, je niedriger der Salzgehalt ist.

Die Höhe der Natronzahl scheint, sofern ihr Anteil am Gesamtsalzgehalt 25% nicht wesentlich übersteigt, entgegen den bisherigen Erwartungen keinen merklichen Fehler zu verursachen.

Die im Wasser gelösten organischen Stoffe üben auf die Leitfähigkeit keinen Einfluß aus; der aus der Leitfähigkeit errechnete Abdampfdruckstand berücksichtigt daher die organischen Wasserbestandteile nicht.

Zur laufenden Leitfähigkeitsmessung sind selbstschreibende Anzeigegeräte verwendbar [F. LIENEWEG und O. DOBENECKER⁽²⁷⁾].

Die Verwendung der Leitfähigkeit zur Gewinnung eines Urteils über den Salzgehalt eines Kesselspeisewassers erlangt immer größere Bedeutung. Insbesondere kommt für Betriebsanalysen salzarmer Wässer, hauptsächlich von Dampfcondensaten, für die Ermittlung des Gesamtsalzgehaltes nur die elektrolitische Leitfähigkeit in Frage [vgl. P. B. PLACE⁽²⁹⁾]. Hierbei wird in Anlehnung an die „Regeln für Abnahmeversuche an Dampfkesseln“⁽⁴⁾ eine Mischung des gleichzeitig entnommenen Kesselwassers von bekanntem Abdampfdruckstand mit destilliertem Wasser als Vergleichslösung hergestellt und deren Leitfähigkeit bei verschiedenen Mischungsverhältnissen ermittelt. Aus der elektrischen Leitfähigkeit der Dampfcondensatprobe kann aus der so gewonnenen Vergleichskurve der Salzgehalt des Dampfcondensates bzw. Dampfes bestimmt werden.

Ungenauigkeiten entstehen bei der Auswertung der Leitfähigkeitszahlen zur Angabe in Milligramm/Liter durch wassergelöste Gase in den Condensatproben. Gelöste Kohlensäure kann die gesamte Leitfähigkeit eines Kondens-

sates zu 90% für sich beanspruchen, z. B. würde bei 8,5 mg/Liter CO_2 der aus der Leitfähigkeit $\lambda = 5,6 \cdot 10^{-6}$ berechnete Salzgehalt 3,1 mg/Liter ausmachen, nach wiederholter Destillation (da ja CO_2 mit den ersten Anteilen übergeht) nur noch $0,38 \cdot 10^{-6} = 0,2$ mg/Liter Gesamtsalzgehalt.

Bei der Prüfung von Dampf auf mitgerissene Salze darf bei Kesseln ohne Dampfauswaschung damit gerechnet werden, daß die Konzentration der Salze in der Dampfweuchtigkeit die gleiche ist wie im Kesselwasser, während dies bei Dampf aus Waschtrommeln nicht sicher ist, sofern die Dampfweuchtigkeit aus Kessel- oder Speisewasser stammt.

Trotzdem hat sich die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit bisher noch nicht zur Überwachung und Regulierung des Salzgehaltes des Kesselinhaltes durchsetzen können; Schuld daran trägt der schon erwähnte wechselnd starke Einfluß alkalischer Kesselwasserbestandteile.

Hier bietet vielleicht eine Patentanmeldung der I.G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. ⁽²⁸⁾ einen Ausweg durch Neutralisieren der alkalischen Wasserbestandteile vor der Messung, am besten mittels Kohlensäure zwecks Erzeugung von Natriumbicarbonat. Dadurch erhält man stets vergleichbare Werte, die in linearer Beziehung zu den gewichtsanalytisch ermittelten Gehalten an gelösten Bestandteilen stehen.

b) Abdampfrückstand.

Für Roh-, Speise- und Kesselwässer kann die Bestimmung des Abdampfrückstandes nach dem Einheitsverfahren (vgl. OLSZEWSKI, ds. Bd. S. 29/30) erfolgen, jedoch wird als Trockentemperatur 180° vorgeschrieben, da bei 105° der Fehler durch Einschließen von Krystallwasser noch zu groß sein kann.

Für die Bestimmung des Abdampfrückstandes in Kondensaten bzw. Destillaten ist nach B. P. PLACE ⁽²⁹⁾ die Bestimmung genau bis zu 2 mg/Liter herab; bei darunter liegenden Salzgehalten sind die Fehlerquellen unverhältnismäßig hoch.

Zur Durchführung einer genauen Bestimmung müssen mindestens 5 Liter Wasser eingedampft werden. Da dieses Eindampfen in Platingefäßen ⁽³⁰⁾ sich über längere Zeit erstreckt, muß zum Schutze gegen Staub ein umgekehrter großer Trichter über die Verdampfschale gestülpt werden. Durch Zuführen filtrierter Luft auf die Oberfläche des einzudampfenden Wassers wird das Eindampfen wesentlich beschleunigt ⁽³⁰⁾.

Um zu vermeiden, daß beim Glühen des Abdampfrückstandes zur Verbrennung vorhandener organischer Stoffe ein Teil des übrigen Abdampfrückstandes mit verdampft, wird im Muffelofen bei 600° 10 Minuten lang geglüht.

Aus Vorratsflaschen aus Glas werden in der Zeit bis zur Beendigung des Eindampfens (bis zu 1 Woche) Stoffe herausgelöst, oder es treten Umsetzungen ein, die Ungenauigkeiten bedingen können.

c) Dichte.

Die bei OLSZEWSKI nur kurz behandelte Prüfung auf das Spez. Gewicht (ds. Bd. S. 22) hat in der Kesselwasserüberwachung eine große Bedeutung.

Erforderliche Arbeitsgeräte. Spindel bis Spez. Gewicht 1,02 oder bis 3° Bé (rationelle Skala). Spindel bis Spez. Gewicht 1,26 oder bis 30° Bé ⁽³⁸⁾ (rationelle Skala). Spindelzylinder für vorstehende Spindeln. Thermometer.

Der Salzgehalt wird durch die Dichte bestimmt [Spez. Gewicht oder $^\circ$ Bé ⁽³¹⁾] (rationelle Skala). Zum Vergleich beider Spindeleinteilungen diene Tabelle 4, bzw. die Gleichung

$$s = \frac{144,3}{144,3 - ^\circ\text{Bé}}; \quad ^\circ\text{Bé} = \frac{144,3 (s - 1)}{s}.$$

Tabelle 4. Zusammenhang zwischen °Bé (rationelle Skala) und Spez. Gewicht.

° Bé	Spez. Gewicht	° Bé	Spez. Gewicht	° Bé	Spez. Gewicht	° Bé	Spez. Gewicht
0	1,000	1,4	1,010	2,7	1,020	5,0	1,036
0,1	1,001	1,5	1,011	2,9	1,021	6,0	1,043
0,3	1,002	1,7	1,012	3,0	1,022	7,0	1,051
0,4	1,003	1,8	1,013	3,1	1,023	8,0	1,059
0,6	1,004	2,0	1,014	3,3	1,024	9,0	1,067
0,7	1,005	2,1	1,015	3,4	1,025	10,0	1,075
0,9	1,006	2,2	1,016	3,5	1,026	15,0	1,116
1,0	1,007	2,4	1,017	3,7	1,027	20,0	1,161
1,1	1,008	2,5	1,018	3,8	1,128	25,0	1,210
1,3	1,009	2,6	1,019	4,0	1,029	30,0	1,263

Nur bei übereinstimmenden Temperaturen ermittelte oder auf solche um gerechnete Zahlenangaben dürfen miteinander verglichen werden.

Ein Hilfsmittel dazu bietet die Abb. 4.

Für 40° C übersteigende Wassertemperaturen beträgt der Ergänzungswert

+ 1,15	+ 1,45	+ 1,80	+ 2,15 Bé
45	50	55	60° C
bei der Ablesetemperatur			

9. Sauerstoff.

Eine Unsicherheit bei dem WINKLERSchen Verfahren beruht darauf, daß eine Mindestkonzentration von Sauerstoff, je nach Art des Wassers, bis 0,025 mg/Liter zugegen sein muß, damit überhaupt die Prüfung durchgeführt werden kann. Findet man also keinen Sauerstoff, so kann trotzdem bis zu 0,025 mg/Liter vorhanden sein.

Eine weitere Ungenauigkeitsquelle bildet der Zutritt von Luftsauerstoff bei der Probeentnahme. Man vermeidet ihn weitgehend, wenn man während des Einführens der Reagenzien das zu prüfende Wasser über den Flaschenhals hinweglaufen läßt.

Anstatt die Flaschen in üblicher Weise durchzuspülen, kann man aber auch vor Versuchsbeginn die leeren Flaschen mit sorgfältig gereinigtem (zwei Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure bzw. gesättigter Kupfersulfatlösung) Kohlensäuregas füllen und die schwere Kohlensäure dann durch Einleiten des zu untersuchenden Wassers bis auf den Flaschenboden verdrängen.

Enthält eine auf Sauerstoff zu prüfende Lösung Sulfite in irgendeiner Form, wie das hauptsächlich bei Sulfitentgasung der Fall ist, so treten bei Ausführung der gewöhnlichen Sauerstoffbestimmung nach WINKLER zwei Fehler auf:

Einerseits wird in saurer Lösung das frei gewordene Jod ganz oder teilweise zur Oxydation der Sulfite verbraucht und infolgedessen ein zu geringer Sauerstoffgehalt vorgetäuscht. Andererseits aber vermögen Sulfite auch die bereits gebildete manganige Säure allmählich wieder zu reduzieren; der anfangs braune Niederschlag würde dann wieder mehr oder weniger entfärbt, wodurch gleichfalls zu wenig Sauerstoff gefunden wird.

Im Kesselbetrieb haben sich die nachstehenden Untersuchungsverfahren besonders bewährt.

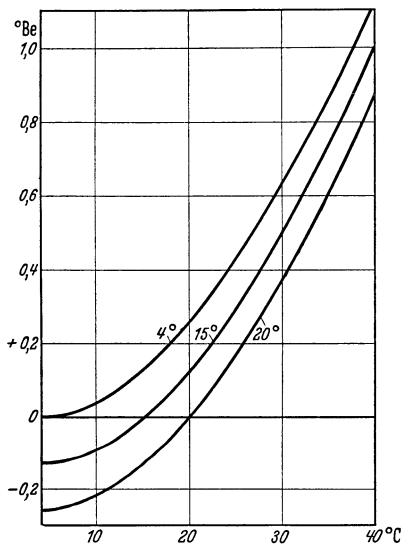


Abb. 4. Temperaturberichtigung der Dichte für °Bé (rat. Skala), Eichtemperaturen 4, 15 und 20° C.

a) Für Wässer ohne organische Stoffe bzw. ohne Sulfite.

Verfahren nach WINKLER gemäß OLSZEWSKI (ds. Bd. S. 72/73).

Die Reihenfolge in der Chemikalienzugabe ist genau zu beachten: Die Löslichkeit des Sauerstoffes im Wasser wird bei Gegenwart von Natronlauge erheblich herabgesetzt. Für die Löslichkeit des reinen Sauerstoffes bei verschiedenem Gehalt an Ätznatron in 1 Liter Wasser, bezogen auf 20° C und gewöhnlichem Luftdruck, gilt nämlich

NaOH-Gehalt	0	0,5	1,0	2,0 g/Liter
O ₂ -Gehalt	44	25	19	13 mg/Liter

Würde man daher zunächst die Natronlauge hinzufügen, so würde dadurch die Sauerstofflöslichkeit derartig herabgesetzt, daß bei hohen Sauerstoffgehalten erhebliche Fehler durch Austreiben von Sauerstoff möglich werden. Gibt man dagegen zunächst die Manganlösung, durch die sich die Löslichkeit des Sauerstoffes nicht ändert, hinein, so wird beim nachträglichen Zusatz von Natronlauge der größte Teil sofort durch Umsetzung in Kochsalz übergeführt.

Zur Probeentnahme von heißem Wasser wird ein Kühler gemäß S. 353 benötigt.

b) Für Wässer mit organischen Stoffen bzw. mit Sulfiten.

Verfahren nach ALSTERBERG, für jeden Fall geeignet. Erforderliche Reagenzien: 1. Manganchlorür, MnCl₂ · 4 H₂O, 40 g in 100 ccm Lösung, eisenfrei. — 2. Natronlauge, 33 g NaOH in 100 ccm Lösung. — 3. Bromlösung, 20 g NaBr, 3 g KBrO₃ und 25 ccm HCl (Spez. Gewicht = 1,125) werden auf 100 ccm aufgefüllt. Die Lösung ist vor Licht zu schützen und muß öfter erneuert werden. — 4. Salicylatlösung, 10 g Salicylsäure werden in 10—20 ccm destilliertem Wasser (Kondensat) aufgenommen, mit 20 ccm NaOH (15 g NaOH in 100 g Lösung) gelöst und auf 100 ccm aufgefüllt. — 5. Kaliumjodid, kryst. — 6. Phosphorsäure, 25 g der 85%igen, chemisch reinen Phosphorsäure (H₃PO₄) in 100 ccm Lösung. — 7. Stärkelösung. — 8. 1/300 N.-Natriumthiosulfatlösung.

Das zu untersuchende Wasser wird von der Speiseleitung durch ein kupfernes Verbindungsrohr in einen kupfernen, ortsfesten Kühler, dessen Einzelteile fest (ohne Gummischlauch) miteinander verbunden sind, geleitet, auf Zimmertemperatur gebracht und genügend lange Zeit in eine etwa 300 ccm fassende, mit Glasstöpsel verschließbare Flasche bekannten Inhaltes bis zum Überlaufen gefüllt. Darauf fügt man 2 ccm Bromlösung zu, setzt den Stöpsel so auf, daß keine Luftblase eindringen kann, schüttelt um und läßt 1/4 Stunde, und zwar unter Wasser (um das Eindringen von Luft zu vermeiden), stehen. Darauf fügt man 2 ccm Salicylatlösung zu, verschließt, ohne daß Luft eindringt, schüttelt und läßt wiederum 1/4 Stunde unter Wasser stehen. Nun fügt man 1 ccm Manganchlorürlösung und 1 ccm Natronlauge zu und setzt danach den Stöpsel sofort so auf, daß keine Luftblase in die Flasche eindringt. Nach kräftigem Schütteln läßt man die Flasche etwa 10 Min stehen, nimmt den Stöpsel rasch ab, gibt mit einer Pipette 10 ccm Phosphorsäure, in denen man kurz vorher etwa 0,3 g Kaliumjodid gelöst hat, in die Flasche. Nach gutem Umschütteln und 10 Minuten langem Stehen wird die Lösung in einen Erlenmeyerkolben gebracht und unter Anwendung von mindestens 5 ccm Stärkelösung mit 1/300 N.-Natriumthiosulfatlösung titriert.

Bei der Berechnung ist der Inhalt der benutzten Flasche und die Menge der zugesetzten Reagenzien zu berücksichtigen.

$$\frac{x \text{ ccm verbrauchte } \frac{1}{300} \text{ N.-Thiosulfatlösung} \cdot 0,027 \cdot 1000}{\text{Inhalt der Flasche in ccm} - 6 \text{ ccm}} = \text{mg/Liter O}_2.$$

Für die Beurteilung des Sauerstoffgehaltes in erhitzten Wässern beachte man die Temperaturabhängigkeit der Sauerstofflöslichkeit gemäß Bd. VIII/1, S. 684, Abb. 7.

Zusammenhang zwischen Siedetemperatur und Druck bei Unterdruck- (Vakuüm-) Entgasungsanlagen. Bei Unterdruckentgasungsanlagen wird man von vornherein nur dann eine genügend weitgehende Entgasung voraussetzen dürfen, wenn bei dem jeweiligen Unterdruck die Wassertemperatur höher oder bei einer gegebenen Wassertemperatur der Unterdruck niedriger bzw. das Vakuum höher ist als in der nachfolgenden Tabelle⁽³²⁾ angegeben wird:

Tabelle 5. Zusammenhang zwischen Siedetemperatur und Druck bei Unterdruck- (Vakuüm-) Entgasung.

° C	Druck		Vakuüm %	° C	Druck		Vakuüm %
	mm Hg	ata kg/qcm			mm Hg	ata kg/qcm	
0	4,6	0,0060	99,40	52	102,1	0,134	86,6
2	5,3	0,0070	99,30	54	112,5	0,148	85,2
4	6,1	0,0080	99,20	56	123,8	0,163	83,7
6	7,0	0,0092	99,08	58	136,1	0,179	82,1
8	8,0	0,0105	98,95	60	149,4	0,197	80,3
10	9,2	0,0121	98,79	62	163,8	0,216	78,4
12	10,5	0,0138	98,62	64	179,3	0,236	76,4
14	12,0	0,0158	98,42	66	196,1	0,258	74,2
16	13,6	0,0186	98,14	68	214,2	0,282	71,8
18	15,5	0,0211	97,89	70	233,7	0,307	69,3
20	17,5	0,0238	97,62	72	254,6	0,335	66,5
22	19,8	0,0270	97,30	74	277,2	0,365	63,5
24	22,4	0,0305	96,95	76	301,4	0,397	60,3
26	25,2	0,0343	96,57	78	327,3	0,431	56,9
28	28,3	0,0386	96,14	80	355,1	0,467	53,3
30	31,8	0,0432	95,68	82	384,9	0,506	49,4
32	35,7	0,0486	95,14	84	416,8	0,548	45,2
34	39,9	0,0543	94,57	86	450,9	0,593	40,7
36	44,6	0,0606	93,94	88	487,1	0,641	35,9
38	49,7	0,0676	93,24	90	525,8	0,692	30,8
40	55,3	0,0752	92,48	92	567,0	0,746	25,4
42	61,5	0,0836	91,64	94	610,9	0,804	19,6
44	68,3	0,0930	90,70	96	657,6	0,865	13,5
46	75,7	0,103	89,70	98	707,3	0,931	6,9
48	83,7	0,114	88,60	100	760,0	1,000	0
50	92,5	0,126	87,40				

Umrechnungsformeln:

$$1 \text{ mm Hg} = 760 - \frac{760 \cdot \text{Prozent Vakuum}}{100} = 0,001316 \text{ ata}, \quad (1)$$

$$1 \text{ ata} = \frac{100 - \text{Prozent Vakuum}}{100} = 760 \text{ mm Hg}, \quad (2)$$

$$1\% \text{ Vakuum} = \frac{760 - \text{Millimeter}}{760} = 100 - 100 \cdot \text{ata}. \quad (3)$$

10. Sulfidüberschuß im Kesselwasser.

Zu dem bei OLSZEWSKI (ds. Bd. S. 103, 104) schon erwähnten Verfahren ist nachzutragen:

a) Heißes Kesselspeisewasser oder Kesselwasser muß mit Kühler entnommen werden, wie bei „Probeentnahme“ (S. 353) beschrieben wird.

b) Die Jodlösung ($1/10$ N. oder $1/100$ N.) wird mit Hilfe einer bis auf den Boden der Flasche eingetauchten Pipette eingefüllt.

c) Bei Anwendung von $1/100$ N.-Lösungen lautet der Faktor im Zähler 0,3203.

d) Umrechnung von SO_2 auf Na_2SO_3 : Faktor 1,968; Umrechnung von SO_2 auf $Na_2SO_3 \cdot 7 H_2O$: Faktor 3,936.

11. Wasserstoffionenkonzentration (p_H -Wert).

Die Messung des p_H -Wertes im Kesselbetrieb hat sich bisher noch nicht recht eingeführt, da die sichere Ermittlung eines die Grenze von 12 erreichenden p_H -Wertes mit einfachen Mitteln zur Zeit noch nicht möglich ist⁽³³⁾. Nach mündlicher Mitteilung von Professor Dr. HAUPT, Bautzen, wird in den Kraftwerken der Gouldstreet-Station Consolidated Gas and Light and Power Co. in Baltimore und im Hellgate-Kraftwerk der Edison Electric Light and Power Co. in New York für die Kesselhäuser die Einhaltung eines p_H -Wertes von 10,5—11,0 entsprechend 10 bis 31 mg/Liter NaOH in dem auf 20° C abgekühlten Kesselwasser vorgeschrieben. Im Hellgate-Kraftwerk setzt man bei Vergleichsmessungen den p_H -Wert 11,0 in Beziehung zu einem Phenolphthaleinwert von 5—15 ccm $1/30$ N.-Lösung für je 1 Liter Kesselwasser; das sind 7—20 mg/Liter NaOH.

Die mit dem Übergang zu immer höheren Wassertemperaturen zusammenhängende technische Entwicklung im Hochdruckkesselbetrieb und die durchaus gesetzmäßige außerordentlich starke Temperaturabhängigkeit des p_H -Wertes zwingt aber zu stärkerer Heranziehung der p_H -Messung für die Beurteilung von Kessel Speisewasser und Kesselwasser, namentlich im Hinblick auf die mögliche Korrosion der Kessel Speisepumpen bei nicht genügender Alkalität des Kesselspeisewassers⁽³⁴⁾.

Gemäß Abb. 5 liegt der p_H -Neutralwert eines Wassers von 23° C bei 7,0, von 100° C bei 6,1, von 200° C bei 5,7. Auch bei diesen Temperaturen besteht Zahlengleichheit zwischen p_H und $p_{(OH)}$; aber trotz dieser neutralen (nicht stärker sauer gewordenen) Reaktion ist das Angriffsvermögen der Wasserstoffionen auf Eisen erheblich verstärkt, weil zunächst bei höheren Temperaturen ein wesentlich größerer Anteil des Wassermoleküls* gespalten ist, weil ferner aber in diesem „neutralen“ Wasser die beiden gleichzeitig nebeneinander vorhandenen H^+ - und OH^- -Ionen mit verschiedener Wanderungsgeschwindigkeit sich in der Flüssigkeit bewegen und infolgedessen die den H^+ -Ionen grundsätzlich eigentümliche angreifende Wirkung auf Eisen überwiegt.

* Zum Beispiel bei p_H 6,1 nicht mehr 1:10000000, sondern 1:1259000, bei p_H 6,0 1:1000000, bei p_H 5,7 1:500 000.

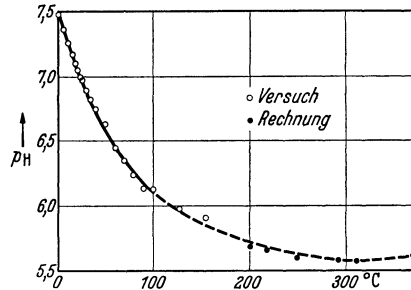


Abb. 5. p_H -Werte reinsten Wassers in Abhängigkeit von der Temperatur. (Von 0—156° C durch Versuche, über 156° C durch Rechnung ermittelt.)

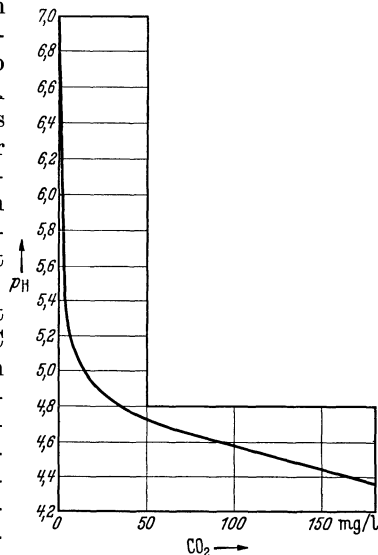


Abb. 6. p_H -Werte von Kohlensäurelösungen, gemessen bei 23° C.

Tabelle 6. p_H -Werte wäßriger Lösungen bei 23° C.

mg/Liter	Natron- lauge NaOH	Soda Na ₂ CO ₃	Tri- natrium- phosphat wasserfrei Na ₃ PO ₄	Tri- natrium- phosphat Handels- ware ⁽⁵²⁾ Na ₃ PO ₄ · 10 H ₂ O	Ammoniak NH ₃
2	9,8	9,6	7,9	7,7	8,5
3	10,0	9,8	7,95	7,75	8,65
5	10,3	10,0	8,0	7,8	9,1
10	10,5	10,3	8,25	8,0	9,6
20	10,8	10,6	8,65	8,2	10,1
30	11,0	10,8	8,9	8,4	10,25
40	11,1	10,9	9,1	8,6	10,45
50	11,2	11,0	9,2	8,8	10,47
60	11,3	11,05	9,3	8,9	10,48
70	11,37	11,10	9,35	9,0	10,49
80	11,45	11,15	9,4	9,1	10,5
90	11,48	11,18	9,45	9,15	10,5
100	11,5	11,2	9,5	9,2	10,51
125	11,6	11,22	9,6	9,3	10,57
150	11,7	11,24	9,7	9,4	10,6
175	11,75	11,27	9,8	9,45	10,62
200	11,8	11,3	9,9	9,5	10,65
250	11,9	11,35	10,05	9,6	10,7
300	12,0	11,45	10,15	9,7	10,75
400	12,1	—	10,25	9,9	—

Jede wäßrige Chemikalienlösung hat bei gegebener Temperatur einen bestimmten p_H -Wert, der für Natronlauge, Soda, Trinatriumphosphat und Ammoniak aus Tabelle 6 und 7, für freie Kohlensäure aus Tabelle 8 sowie aus Abb. 6 hervorgeht.

Durch einen geringen, aus der Luft aufgenommenen Kohlensäuregehalt liegt der bei 23° C gemessene p_H -Wert von sog. „neutralem“ destilliertem Wasser (Kondensat) niemals bei 7,0, sondern niedriger, bis herunter zu 5,5⁽³⁵⁾. Wirklich neutrales Kondensat vom p_H -Wert 7,0 muß daher durch

Tabelle 7. p_H -Werte ganz stark verdünnter alkalischer Lösungen bei 23° C.

mg/Liter	Natron- lauge NaOH	Tri- natrium- phosphat wasserfrei Na ₃ PO ₄	Tri- natrium- phosphat Handels- ware ⁽⁵²⁾ Na ₃ PO ₄ · 10 H ₂ O	mg/Liter	Natron- lauge NaOH	Tri- natrium- phosphat wasserfrei Na ₃ PO ₄	Tri- natrium- phosphat Handels- ware ⁽⁵²⁾ Na ₃ PO ₄ · 10 H ₂ O
0,01	7,5	7,00	7,00	0,2	8,8	7,00	7,00
0,02	7,8	7,00	7,00	0,3	9,0	7,00	7,00
0,03	8,0	7,00	7,00	0,4	9,1	7,00	7,00
0,04	8,1	7,00	7,00	0,5	9,2	7,00	7,00
0,05	8,2	7,00	7,00	0,6	9,3	7,1	7,00
0,06	8,3	7,00	7,00	0,7	9,35	7,15	7,00
0,07	8,35	7,00	7,00	0,8	9,4	7,2	7,00
0,08	8,4	7,00	7,00	0,9	9,45	7,25	7,00
0,09	8,45	7,00	7,00	1,0	9,5	7,3	7,00
0,10	8,5	7,00	7,00	1,5	9,7	7,6	7,35
0,15	8,7	7,00	7,00	2,0	9,8	7,9	7,7

Die Werte für die höheren Gehalte finden sich in Tabelle 6.

Tabelle 8. p_H -Werte von Kohlensäurelösungen, gemessen bei 23° C.

mg/Liter CO ₂	p_H	mg/Liter CO ₂	p_H	mg/Liter CO ₂	p_H
690	4,16	16	4,98	3,0	5,34
315	4,31	9,0	5,10	2,8	5,35
178	4,36	6,1	5,19	2,6	5,37
90	4,61	4,4	5,26	2,4	5,39
55	4,71	3,6	5,31	2,2	5,41
24	4,89	—	—	—	—

Alkalizugabe besonders eingestellt werden.

Bei der Vorprüfung der Wässer mit einem Universalindicator (vgl. OLSZEWSKI, ds. Bd. S. 37) tun an Stelle der flüssigen Indicatoren auch Indicatorpapiere

[erhältlich bei der Chemischen Fabrik Helfenberg A.-G., vormals Eugen Dieterich in Helfenberg (Sa.)], ferner das schon vielfach in den Laboratorien anzutreffende Lyphanpapier (für die p_H -Stufen 1—13) von Dr. G. KLOZ, Leipzig N 21⁽⁴⁷⁾, sowie der p_H -Reagensstift nach R. A. A. DRU (DRP. 608 868, Kl. 421 3/02, vom 22. 4. 33 ab) gute Dienste.

12. Öl.

Bei der Feststellung des Ölgehaltes im Kondenswasser (vgl. auch OLSZEWSKI, ds. Bd. S. 154/155) mit Hilfe des Fällungsverfahrens muß auf gutes Ausäthern des Filters vor der Filterung geachtet werden, da sonst durch das Herauslösen von Leim u. dgl. im SOXHLET-Apparat ein zu hoher Ölgehalt gefunden werden kann.

Die Ölbestimmung beruht bei allen bisher üblichen Verfahren auf der Extraktion des Öles mit Äther, sei es, daß man das Wasser direkt ausäthert oder das Öl zuvor in einem Niederschlag anreichert und dann extrahiert. In beiden Fällen muß der Äther anschließend zum Verdunsten gebracht werden.

Die Bildung von Ätherperoxyden, die beim Eindampfen Explosionen verursachen können, wird durch Sonnenlicht begünstigt. Die Aufbewahrung des Äthers geschieht daher zweckmäßig in Aluminiumflaschen, welche an einem kühlen Ort stehen, oder Glasflaschen, in die man etwas Kupferpulver einbringt. Kupfer darf in die Aluminiumflaschen, wegen meist eintretender Korrosion, nicht eingefüllt werden.

Zur Vorprüfung auf Ölgehalt eignet sich das nachstehend beschriebene, überaus scharf anzeigende Verfahren⁽³⁶⁾:

Erforderliche Chemikalien. Campher oder Metaphenyldiamin oder Paraphenyldiamin. Kleinste Stückchen dieser Chemikalien, auf ölfreies Wasser geworfen, zeigen lebhaft kreisende Bewegung; diese unterbleibt, sofern das Wasser auch nur Spuren Öl enthält.

13. Zucker im Kesselwasser.

In Zuckerfabriken gelangt manchmal infolge Übersäuern der Kocher auch Zucker in die Dampfkessel.

Dieser Zucker zersetzt sich und gibt nicht nur zu Anfressungen infolge Säureabspaltung, sondern auch zu Wärmestauungen infolge Bildung von Zuckerkohle Veranlassung.

Als Abhilfe gibt es nur ein Radikalmittel, nämlich möglichst rasche und vollständige Entleerung der Kessel.

Von den vier bekannten Untersuchungsverfahren⁽³⁶⁾ arbeitet das empfindlichste, aber auch erst bei 70 mg/Liter Zucker ansprechende Verfahren mit α -Naphthol.

Erforderliche Lösungen. 1. Alkoholische α -Naphthollösung: 6 g α -Naphthol werden in 100 ccm Alkohol (96%ig) gelöst.

2. Konzentrierte Schwefelsäure (Spez. Gewicht 1,84).

Dem zu prüfenden, gegebenenfalls in nicht alkalischer Lösung einzudampfenden Wasser fügt man 3 Tropfen der Naphthollösung und 1 ccm H_2SO_4 zu, schüttelt durch und beobachtet Auftreten und Stärke der Färbung.

Zwecks Vermeidung von Verunreinigungen des Reagenzes durch Zuckerstaub hat G. L. SPENCER⁽³⁷⁾ ein besonderes Gerät erdacht, wobei sich die Lösungen ständig unter Verschuß (Dreiwegehahn) befinden und das Reaktionsgefäß in dauernder, durch Glashahn sperrbare Verbindung mit dem Gefäß für die Aufnahme der Schwefelsäure steht.

14. Berechnungen.

a) Der zur Wasseraufbereitung erforderlichen Zusätze.

α) Thermische Enthärtung (vgl. Bd. VIII/1, S. 685). Keine Vorausberechnung.

β) Kalk-Sodaenthärtung (vgl. Bd. VIII/1, S. 685).

Nach neuen Angaben von SURAN⁽⁵³⁾ sind 15 mg/Liter $\text{CaCO}_3 = 0,84^\circ \text{dH}$ in neutralem Wasser löslich; eine weitere Herabsetzung der Resthärte ist auch bei Anwärmung auf $80\text{--}100^\circ \text{C}$ erst möglich durch Anwendung eines Überschusses an Soda oder Ätznatron, niemals an Kalk. Diese Überschüsse als 100%ige Chemikalien gibt L. SURAN in Tabelle 9 an:

Tabelle 9.

Erreichbare Resthärte $^\circ \text{dH}$	A. Für Kalk-Sodaenthärtung. Sodaüberschuß mg/Liter zur Beseitigung von Kalkhärte	B. Für Ätznatronenthärtung. NaOH-Überschuß mg/Liter zur Beseitigung der 8° übersteigenden Magnesiauhärte	H. Für Phosphatnachenthärtung	
			erforderlich	
			mg/Liter Na_3PO_4 kryst.	mg/Liter Na_3PO_4 wasserfrei
0,1	132	102	231	115
0,2	63	70	74	37
0,3	39	56	31	16
0,4	26	46	12	6
0,5	17	39	0	0
0,6	11	34		
0,7	6	29		
0,84	0	25		
0,9	—	22		
1,0	—	18		
1,1	—	15		
1,2	—	13		
1,3	—	10		
1,4	—	8		
1,5	—	5		
1,6	—	3		
1,73	—	0		

Über die Löslichkeit des MgCO_3 vgl. Bd. VIII/1, S. 687, e.

Unter Zugrundelegung der zuerst von HUNDESHAGEN empfohlenen Formeln^(36 u. 54), in welchen bedeuten

Ca die Kalkhärte ($=^\circ \text{dH}$),

Mg „ Magnesiauhärte ($=^\circ \text{dH}$),

K „ Carbonathärte ($=^\circ \text{dH}$),

N „ Nichtcarbonathärte ($=^\circ \text{dH}$),

c das Härteäquivalent der freien Kohlensäure, d. h. mg/Liter $\text{CO}_2 \cdot 0,127^\circ (= \text{dH})$

ergibt sich

$$a) \text{ Ätzkalk (g/cbm) (100\%ig) = } 10,0 (K + Mg + c),$$

$$b) \text{ Soda (g/cbm) (100\%ig) = } 18,9 N.$$

Selbstverständlich ist bei der praktischen Zugabe der Enthärtungschemikalien zu berücksichtigen, daß der Ätzkalk meist nur 85%ig, die Soda 98%ig ist.

Zur Umrechnung der 100%igen Chemikalien auf die niedriger prozentige Handelsware bedient man sich der allgemeinen Formel⁽³⁶⁾

$$x = a: \frac{\%}{100} \text{ oder anstatt dessen}$$

$$x = \frac{100 \cdot a}{\%},$$

worin a die angewandte Gewichtsmenge des 100%igen Enthärtungsmittels und % den Prozentgehalt der Handelsware an reiner Substanz bedeutet.

γ) Ätznatron-Sodaenthärtung ⁽³⁶⁾ (vgl. Bd. VIII/1, S. 686):

$$a_1: \text{Ätznatron (g/cbm) (100\%ig)} = \frac{10,0}{7} (K + Mg + c) = 14,3 (K + Mg + c),$$

$$b_1: \text{Soda (g/cbm) (100\%ig)} = 18,9 (N - K - Mg - c).$$

Da N auch durch $Ca + Mg - K$ ersetzt werden kann, ergibt sich ferner

$$b_1: \text{Soda (g/cbm) (100\%ig)} = 18,9 (Ca - 2K - c).$$

Gibt man dieser letzten allgemeinen Formel eine noch etwas andere Form, nämlich

$$b_1: \text{Soda (g/cbm) (100\%ig)} = 18,9 (Ca - (2K + c)),$$

so zeigt sich, daß Sodazugabe unnötig wird, wenn Ca gleich oder kleiner ist als $(2K + c)$; in diesem Falle kann das Wasser durch ausschließlichen Zusatz von Ätznatron enthärtet werden.

δ) Kalk-Ätznatronenthärtung ⁽³⁶⁾ (vgl. Bd. VIII/1, S. 687):

$$a_1: \text{die Höchstmenge Ätznatron (g/cbm) (100\%ig)} = 14,3 (K + Mg + c).$$

Zur Enthärtung sind daher nötig anstatt der für die reine Ätznatronenthärtung geltenden Menge $14,3 (K + Mg + c)$ g/cbm Ätznatron.

$$\begin{aligned} \text{d) Mindestmenge an Ätznatron (g/cbm) (100\%ig)} &= \frac{40 \cdot 18,9 \cdot N}{53} = \\ &14,3 \cdot N = 14,3 (Ca + Mg - K). \end{aligned}$$

Die Differenz der beiden letzterwähnten Gleichungen ergibt diejenige Menge Ätznatron, die durch Ätzkalk höchstens ersetzt werden darf, also

$$14,3 (K + Mg + c) - 14,3 (Ca + Mg - K) = 14,3 (2K + c - Ca).$$

Aus dieser ersetzbaren Höchstmenge an Ätznatron läßt sich durch Multiplikation mit 0,7 die entsprechende Höchstmenge an Ätzkalk berechnen, daher ist

$$\text{(e) die Höchstmenge an Ätzkalk (g/cbm) (100\%ig)} = 10 (2K + c - Ca).$$

ϵ) Für die Sodaenthärtung mit Kesselwasserrückführung ⁽³⁶⁾ (vgl. Bd. VIII/1, S. 687):

In den meisten Fällen ist das reine Sodarückführverfahren überhaupt nicht anwendbar, sondern muß durch das Kalk-Soda- oder Ätznatron-Soda- oder Phosphat-Rückführverfahren ersetzt werden.

Da ferner das Maß der Rückführung in der Hauptsache von dem Kesseldruck und der dadurch jeweils bedingten Stärke der Ätznatronbildung infolge von Sodaspaltung (Bd. VIII/1, S. 679, Abb. 5; S. 687 u. ds. Bd. S. 359) abhängt, so hat die Vorausberechnung der Chemikalienmenge keinen praktischen Wert.

ζ) Phosphatenthärtung.

1. Wenn ein Wasser durch andere Chemikalien vorenthärtet worden ist, so hängt die zur Erreichung des Mindestwertes an Resthärte zuzusetzende Phosphatmenge von der Alkalität des vorbehandelten Wassers ab, wie schon in Bd. VIII/1, S. 688, textlich und bildlich gezeigt worden ist.

2. Bei ausschließlicher Phosphatenthärtung ohne Kesselwasserrückführung werden 17 g P_2O_5 oder 85 g des handelsüblichen krystallwasserhaltigen Trinatriumphosphates ⁽⁵²⁾ oder 42 g des wasserfreien Trinatriumphosphates je Grad Härte und Kubikmeter Wasser benötigt (vgl. Bd. VIII/1, S. 688).

Das wasserunlösliche Calciumphosphat ist nicht, wie man eigentlich erwarten sollte, reguläres Tricalciumphosphat, sondern, da stets überschüssiges Ätznatron zwecks vollständiger Enthärtung mit zugegeben sein soll, Calciumphosphat-hydroxylapatit $[Ca_3(PO_4)_2]_3 \cdot Ca(OH)_2$. [Vgl. 1. THIEL-STROHECKER-PATZSCH ⁽⁵⁵⁾, 2. L. M. CLARK und Mitarbeiter ⁽⁵⁶⁾, 3. A. HAENDELER ⁽⁵⁷⁾.]

η) Bei ausschließlicher Phosphatenthärtung mit Kesselwasserrückführung gibt die HAENDELEERSche Formel (Bd. VIII/1, S. 689) erfahrungsgemäß einen zu hohen Verbrauch an, der im praktischen Betriebe wesentlich unterschritten werden kann und sich meist zwischen 15—10g Handelsphosphat⁽⁵²⁾ (mit 20% P₂O₅) je Grad Härte und Kubikmeter Wasser beläuft [A. SPLITTGERBER⁽⁵⁸⁾].

θ) Barytenthärtung.

Mit Rücksicht auf die in Bd. VIII/1, S. 689 als nur selten vorkommend bezeichnete Anwendung dieses Verfahrens hat man in der Praxis von der Aufstellung besonderer Formeln für die Festlegung der zur Aufbereitung erforderlichen Zusätze abgesehen.

Erwähnt werden möge jedoch ein neues Verfahren zur Enthärtung von solchem Rohwasser, das größere Mengen von Gipshärte und kein oder nur wenig Erdalkalichlorid enthält, dadurch gekennzeichnet, daß man das zu enthärtende Wasser zunächst mit Bariumcarbonat versetzt, von dem abgeschiedenen Bariumsulfat und Calciumcarbonat abtrennt und das Filtrat einer Behandlung mit einem Wasserstoffbasenaustauscher (s. den folgenden Abschn. ι unterwirft⁽⁵⁹⁾).

ι) Enthärtung durch Basenaustauscher.

Seit der Bearbeitung des zugehörigen Abschnittes in Bd. VIII/1, S. 690—692, sind auf diesem Gebiete soviel wichtige Neuerungen und Ergänzungen bekanntgeworden, daß eine ausgedehntere Behandlung gleichzeitig auch als Ergänzung zu den Darlegungen des vorigen Bandes angezeigt erscheint.

Basenaustauscher auf Kohlegrundlage. Die im vorigen Bande schon erwähnten Basenaustauscher aus Braunkohle⁽⁶⁰⁾ sind als Abkömmlinge von hochmolekularen Huminoxysäuren um so widerstandsfähiger gegen äußere Angriffe, je weniger Schwefel sie enthalten [G. AUSTERWEIL⁽⁶¹⁾]. Die Behandlung eines Wassers in Austauschern auf Braunkohlen- bzw. Steinkohlenbasis kann wegen der Kieselsäurefreiheit der Ausgangsstoffe im Gegensatz zu den meisten der anorganischen Basenaustauscher nicht zu einer Kieselsäureanreicherung des gefilterten Wassers führen; auch vertragen diese organischen Kohleaustauscher warmes Wasser und eisenhaltiges Wasser.

Einen Vergleich ihrer Wirksamkeit mit derjenigen der bis dahin am meisten eingeführten anorganischen Basenaustauscher (Gelpermutit, Invertit und Neopermutit), der eindeutig zugunsten der Kohleaustauscher verläuft, gibt H. KNODEL⁽⁶²⁾. Über Betriebserfahrungen mit den Kohleaustauschern berichten neuerdings S. SCHUBERT⁽⁶³⁾, E. BREUIL⁽⁶⁴⁾, S. B. APPLEBAUM⁽⁶⁵⁾, H. L. TIGER⁽⁶⁶⁾, H. R. CARR⁽⁶⁷⁾ und I. G. YODER⁽⁶⁸⁾.

Außer den Kohlepermutiten (Orzelithen, S- oder Z-Permutiten) der Permutit-A-G., bei denen die an und für sich unvermeidliche Abgabe geringer Mengen organischer Bestandteile durch Verwendung von lackbildenden Oxyden von Schwermetallen möglichst verhindert werden soll⁽⁶⁹⁾, hat die I.G. Farbenindustrie Basenaustauscher auf Kohlegrundlage aus Anthrazit, Steinkohle, Braunkohle, Torf, Holz⁽⁷⁰⁾ oder aus körniger Aktivkohle⁽⁷¹⁾ hergestellt.

Eine besondere Arbeitsweise unter Vereinigung von Natriumaustauschern mit Wasserstoffaustauschern mit gleichzeitiger Wiederbrauchbarmachung (Regenerierung) nach folgendem schematischem Vorgang:

1. Hartes Wasser + Natriumbasenaustauscher = härtefreies Wasser + Calciumbasenaustauscher;
2. Härtefreies Wasser + Wasserstoffbasenaustauscher = salzarmes Wasser + Natriumbasenaustauscher;
3. Calcium-Basenaustauscher + Säure = Wasserstoffbasenaustauscher + Calciumsalz ist der Permutit-A-G. geschützt⁽⁷²⁾.

Als wichtiges Betriebsergebnis ist weiterhin zu buchen, daß bei sonst gleichen Arbeitsbedingungen das jeweils feinere Korn eine geringere Resthärte bei größerer Gesamtleistung ergibt; man kann also aus gröberer Filterkörnung bei Anwendung hoher Filterschichten gegenüber feinerem Korn mit niederen Filterschichten die gleiche Leistung herausholen.

Im Vergleich zum Neopermutit haben die Kohleaustauscher mehr als das doppelte Härtaufnahmevermögen je Kubikmeter Filterfüllung, etwa 10 kg CaO, bevor die Resthärte über 0,1°dH steigt. Andererseits scheint der Verschleiß durch Reibung beim Spülen und Regenerieren im Vergleich zum Neopermutit etwas höher zu sein.

Basenaustauscher (Kationenaustauscher) auf Kunstharzgrundlage. Kationenaustauscher unter Verwendung von Kunstharz sind zuerst von ADAMS und HOLMES⁽⁷³⁾ durch Kondensation von Gerbstoffen oder Phenolen mit Aldehyden gewonnen worden. Gleiche Basenaustauschkörper werden erhalten durch Kondensation mehrwertiger Phenole, Braunkohle mit Formaldehyd in Gegenwart von Schwefliger Säure, Amin mit Formaldehyd, endlich aus den Polystyrolen durch Nitrieren, Reduzieren, Diazotieren, Umwandeln in die Nitrile und Verseifen.

Als Kationenaustauscher sind allgemein Körper von saurer Reaktion verwendbar, sofern sie als Säuren und Salze unlöslich und von Wasser benetzbar sind, wenn das Korn ohne Volumenänderung für den wiederholten Übergang Säure-Salz haltbar ist [G. AUSTERWEL⁽⁶¹⁾].

Weitere Angaben über ausländische Kunstharzaustauscher finden sich bei C. H. S. TUPHOLME⁽⁷⁴⁾, P. G. BIRD, W. H. KIRKPATRICK und H. MELOW⁽⁷⁵⁾, CH. E. JOOS⁽⁷⁶⁾, H. BURREL⁽⁷⁷⁾, E. J. AKEROYD und G. BROUGHTON⁽⁷⁸⁾.

In Deutschland und in einer größeren Anzahl von ausländischen Staaten hat die I.G. Farbenindustrie A.-G. die Patentrechte von ADAMS und HOLMES erworben und in weiterer Bearbeitung dieser Patente unterdessen eine Serie von Harzaustauschern unter der Bezeichnung „Wofatite“ technisch durchentwickelt⁽⁷⁹⁾, die seit 1938 in I.G.-Lizenz durch L. & C. Steinmüller, Gummersbach, durch die Wasserreinigungsbau-A.-G. (Wabag), Breslau und durch die Berkefeld Filter-Gesellschaft und Celler Filterwerke G. m. b. H. in Celle in den Handel gebracht werden.

Über die Herstellungsweise und die Natur der Wofatit-Kationenaustauscher bringt R. GRIESSBACH⁽⁷⁹⁾ sehr umfangreiche, bis ins einzelne gehende Angaben.

Diese Wofatit-Kationenaustauscher sind in gleicher Weise wie die Kohleaustauscher säurefest und zum Teil (Wofatit P) von einer bisher bei Austauschern noch nicht erreichten Temperaturbeständigkeit. Sie können sowohl mit Säure als auch mit Natriumsalz regeneriert und dann zur unmittelbaren Enthärtung oder zur Nachenthärtung benutzt werden; in Übereinstimmung mit den Kohleaustauschern geben sie an das überfiltrierte Wasser keine zusätzliche Kieselsäure ab. Die Körnung der Wofatite kann beliebig gewählt und daher der Schütthöhe im Filter angepaßt werden. Der Abriebverlust bei dauernd größter Belastung scheint auffallend niedrig zu sein, wenn auch ein sicheres Urteil darüber erst nach mehrjährigen Betriebserfahrungen abgegeben werden könnte.

Die größte Austauschfähigkeit von den fünf in Frage kommenden und in nachstehender Übersicht aufgeführten Kunstharzen besitzt das K-Harz mit einem nutzbaren Austausch von 18—20 kg CaO je Kubikmeter Harz, wobei die Stundenbelastung bis auf 40 cbm Wasser je Kubikmeter Basenaustauscher gesteigert werden kann; das ist etwa die doppelte Leistung des A-Harzes.

Von diesen Harzen eignet sich das P-Harz bei einer Kapazität von 7 bis 8 kg CaO je cbm Austauscher auch für Wassertemperaturen bis nahe an den

Tabelle 10. Übersicht über die Wofatit-Kationenaustauscher.

Nr.	Sorte	Wirksame Gruppen	Hauptsächliche Anwendungsgebiete
1	Wofatit R	—OH phenolische Hydroxylgruppen	Neutraleaustausch
2	Wofatit C	—COOH Carboxylgruppen	Neutraleaustausch, Pufferung
3	Wofatit A	—CH ₂ —SO ₃ H ω-Sulfonsäuregruppen	Neutraleaustausch, H-Austausch, Pufferung
4	Wofatit K	—SO ₃ H aromatische Kernsulfonsäuregruppen	H-Austausch
5	Wofatit P	wie 3 und 4 doppelt gehärtet	wie 3 und 4, heiße Lösungen, saure oder alkalische Beanspruchung

Siedepunkt; bis zu mittleren Temperaturen (etwa 50° C) ist auch seine Empfindlichkeit gegen alkalische Lösungen gering.

Ein Sonderarbeitsgebiet für die Wasserstoff-Kationenaustauscher ist weitgehendste Enthärtung auch bei natriumreichen Wässern, ohne daß hierbei das Natrium zur Wiederbelebung dient und die Enthärtung rückläufig macht.

In gewissen, durch A. RICHTER⁽⁸⁰⁾ beschriebenen Fällen, bei denen das Entstehen eines auch nur schwach mineral-sauren Wassers, z. B. bei nicht genügender Überwachung der Filter, vermieden werden muß, kann ein Neutraleaustauscherfilter (zweckmäßig von der Art des C-Harzes) als „Pufferfilter“ nachgeschaltet werden, in welchem die freien Mineralsäuren, nicht aber die Kohlensäure, in die entsprechenden Neutralsalze umgewandelt werden.

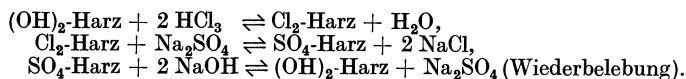
Anionenaustauscher auf Kunstharzgrundlage. Anionenaustauscher ganz allgemein sind schon seit über 100 Jahren bekannt und von SCHEELE zum erstenmal beschrieben worden [G. AUSTERWEIL⁽⁶¹⁾].

Von den neueren, für die Vollentsalzung geeigneten Anionenaustauschern hat das aus Braunkohle durch Sättigen mit Ammoniak unter Druck nach dem Verfahren von WINZER erhaltene Erzeugnis ein noch zu geringes Austauschvermögen; dagegen sind die von der I.G. Farbenindustrie A.-G. hergestellten Anionenaustauscher⁽⁷⁹⁾ u. ⁽⁸⁰⁾ zur Vollentsalzung nicht nur von Grundwässern üblicher Zusammensetzung, sondern auch, unter der Voraussetzung einer Doppelentsalzung, zur Vollentsalzung von salzhaltigem Brackwasser⁽⁸⁰⁾ brauchbar. Die beiden Anionenaustauscher werden in nachstehender Übersicht gekennzeichnet:

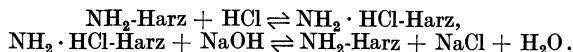
Tabelle 11.

Nr.	Sorte	Wirksame Gruppen	Hauptsächliche Anwendungsgebiete
6	Wofatit N	—NH ₂ =NH— aromatische Amino- und Iminogruppen	Neutraleaustausch
7	Wofatit M	—NH ₂ =NH— aliphatische Amino- und Iminogruppen	Neutraleaustausch, OH-Austausch, Komplexadsorption

Von GRIESSBACH⁽⁷⁹⁾ wird der Anionenaustausch schematisch folgendermaßen dargestellt:



Man kann aber auch etwas anderer Auffassung sein: Die wirksame Aminogruppe lagert in bekannter Weise beim Austausch HCl als Additionsverbindung an und bildet salzsaures Amin; bei der Wiederbelebung durch Natronlauge entsteht dann Kochsalz und N- oder M-Harz.



Die volle Entsalzung geht in zwei Stufen vor sich: In der ersten Stufe werden die Kationen mittels Austauscher entfernt; das entgaste Wasser wird dann in der zweiten Stufe mittels Hydroxy austauscher von den Anionen befreit; dadurch werden CaSO_4 und NaCl in den beiden Stufen nacheinander zuerst in H und nachher in OH , zusammen also in H_2O , umgewandelt.

Wesentlich für die Anionenaustauscher ist die Tatsache, daß Kieselsäure als kolloide Verbindung durch Anionenaustausch nicht beseitigt werden kann; das ist vielmehr nur durch besondere Entkieselungsverfahren möglich⁽⁸¹⁾.

Das Anwendungsgebiet für entsalztes Wasser liegt außer auf dem Gebiet der Hochdruckkesselspeisung in der Hauptsache in der chemischen Industrie (Waschen von Niederschlägen u. dgl.), wenn zu diesem Zweck salzfreies Wasser, bisher in Form von Kondensat, benutzt werden muß. Ein durch Vollentsalzung umgewandeltes natürliches Wasser hat gegenüber Dampfkondensat den grundsätzlichen Vorteil des völligen Fehlens von Öl und Eisen.

Zur Vollentsalzung von stark salzhaltigen Wässern, z. B. Brackwasser, dienen zwei hintereinander geschaltete Austauscherfilter, bestehend aus je einem H- und OH-Austauscher. Das erste Filterpaar leistet die grobe Arbeit und muß häufig regeneriert werden, während das nachgeschaltete Feinfilterpaar lange Zeit ohne Wiederbelebung durchlaufen kann.

Das zu mehr als 99% entsalzte Wasser hat einen fast nur noch aus Natriumbicarbonat bestehenden Abdampfückstand (etwa 10—20 mg/Liter), wenn man von den nicht austauschbaren Silicaten und organischen Stoffen des Wassers absieht.

Ganz allgemein gilt für den Basen- und Säureaustausch die Feststellung, daß zweiwertige Härtebildner und Säurereste wesentlich vollständiger und leichter ausgetauscht werden können als das einwertige Natrium oder der einwertige Chlorionenrest. Infolgedessen kann man auch betriebsmäßig aus einem Wasser durch Kationen-Anionenaustausch Kalk, Magnesia und Sulfat bis auf chemisch kaum nachweisbare Spuren entfernen, während vom Natrium bzw. Chlor günstigstenfalls immer noch mehrere Milligramm/Liter zurückbleiben.

Soweit der eben erwähnte Rest von Natriumbicarbonat nicht als Bestandteil eines Kesselspeisewassers erwünscht ist, kann auch noch dieser Restsalzanteil durch ein zum Schluß noch einzuschaltendes drittes H-Austauscherfilter in freie Kohlensäure ohne Hinterlassung eines entsprechenden Abdampfückstandes übergeführt werden.

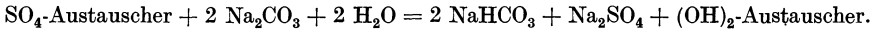
Ausschlaggebend für die Anwendung der Vollentsalzung ist die Frage der Wiederbelebungskosten, die leider bei Anwendung von Natronlauge recht erhebliche Angaben verursachen.

Auf Grund von mündlichen Mitteilungen, die dem Berichtstatter im Laufe des Jahres 1939 von der Anorganischen Abteilung der I. G. Farbenindustrie A.-G., Farbenfabrik Wolfen, zur Verfügung gestellt worden sind, kann hierzu folgendes bekanntgegeben werden:

Von der Carbonathärte werden beim Basenaustausch nur die eigentlichen Härtebildner Calcium und Magnesium unter Aufwendung von Chemikalien ausgetauscht, während die bei dieser Behandlung im Kationenaustauscher entstehende freie Kohlensäure keine Chemikalien benötigt und durch Vakuumentgasung oder schon durch einfache Rieselung entfernt werden kann. Aus der Nichtcarbonathärte dagegen müssen Kationen und Anionen beseitigt werden, wobei zunächst HCl bzw. H_2SO_4 entstehen, zu deren nachträglicher Beseitigung im Anionenaustauscher zusätzlich Natronlauge als Chemikal gebraucht wird. Die erforderliche Ätznatronmenge beläuft sich auf das 1,5- bis 1,8fache der Theorie, d. h. für je 1° Carbonathärte $14,3 \cdot 1,5$ bzw. $14,3 \cdot 1,8$ oder rund 21 bis 26 mg/Liter an 100%iger, verhältnismäßig teurer Natronlauge.

An Stelle dieser Natronlauge ist auch schon die erheblich billigere kolloidhaltige Dialysierlauge⁽⁸²⁾ der chemischen Industrie genau so brauchbar wie die reine Lauge.

Besondere Vorteile verspricht der Ersatz der Natronlauge durch Soda, die beim Regenerieren der Anionenaustauscher einbasisch wirkt, d. h. nur bis zum Bicarbonat umgesetzt wird.



Die erforderliche, wesentlich billigere Sodamenge beläuft sich ebenfalls wie bei der Natronlauge auf das 1,8fache der Theorie, d. h. für jeden Grad Nicht-carbonathärte $18,9 \cdot 2 \cdot 1,8 = 68 \text{ g/cbm}$ 100%ige Soda oder rund 70 g/cbm 98%ige Handelssoda.

Ein weiterer Vorteil der Sodaverwendung liegt noch darin, daß bei Soda selbst die Anwendung von 10%igen Wiederbelebungs-lösungen eine Gefahr des Entquellens des Anionenharzes noch nicht in dem gleichen Maße bedingt, wie dies bei der Wiederbelebungs-lösung mit Natronlauge-lösungen, deren Konzentration 4% übersteigt, der Fall ist. (Alkalische Lösungen wirken auf Kationenaustauscher quellend, auf Anionenaustauscher entquellend ein.)

Wird endlich für die Wiederbelebungs-lösung des Anionenaustauschers Soda verwendet, so fällt damit die bei Verwendung von technischer Natronlauge stets gegebene, aus dem Ursprungschemikal (Steinsalz) stammende Verunreinigung durch Kalk kurz nach der Inbetriebnahme fort, da Soda während ihrer Herstellung mit Kalk nicht in Berührung kommt.

Versuche, die Wiederbelebungs-lösung des Anionenaustauschers durch den sehr billigen Ätzkalk erfolgen zu lassen, sind zwar grundsätzlich erfolgreich, bedingen aber einen sehr hohen Spülwasserverbrauch (Spülwassermenge 25% des ganzen Enthärtungs-spieles gegenüber weniger als 8% bei Soda oder Natronlauge).

b) Berechnung der zwecks Entsalzung abzublaseuden Kesselwassermenge.

Die prozentuale Menge des aus den Kesseln bzw. Verdampfern abzuführenden eingedickten Wassers richtet sich einesteils nach dem Salzgehalt des zur Verfügung stehenden Speisewassers, andernteils nach dem höchstzulässigen Salzgehalt des Kesselinhaltes⁽⁸⁸⁾ selbst.

Die Entwicklung der Formel zur Berechnung dieser Wassermenge geht aus von der Forderung des Betriebes, daß der Salzgehalt des Kesselwassers eine bestimmte Höhe nicht überschreiten darf, aber auch möglichst unverändert auf dieser Höhe gelassen werden soll. Daher muß nach Erreichen der zulässigen Salzkonzentration die Menge der in den Kessel eingespeisten Salzmenge gerade so groß sein wie die aus dem Kessel wieder abzuführende Salzmenge.

Unter Einsetzen der Bezeichnungen

- A = Salzgehalt (Abdampfdruckstand) in mg/Liter im Kesselwasser,
- a = " " " " " " " Speisewasser,
- b = " " " " " " " Dampfkondensat,
- x = abzuführende Wassermenge in % des eingespeisten Wassers,

gilt nachstehende Berechnungsformel:

1. Genau: $100 a + x \cdot a = 100 b + x \cdot A$; daraus $x = 100 \frac{a - b}{A - a}$.

2. Abgekürzt: Wenn der Dampf sehr wenig Salz mitnimmt, kann man den Zahlenwert für b ohne großen Fehler aus der Gleichung herauslassen und bekommt dann die vereinfachte Formel

$$X = \frac{100 a}{A - a} \quad \text{oder} \quad x = 100 : \frac{A}{a} - 1.$$

Die gleiche Rechnung kann auch auf Chlorid- oder Sulfatgehalt oder Alkalität gestützt werden.

c) Berechnung der rückgeführten Kesselwassermenge.

Wenn das im Enthärter vorhandene Wassergemisch aus x Teilen rückgeführten Kesselwassers und $100 - x$ Teilen aufzubereitenden Rohwassers besteht, und wenn dabei Kondensat in dieser Mischung noch nicht vorhanden ist, so läßt sich die bei der Kesselwasserrückführung in den Reiniger zurückgebrachte Menge Kesselwasser aus den in Milligramm/Liter ausgedrückten Chloridgehalten nach folgender Formel berechnen:

$$x = 100 \cdot \frac{A - R}{K - R},$$

wenn

K die mg/Liter Cl im Kesselwasser,
 R „ „ „ „ Rohwasser,
 A „ „ „ „ aufbereiteten Wasser

bedeuten.

II. Kesselstein und Kesselschlamm.

Wenn man sich ein Bild über die im Kessel vor sich gehenden Umsetzungen des Speisewassers sowie über eine notwendig werdende Verbesserung der Speisewasserwirtschaft machen will, empfiehlt sich die Untersuchung von Stein- und Schlammproben neben den laufenden Wasseranalysen.

Man entnimmt diese Proben dem Kessel anlässlich der Reinigung, und zwar beim Stein aus den am stärksten und am schwächsten beheizten Stellen, beim Schlamm aus den Trommeln, sowie gegebenenfalls aus dem Dampfraum des Kessels, wenn dort Ablagerungen vorhanden sein sollten.

Die Kesselsteinuntersuchung richtet sich nach dem üblichen Gange der quantitativen Gesteinsanalyse. Etwa vorhandenes Öl, dessen Menge man gesondert gemäß den Angaben auf S. 371 ermittelt, wird aber zweckmäßig vor der Prüfung auf die Mineralbestandteile durch Ätherbehandlung entfernt; die bei der Prüfung auf mineralische Bestandteile erhaltenen Ergebnisse werden auf die ölhaltige Masse entsprechend umgerechnet.

Um einen guten Überblick in die Zusammensetzung des Kesselsteins zu gewinnen, empfiehlt sich eine getrennte Untersuchung des wasserlöslichen und säurelöslichen Anteiles.

Eine Erschwerung der Untersuchung hat die im Laufe des letzten Jahrzehntes allgemein erfolgte Einführung der Phosphatnachbehandlung von Speise- und Kesselwasser gebracht. Das aus den bekannten Lehrbüchern zu entnehmende Arbeitsverfahren, die Abscheidung des Phosphats bei Gegenwart von Eisenacetat, kann besonders bei Anwesenheit von verhältnismäßig viel Phosphat Schwierigkeiten ergeben, zu deren Vermeidung R. MÜLLER⁽³⁹⁾ den weiter unten mitgeteilten Untersuchungsangang ausgearbeitet hat.

1. Öl in Kesselstein oder Kesselschlamm.

Die Mengenermittlung der Ölbestandteile in einem Kesselschlamm kann ohne Schwierigkeiten in gleicher Weise durchgeführt werden, wie dies dem Lebensmittelchemiker aus der Untersuchung von Fleischwaren und Fischen, Eiern, Mehl, Gemüse usw. geläufig ist; auf diese Verfahren (Fettextraktionsapparat nach SOXHLET) kann hier verwiesen werden (vgl. ds. Bd., S. 155, 181 u. 371).

2. Mineralbestandteile bei Abwesenheit von Phosphat.

Für diese Untersuchung kann der übliche Gang der quantitativen Gesteinsanalyse, wie er in allen Lehr- und Handbüchern der quantitativen Analyse beschrieben wird, angewendet werden.

Eine besondere Bedeutung für den Kesselbetrieb hat die Kieselsäurebestimmung.

Schneller Nachweis von Kieselsäure in Kesselstein und Kesselschlamm⁽⁴⁰⁾
Erforderliche Reagenzien:

1. Salpetersaure Ammoniummolybdatlösung. 15 g chemisch reines Ammoniummolybdat $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ werden in 100 Tln. destilliertem Wasser gelöst und diese Lösung in 100 ccm Salpetersäure ($d = 1,4$) eingegossen.

2. Benzidinlösung. 5 g chemisch reines Benzidinchlorhydrat werden in 100 Tln. Wasser unter Zusatz einiger Kubikzentimeter Essigsäure und unter Erwärmen gelöst und klar filtriert.

3. Gesättigte Natriumacetatlösung. Beide Lösungen werden vorteilhaft in braunen Flaschen aufbewahrt.

α) Nachweis in Kesselstein. Wenige Milligramm der gepulverten Probe werden in der Öse eines Platindrahtes (auch ein Magnesiumstäbchen oder ein Platintiegeldeckel können verwendet werden), mit Soda oder einem Gemenge gleicher Teile Natrium- und Kaliumcarbonat (kieselsäurefrei) aufgeschmolzen. Die erkaltete Schmelze wird in einem Proberöhrchen in möglichst wenig verdünnter Salpetersäure gelöst.

Einige Kubikzentimeter der SiO_2 -haltigen Lösung werden mit einem Überschuß von Ammonmolybdatlösung versetzt und erwärmt; nach dem Erkalten werden einige Krystalle Oxalsäure, 1 ccm Benzidinlösung und 1 ccm gesättigte Natriumacetatlösung zugesetzt. Bei Anwesenheit von Kieselsäure entsteht eine Blaufärbung bzw. ein blauer Niederschlag spätestens innerhalb 5 Minuten.

Gewichtsanalytische Bestimmung [vgl. O. NIEZOLDI⁽⁴¹⁾]. Erforderliche Reagenzien:

1. Bromwasser, 2. Salzsäure (38% ig, $d = 1,19$), 3. Salzsäure (25% ig, $d = 1,125$), 4. Salpetersäure ($d = 1,4$), 5. Flußsäure, 6. Schwefelsäure (konzentriert, 98% ig).

a) Säurelösliche Kesselsteine. 0,5—2,5 g (je nach der zu erwartenden Kieselsäuremenge) der fein geriebenen und durch Sieb DIN 1171, Gewebe Nr. 70, hindurchgegebenen Probe werden in einem 400-ccm-Becherglas mit etwas Bromwasser zur Oxydation des Sulfidschwefels aufgeschlämmt und mit 30 bis 40 ccm Salzsäure ($d = 1,19$) gelöst und nach Zusatz einiger Kubikzentimeter Salpetersäure ($d = 1,4$) in Quarzschalen oder Porzellanschalen eingedampft. Platinschalen eignen sich nach H. HAUPT bei Gegenwart von Nitraten nicht. Der säureunlöslich bleibende Rückstand wird nach b untersucht.

Der Trockenrückstand wird zur völligen Abscheidung der SiO_2 1 Stunde lang im Trockenschrank bei 130° geröstet. Nach dem Erkalten wird mit 10 ccm Salzsäure ($d = 1,19$) aufgenommen, mit 50 ccm Wasser verdünnt, aufgeköcht und die wasser- und säureunlöslich gewordene SiO_2 durch ein Weißbandfilter mit Filterschleim abfiltriert, das Filtrat und Waschwasser zur restlosen Abscheidung der etwa noch gelöst gebliebenen Kieselsäure nochmals eingedampft. Da nämlich Kieselsäure, besonders bei Gegenwart von Alkalisalzen, in Salzsäure und Wasser etwas löslich ist, muß bei SiO_2 -Gehalten über 10% auch das Waschwasser, in allen Fällen aber das Filtrat ohne Waschwasser nochmals eingedampft und wieder in gleicher Weise behandelt werden.

Die Filter werden zunächst mit salzsäurehaltigem (30 ccm HCl [$d = 1,19$] auf 1 Liter) und dann mit reinem Wasser gewaschen, im Platintiegel bis zur Verbrennung des Filters schwach und dann stark geglüht und gewogen. Bei ver-

hältnismäßig großen Mengen Kieselsäure muß man zur Vertreibung der letzten Wasserreste mindestens 15 Minuten auf wenigstens 1000° glühen.

Wassergehalt in Gewichtsprozent	6,6	5,1	3,8	2,57	2,20	1,0	0,7	0,4	0
Erhitzungstemperatur °C	200	300	400	500	600	700	800	900	1000°

Dann wird die Kieselsäure mit Flußsäure und Schwefelsäure verjagt, der Tiegel geglüht und wieder gewogen. Der Gewichtsunterschied entspricht der Kieselsäuremenge.

Zur Beschleunigung des Abrauchs bringt man nach Zusatz von Schwefelsäure und Flußsäure ein geeignetes, großes „quantitatives“ Filter so in den Tiegel, daß es mit der Flüssigkeit in Berührung kommen muß. Wenn bei geringer SiO₂-Menge nur wenig Säure benötigt wird, so wird sie vom Filter vollkommen aufgesaugt; man kann dann mit dem Tiegel sofort auf den Brenner gehen. Bei größerer Säurezugabe muß man allerdings zuerst eindampfen, jedoch vergrößert dabei das Filter die Oberfläche und beschleunigt den Verdampfungsvorgang.

b) Säureunlösliche Kesselsteine (Silicatsteine). 0,5—2,5 g der feinstgepulverten (s. a) Probe oder der säureunlöslich gebliebene Rückstand von a wird in einem Platintiegel mit der 10fachen Menge Kalium-Natriumcarbonat, dessen SiO₂-Gehalt bekannt und in Rechnung gestellt werden muß, innig gemischt und auf die Mischung noch etwa 2 g des Gemisches gegeben. Dann wird der Tiegel mit Inhalt zuerst bei schwacher Rotglut über den Bunsenbrenner und nachher, wenn die stürmische Reaktion vorüber ist, bei heller Rotglut $\frac{1}{4}$ Stunde lang über dem Gebläse geschmolzen. Wenn die Schmelze klar und ruhig fließt, wird der heiße Tiegel bis zur Höhe des Schmelzflusses in eine etwa 1 Liter fassende und mit $\frac{1}{4}$ Liter kalten destillierten Wassers gefüllte Porzellanschale (Kasserole) gestellt. Der Schmelzkuchen läßt sich dann meist durch leichtes Drücken der Tiegelwandung fast vollständig entfernen. Sollte dies nicht der Fall sein, erhitzt man den Tiegel nochmals bis zum Schmelzen des Kuchenrandes und kühlt wieder auf die gleiche Weise ab. Der Tiegel mit der gelockerten Schmelze wird in einer Porzellanschale mit heißem destilliertem Wasser übergossen und die Schmelze zum größten Teil in Lösung gebracht. Dann wird bei aufgelegtem Uhrglas mittels Pipette konzentrierte Salzsäure ($d = 1,19$) im Überschuß hinzugegeben. Mit dem Salzsäurezusatz darf man nicht zu lange warten, da stark alkalische wäßrige Lösungen die Glasur der Schale angreifen können, wodurch SiO₂-Anreicherungen möglich würden. Der Schaleninhalt wird trocken gedampft und 1 Stunde lang bei mindestens 130° geröstet.

Die Weiterbehandlung geschieht nach a), S. 380.

3. Mineralbestandteile bei Anwesenheit von Phosphat.

a) Bestimmung der gebundenen Kieselsäure, Phosphorsäure und Schwefelsäure, des Eisenoxyds, der Tonerde, des Kalkes und der Magnesia [nach R. MÜLLER⁽³⁹⁾]. α) Aufschluß. 1 g der feingepulverten und ausgeglühten Substanz wird mit Soda in bekannter Weise aufgeschlossen, in Wasser und Salzsäure gelöst, auf dem Wasserbad abgedampft, mit Salpetersäure abgeraucht (2—3mal), mit Wasser und Salpetersäure aufgenommen, filtriert. Rückstand SiO₂. Es wird mit Salpetersäure abgeraucht, da für die darauffolgende P₂O₅-Bestimmung möglichst keine Chlorionen vorhanden sein sollen.

β) P₂O₅-Bestimmung. Filtrat der SiO₂ auf ein bestimmtes Volumen auffüllen. Für die P₂O₅-Bestimmung wird ein abgemessener Teil der Lösung mit Molybdatlösung versetzt, 3 Stunden im Wasserbad auf 60—70° erwärmt, durch ein Filter abdekantiert, wobei der gelbe Niederschlag möglichst im Fällungsgefäß bleiben soll, und mit Ammoniumnitratwaschlösung ausgewaschen. Der im

Fällungsgefäß gebliebene Niederschlag wird in 10%igem Ammoniak gelöst und die Lösung durch das Filter in ein Becherglas filtriert, ausgewaschen, das Filtrat mit Salzsäure neutralisiert und das P_2O_5 mit Magnesiummischung und Ammoniak in bekannter Weise ausgefällt, filtriert und gegläht; Rückstand $Mg_2P_2O_7$.

γ) Bestimmung von Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , MgO und SO_3 . Nebeneinander werden zwei gleich große Teile der Lösung mit einer Eisenlösung von bekanntem Gehalt versetzt und vom Eisen, Aluminium und der Phosphorsäure (P_2O_5) mittels einer Natriumacetatfällung befreit (BILTZ).

Ein Filter wird verascht und gewogen, Rückstand ist



Der Inhalt des zweiten Filters wird zur maßanalytischen Bestimmung des Eisens nach ZIMMERMANN-REINHARDT genommen (Titration des Eisens in saurer Lösung mit $KMnO_4$ nach vorhergegangener Reduktion mit Stannochlorid unter Zusatz von Mangansulfat und Phosphorsäure). Nach dem Abrechnen der zugesetzten Menge Eisen erhält man die vorhanden gewesene Menge Eisen bzw. Eisenoxyd.

Zieht man von dem Gesamtgewicht $FePO_4 + AlPO_4 + Fe_2O_3$ die Phosphorsäure und das Gesamtisen ab, so ergibt sich die im Schlamm bzw. Ansatz vorhandene Menge Aluminium bzw. Tonerde.

In dem einen Filtrat der Natriumacetatfällung wird das Calcium als Calciumoxalat gefällt, abfiltriert, gegläht und als CaO zurückgewogen. In diesem Filtrat wird dann das Magnesium als Magnesiumammoniumphosphat gefällt und als $Mg_2P_2O_7$ zurückgewogen.

In dem zweiten Filtrat der Natriumacetatfällung wird das Sulfat als $BaSO_4$ gefällt und gewogen.

b) Bestimmung der Alkalien [Verfahren von L. SMITH⁽⁴²⁾]. 0,5—0,7 g Substanz in einer Reibschale mit Ammoniumchlorid verreiben und 5—6 g Calciumcarbonat einmengen. Gemisch in Platintiegel füllen, mit 1 g Calciumcarbonat das Mischgefäß nachspülen und zuerst vorsichtig anwärmen. Wenn Geruch nach Ammoniak verschwunden, mit voller Bunsenbrenner hitze erwärmen. Dann etwa 40—50 Minuten lang Tiegelinhalt in Wasser lösen, filtrieren, gut mit heißem Wasser auswaschen. Der wäßrige Auszug wird mit Ammoniumcarbonatlösung erwärmt, das abgeschiedene Calciumcarbonat abfiltriert und ausgewaschen. Filtrat in einer Schale eindampfen und die Hauptmenge der Ammoniumsalze verjagen. Rückstand in wenigen Kubikzentimetern Wasser lösen und in dieser Lösung den Rest des Calciums durch Ammoniumoxalat und Ammoniak fällen. Das Filtrat im Platintiegel eindampfen und den Rückstand sehr vorsichtig glühen. Auswaage: Alkalimetallchloride.

4. Porösität.

Aus dem Raumgewicht (R) (= scheinbares Spez. Gewicht = Schüttgewicht) und dem Stoffgewicht (S) (= wirkliches Gewicht), beide in einem einfachen Raummeßgefäß ermittelt, berechnet man gemäß R. STUMPER⁽⁴³⁾ nach der Formel

$$\frac{S - R}{S} \cdot 100 = P \text{ (Porösität).}$$

5. Stärke von Kesselsteinsätzen in Siederohren.

Empfehlenswert ist das von W. KRUTZSCH⁽⁵¹⁾ mitgeteilte Verfahren.

Der mittels Bohrwerkzeug aus einem Siederohr ausgebohrte Kesselstein muß hierzu verlustlos in einem untergehaltenen Sack aufgefangen werden.

Befund als Beispiel.

Sachbetreff: Siederrohrbohrung Kessel Nr. , ausgeführt am

1. Bohrstelle	vordere Trommel, 2. Reihe, 18. Rohr
2. Bohrzeit	40 Minuten
3. Rohrlänge	4800 mm
4. Innerer Durchmesser des Rohres	76 mm
5. Gesamtfläche der inneren Rohrwand	11454,7 qcm
6. Gewicht des ausgebohrten, verlustlos aufgefängenen und bei 125° C getrockneten Kesselsteins	877,2 g
7. Menge des Kesselsteins in g je qcm	0,08 g/qcm

Annäherungswerte.

8. Volumen des ausgebohrten, grob pulvrigen Kesselsteins, trocken zusammengesüttelt	640 ccm
9. Durchschnittstärkē des Kesselsteins folglich (aus dem Schüttvolumen)	0,56 mm
10. Gemessene Stärke einiger ausgebohrter Kesselsteinsplitter	a) 0,2 mm b) 0,5 mm

Rechnungsgang.

Punkt 5 wird errechnet: Rohrlänge in Millimeter · inneren Durchmesser des Rohres in Millimeter · 3,14 geteilt durch 100. Den errechneten Wert erhält man in Quadratzentimeter.

Punkt 7 wird errechnet: Gewicht des ausgebohrten und getrockneten Kesselsteins in Gramm geteilt durch die Gesamtfläche der inneren Rohrwand in Quadratzentimeter. Den errechneten Wert erhält man in Gramm je Quadratzentimeter.

Punkt 9 wird errechnet: Volumen des ausgebohrten Kesselsteins in Kubikzentimeter · 10 geteilt durch die Gesamtfläche der inneren Rohrwand in Quadratzentimeter. Den errechneten Wert erhält man in Millimeter.

III. Korrosionsablagerungen.

1. Eisenverbindungen.

Allgemeines. Für die Beurteilung von Korrosionsprodukten, Ablagerungen auf Rohren und dgl. wird die mengenmäßige Bestimmung der einzelnen Oxyde des Eisens nebeneinander immer wichtiger. Bei ausgesprochener Dampfspaltung (Dampfzersetzung) z. B. wird das Eisen hauptsächlich unter Bildung von Fe_3O_4 angegriffen, während bei reiner Sauerstoffkorrosion in der Hauptsache Fe_2O_3 auf dem Wege über das wasserhaltige Eisenhydroxyd ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) entsteht.

Diese Dampfspaltung beginnt in merklichem Grade, abgesehen von gewissen Sonderfällen⁽⁴⁴⁾, schon bei etwa 320° und setzt sich beschleunigt fort bei Temperaturen bis 570°; zunächst bildet sich in diesem Temperaturgebiet als unbeständiges Zwischenprodukt FeO.

Oberhalb 570° verläuft die Dampfspaltung auch über die FeO-Stufe zu Fe_3O_4 , beide Oxyde sind dann nebeneinander beständig.

Gefügeuntersuchungen haben erkennen lassen, daß je nach der Temperatur eine lückenlose Reihe von Mischkristallen von FeO mit Fe_3O_4 dabei sich bilden kann [E. VOGEL und E. MARTIN⁽⁴⁵⁾].

Eine Unterscheidung der einzelnen Eisenoxyde⁽⁴⁶⁾ ermöglicht daher eine Beurteilung der Schäden auf chemischer Grundlage.

Die Bestimmung von Ferri-, Ferro- und metallischem Eisen in einer Probe. Einwandfreie Ergebnisse lassen sich mit der von W. WESLY (Ludwigshafen) abgeänderten INGBERGSchen Arbeitsweise erzielen. Sulfidhaltige Proben können nicht nach diesem Verfahren bestimmt werden, da das bei der Bestimmung des metallischen und zweiwertigen Eisens entwickelte Chlor auch zur Oxydation des Sulfids verbraucht werden würde.

a) Benötigte Reagenzien. 1. Lösung von Kalium-Kupferchlorid. 560 g krystallisiertes Kupferchlorid und 245 g Kaliumchlorid werden in 1 Liter destillierten Wassers gelöst.

2. Lösung von Kalium-Kupferchlorid und Citronensäure. 30 g krystallisierte Citronensäure werden in 1 Liter Kalium-Kupferchloridlösung gelöst.

3. Lösung von Kalium-Kupferchlorid und Eisenchlorid. 100 g wasserhaltigen Eisenchlorids werden in 1 Liter Kalium-Kupferchloridlösung gelöst.

4. Citronensäurelösung. 20 g Citronensäure werden in 1 Liter destillierten Wassers gelöst.

5. Zinnchlorürlösung (Stannochloridlösung). Man löst granuliertes Zink in konz. HCl und bewahrt die Zinnchlorürlösung in einer Ableerflasche auf, die luftdicht mit einer Bürette und einem Kohlendioxydkippapparat in Verbindung steht, so daß auf der Zinnchlorürlösung stets eine Kohlendioxydatmosphäre lagert. Die Einstellung des Zinnchlorürs geschieht, wie es in allen Lehrbüchern der analytischen Chemie beschrieben ist.

6. $\frac{1}{10}$ N.-Permanganatlösung.

7. Mangansulfat-Phosphorsäurelösung. Man löst 200 g krystallisiertes $\text{MnSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ in 1 Liter Wasser, säuert mit einigen Kubikzentimeter verdünnter H_2SO_4 an, filtriert und mischt mit einer abgekühlten Lösung von 1 Liter Phosphorsäure ($d = 1,3$), 600 ccm H_2O und 400 ccm konz. H_2SO_4 .

8. Quecksilberchloridlösung (1:20).

9. $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung.

10. Stärkelösung.

11. Kaliumjodidlösung. 60 g KJ in 1 Liter destillierten Wassers.

12. $\frac{1}{10}$ N.-Natriumthiosulfatlösung.

13. Mangansuperoxyd. Eine größere Menge Mangansuperoxyd wird in einer Porzellankugelmühle mehrere Stunden gemahlen und in einem Gefäß mit eingeschlifftem Glasstopfen aufbewahrt. Von Zeit zu Zeit wird eine Wertbestimmung des Mangansuperoxyds ausgeführt.

b) Bestimmung. α) Gesamteisen. 0,5 g wird in Salzsäure gelöst, die Lösung in üblicher Weise nach REINHARDT mit Zinnchlorür reduziert und mit Kaliumpermanganat titriert.

β) Ferrieisen. 0,5 g gibt man in einen trockenen, mit Kohlendioxyd gefüllten Erlenmeyerkolben, der durch einen eingeschlifften Glasstopfen verschlossen wird. Darauf stellt man den Kolben in ein mit Eis gefülltes Kühlbad, fügt nach etwa 10 Minuten unter Hin- und Herschwenken des Kolbens 35 ccm der Lösung 2 (s. oben) zu der eingewogenen Probe und schließt den Kolben. Man achtet darauf, daß die Temperatur der Lösung nicht über 16° steigt und schüttelt den Kolben öfter. Bei Eisenpulver ist die Lösung des Eisens nach längstens einer Stunde beendet; Proben, die eine gröbere Verteilung haben, läßt man etwas länger mit der Kupferlösung in Berührung. Nach 3 Stunden wird aber in jedem Falle die Umsetzung vollendet sein. Man filtriert darauf den Kolbeninhalt durch ein Hartfilter, wäscht den Rückstand mit einer kalten Citronensäurelösung und heißem Wasser, bis im Filtrat kein Kupfer mehr nachweisbar ist. Den Rückstand spritzt man vom Filter mit heißem Wasser in einen Erlenmeyerkolben von 500 ccm Inhalt. Die letzten Reste Substanz entfernt man vom Filter durch kräftiges Reiben mit der Gummifahne. Nunmehr gibt man 50 ccm Salzsäure 1:1 in den Erlenmeyerkolben und versieht diesen mit einem Gummistopfen und einem durch dessen Bohrung führenden Glasrohr, das zweimal rechtwinklig umgebogen ist und in eine gesättigte Natriumbicarbonatlösung taucht. Man erhitzt bis zur völligen Lösung der Substanz, nimmt den Kolben mit dem Glasrohr vom Feuer, entfernt Gummistopfen und Glasrohr und titriert

sofort mit Zinnchlorürlösung bis zur Entfärbung. Man bedeckt den Kolben mit einem kleinen Uhrglas, stellt ihn zum Abkühlen in ein Kühlbad und titriert den Überschuß an Zinnchlorür mit $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung und Stärke als Indicator zurück.

γ) Ferro und metallisches Eisen. Man fällt einen trockenen, 100 ccm fassenden, birnenförmigen Kolben eines BUNSEN-FRESENIUS-Apparates mit Kohlendioxyd und gibt 0,2 g Substanz hinein. Darauf fügt man 15 ccm der Lösung 3 hinzu, verschließt den Kolben mit einem Gummistopfen, schüttelt häufig um und läßt 1 Stunde (unter Umständen länger, bis 3 Stunden, vgl. oben) stehen. Darauf gibt man aus einem kleinen Glasröhrchen 0,6 g Mangansuperoxyd, bei stark oxydhaltigen Proben entsprechend weniger, etwa 0,4 g, in den Kolben. 50 ccm Salzsäure 1:1 hinzu und verbindet den Kolben mit dem Absorptionsapparat, der mit Kaliumjodidlösung gefüllt ist und mit Wasser gekühlt wird. Man erhitzt den Kolben ganz allmählich unter Hin- und Herbewegen der Bunsenflamme etwa 10 Minuten lang, wobei der Kolben mehrfach geschüttelt wird. Nach beendeter Destillation entfernt man den Kolben rasch aus dem Absorptionsgefäß und titriert das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ N.-Natriumthiosulfat.

c) Berechnungsbeispiel. 1. Gesamteisen:

Angewandt	0,5 g Substanz
Verbraucht	76,02 ccm $\frac{1}{10}$ N.-KMnO ₄
Faktor	0,005584
<hr/>	
Verbrauchte Kubikzentimeter KMnO ₄ · Faktor · 100	
Einwaage	= % Gesamt-Fe
$\frac{76,02 \cdot 0,005584 \cdot 100}{0,5}$	= 84,90% Gesamt-Fe

2. Ferrieisen:

Angewandt	0,5 g Substanz
1 ccm SnCl ₂ entspricht	0,046689 g Fe
1 ccm $\frac{1}{10}$ N.-J entspricht	0,12 ccm SnCl ₂
Verbraucht	3,40 ccm SnCl ₂
Zurücktitriert 1,57 ccm $\frac{1}{10}$ N.-J, entspricht .	0,188 ccm SnCl ₂
<hr/>	
Unterschied	3,212 ccm SnCl ₂
Faktor	0,046689
<hr/>	
Verbrauchte Kubikzentimeter SnCl ₂ · Faktor · 100	= % Fe als Fe ₂ O ₃
Einwaage	
$\frac{3,312 \cdot 0,046689 \cdot 100}{0,5}$	= 29,99% Fe als Fe ₂ O ₃

3. Ferro- und metallisches Eisen:

Angewandt	0,2 g Substanz
Angewandt	0,4 g MnO ₂ (89,44% ig)
1 g MnO ₂ (100% ig) entspricht	230,07 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Na ₂ S ₂ O ₃
1 g MnO ₂ (89,44% ig) entspricht	205,77 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Na ₂ S ₂ O ₃
<hr/>	
0,4 g MnO ₂ (89,44% ig) entspricht	82,31 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Na ₂ S ₂ O ₃
Zurücktitriert	27,76 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Na ₂ S ₂ O ₃
<hr/>	
Unterschied	54,55 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Na ₂ S ₂ O ₃
Faktor	0,005584
<hr/>	
Verbrauchte Kubikzentimeter Na ₂ S ₂ O ₃ · Faktor · 100	= 3 Fe met. + 1 Fe als FeO
Einwaage	
$\frac{54,55 \cdot 0,005584 \cdot 100}{0,2}$	= 152,30%

Gesamt-Fe	84,90 %
Fe als Fe_2O_3	29,99 %
<hr/>	
1 Fe met. + 1 Fe als FeO . .	54,91 %
3 Fe met. + 1 Fe als FeO . .	152,30 %
<hr/>	
2 Fe met.	97,39 %
Fe met.	48,70 %
Fe als FeO	6,21 %

Ergebnis.

Gesamt-Fe	84,90 %
Fe met.	48,70 %
Fe als FeO	6,21 %
Fe als Fe_2O_3	29,99 %

d) Verwertung der Untersuchungsergebnisse. Bei Dampfspaltung, die äußerlich schon am vielfach krystallisch schwarz und metallisch glänzenden Bruch der zu untersuchenden Substanz zu erkennen ist, errechnet man aus den analytisch ermittelten Werten für FeO und Fe_2O_3 das Fe_3O_4 unter Verwendung folgender Vervielfältigungsfaktoren:

Gesucht	Gefunden	Faktor	log
FeO	Fe_2O_3	0,4499	65312
Fe_2O_3	FeO	2,2227	34688

und erhält durch Addition molekülmäßig gleicher Teile (Mole) FeO + Fe_2O_3 das Fe_3O_4 ; der jeweils restliche Teil des einen oder anderen Oxydes bleibt als solcher übrig; überschüssiges Fe_2O_3 ist als regelrechtes Sauerstoffoxydationsprodukt anzusehen.

Beispiele. a) Gefunden: FeO 15,50%, Fe_2O_3 84,00%; berechnet: auf 1 Mol FeO braucht man 1 Mol Fe_2O_3 , oder auf 15,50 Gewichtsteile FeO noch $15,50 \cdot 2,2227 = 34,45$ Gewichtsteile Fe_2O_3 , folglich $15,50 + 34,35 = 49,95$ Gewichtsteile Fe_3O_4 , so daß noch $84,00 - 34,45 = 49,55$ Gewichtsteile Fe_2O_3 (Sauerstoffkorrosionsprodukt) übrigbleiben würden.

b) Gefunden: FeO 15,50, Fe_2O_3 34,45%; berechnet (wie oben): 49,95 Gewichtsteile Fe_3O_4 ; kein Rest von FeO oder Fe_2O_3 ; daher ist Dampfspaltung bei höchstens 570°C vor sich gegangen.

c) Gefunden: FeO 25,50%, Fe_2O_3 34,45; berechnet (wie oben): 49,95 Gewichtsteile Fe_3O_4 ; Überschuß von 10,00 Gewichtsteilen FeO; das Vorhandensein von überschüssigem FeO in der Zunderschicht deutet darauf hin, daß die Temperatur von 570° überschritten gewesen ist.

2. Chromverbindungen.

Die im Kesselbetrieb verhältnismäßig selten vorkommenden Prüfungen auf Chromverbindungen in Korrosionsablagerungen, deren Chromanteil aus den niedrig legierten Chrom-Molybdän- bzw. Chrom-Kupfer-Nickel-Baustählen für Hochdruckkessel-Trommeln — Siederohre und — Überhitzerohre stammen kann, können hier nur angedeutet werden. Wer solche Untersuchungen auszuführen hat, unterrichtet sich zweckmäßig aus den einschlägigen Werken der Metallhüttenchemiker⁽⁴⁹⁾.

3. Kupferverbindungen.

Die Ausführungen unter 2. über Chromverbindungen gelten sinngemäß auch für die Kupfer-Nickel-Baustähle. Die Untersuchungsverfahren für Kupferverbindungen finden sich bei K. WAGENMANN⁽⁵⁰⁾, C. KRUG^(49 b) und den Schiedsuntersuchungen des „Chemikerfachausschusses“^(49 a).

E. Beurteilung.

I. Beurteilung des Kesselspeisewassers und Kesselwassers.

Neben den Angaben in Bd. VIII/1, S. 671—698 dieses Handbuches findet der Leser ausführlichste Hinweise in dem Buch „Kesselbetrieb“⁽⁸³⁾ und in den neuen „Richtlinien für Wasseraufbereitungsanlagen“⁽⁸⁴⁾.

Die Wasseraufbereitungsanlagen sollen, abgesehen von den Anforderungen an zweckmäßigen Bau und Wirtschaftlichkeit, die Kesselheizflächen rein halten, Korrosionen verhüten und technisch reinen Dampf liefern, soweit hierfür die Wasseraufbereitung bestimmend ist.

1. Härte (Bd. VIII/1, S. 685 u. ds. Bd. S. 355). Mit Säure geimpftes Wasser (Bd. VIII/1, S. 676 u. 697) soll vor seinem Eintritt in den Reiniger mindestens noch eine Restcarbonathärte von 2° d H besitzen [„Richtlinien“⁽⁸⁴⁾, R.Z. 20].

Bei der Entcarbonisierung eines Kühlwassers durch Kalk soll umgekehrt eine Restcarbonathärte von höchstens 2° d H vorhanden sein [„Richtlinien“⁽⁸⁴⁾, R.Z. 108, Fußnote 17].

Im fertig aufbereiteten Kesselspeisewasser soll die Resthärte je nach Kessel-
druck mehr oder weniger unter 0,25° d H liegen [„Richtlinien“⁽⁸⁴⁾, R.Z. 108, Fußnote 17].

Bei Anlagen über etwa 40 atü soll die Resthärte des aufbereiteten Zusatzwassers 0,1° d H auf keinen Fall überschreiten.

Basenaustauscher ermöglichen stets eine Restenthärtung unter 0,1° d H, die besseren bis hinunter zu 0,02° d H (Bd. VIII/1, S. 690 u. ds. Bd. S. 374). Im Verdampferdestillat soll die Härte des Destillates 0,1° d H gleichfalls nicht erreichen [„Richtlinien“⁽⁸⁴⁾, R.Z. 139].

Untersuchungen des Kesselwassers auf Härte haben keinen Zweck.

2. Alkalität, Natronzahl, Alkalitätszahl, Soda-Sulfatverhältnis (Bd. VIII/1, S. 678 u. ds. Bd. S. 357). Zur Erreichung besserer Enthärtung ist bei Enthärtungsanlagen, die mit chemischen Zuschlägen arbeiten, ein Chemikalienüberschuß von 50—100 mg/Liter Soda oder 30 mg/Liter Ätznatron (NaOH)⁽⁸⁵⁾ erforderlich. Zu der Höhe der Alkalitätszahl des Kesselwassers und des Soda-Sulfatverhältnisses vgl. man auch Bd. VIII/1, S. 686.

3. Freie Kohlensäure (Bd. VIII/1, S. 683 u. ds. Bd. S. 360). Freie Kohlensäure soll im Speisewasser und im Kesselwasser nicht vorhanden sein; als Grenze gilt 1 mg/Liter CO₂ [„Richtlinien“⁽⁸⁴⁾, R.Z. 144 und 145] bei einem unvermeidlichen Meßfehler von 0,1 mg/Liter.

4. Chloride (ds. Bd. S. 360). Chloride in alkalischer Lösung haben keine besondere Bedeutung, Chloride in neutraler oder schwach saurer Lösung könnten in schädlicher Form durch Magnesiumchlorid dargestellt werden und dann bei Wassertemperaturen über 106°⁽³⁵⁾ infolge Hydrolyse Salzsäure abspalten und schwere Schädigungen des Kessels verursachen (Bd. VIII/1, S. 674).

5. Sulfate (Bd. VIII/1, S. 680 u. ds. Bd. S. 360). Nur für den Fall der Gefahr einer Laugenbrüchigkeit (vgl. Bd. VIII/1, S. 680 u. ds. Bd. S. 359) hat der Sulfatgehalt einen entscheidenden Einfluß.

6. Silicat (Bd. VIII/1, S. 680 u. ds. Bd. S. 361). Der Kieselsäuregehalt eines Wassers ist im Hinblick auf Kesselsteinbildung seit der allgemeinen Einführung der Phosphatbehandlung des Kesselspeisewassers bedeutungslos geworden (Bd. VIII/1, S. 681 u. ds. Bd. S. 363). Was die Verhütung von „Turbinenverkieselung“ (Bd. VIII/1, S. 680) dagegen angeht, so muß gefordert werden, daß

der Kieselsäuregehalt des Kesselwassers 30 mg/Liter SiO_2 nicht übersteigt, wenn der Kesselbetriebsdruck höher als 50 atü entsprechend 263°C Siedetemperatur des Wassers (Abb. 3, S. 353) liegt. Einzelheiten dazu können hier aus Platzmangel nicht gebracht werden; es wird daher auf die entsprechenden Darlegungen des Berichterstatters⁽⁸⁶⁾ an anderer Stelle hingewiesen.

7. Phosphat (Bd. VIII/1, S. 688 u. ds. Bd. S. 363). Zur Erreichung besserer Enthärtung soll im aufbereiteten Speisewasser ein Phosphatrestgehalt⁽⁸⁵⁾ von 1—5 mg/Liter P_2O_5 gehalten werden. Im eingedickten Kesselwasser soll dieser Phosphatrestgehalt auf 10—50 mg/Liter P_2O_5 oder 15—70 mg/Liter PO_4 steigen, ohne daß aber ein erheblich höherer Phosphatüberschuß schaden würde (Bd. VIII/1, S. 679).

8. Gesamtgehalt an gelösten Stoffen (Bd. VIII/1, S. 680 u. 682 u. ds. Bd. S. 364). Der Salzgehalt in jedem Kesselspeisewasser soll möglichst niedrig liegen.

Ein genügend groß bemessener Verdampfer oder Dampfumformer vermag ein Destillat mit höchstens 6 mg/Liter Abdampfrückstand (bei 180°C getrocknet) zu erzeugen [„Richtlinien“⁽⁸⁴⁾, R.Z. 139, Fußnote 28].

Der zulässige Salzgehalt im eingedickten Kesselwasser richtet sich nach der Kesselbauart, der Alkalitätszahl bzw. Natronzahl, die mit Rücksicht auf die gegebene Rohwasserbeschaffenheit unter Umständen eingehalten werden muß, und dem Fehlen oder Vorhandensein von feinsten Trübungen (Bd. VIII/1, S. 680); im allgemeinen muß jeder Hochdruckkessel einen Salzgehalt von $0,3^\circ\text{Bé}$ ertragen können, ohne daß sein Dampf übermäßig verunreinigt wird; für Mitteldruckkessel gelten Werte von $0,5$ — $1,0^\circ\text{Bé}$.

Die Verdampfer und Dampfumformer sollen so gebaut sein, daß sie eine Eindickung der Verdampferlauge bis auf $0,3$ — $0,5^\circ\text{Bé}$ erlauben; mit „Umlaufverdampfern“ werden in der Regel noch etwas höhere Werte erreicht [„Richtlinien“⁽⁸⁴⁾, R.Z. 43].

Hinsichtlich der gleichfalls zum Gesamtgehalt an gelösten Stoffen zählenden organischen Stoffe (Bd. VIII/1, S. 672 u. 682) wird hingewiesen auf die Empfehlung im Buche „Kesselbetrieb“⁽⁸³⁾ (S. 110, R.Z. 299 und 301 und S. 130, R.Z. 367), daß nach Erreichen eines Permanganatverbrauches von 500 mg/Liter KMnO_4 im Kesselwasser der Kesselinhalt teilweise oder ganz abgelassen werden, und daß im gereinigten Wasser der Permanganatverbrauch 20 mg/Liter möglichst nicht überschritten werden soll.

9. Sauerstoff (Bd. VIII/1, S. 683 u. ds. Bd. S. 366). In Verschärfung der Angaben in Bd. VIII/1, S. 684 soll der gewährleistete Gasrestgehalt des in einem thermischen Entgaser behandelten Kesselspeisewassers nach den neuen „Richtlinien“⁽⁸⁴⁾ (R.Z. 144 und 145) grundsätzlich nicht mehr als 0,05 mg/Liter Sauerstoff (O_2) betragen; als zulässige Fehlergrenze hierbei gilt 0,025 mg/Liter. Für Kesselanlagen über etwa 40 atü soll bei der chemischen Restgasprüfung der Sauerstoffgehalt praktisch nicht höher liegen, als diesem Meßfehler selbst entspricht. Nachbehandlung des Wassers mit Sulfiten gewährleistet völlige Befreiung von Sauerstoff.

Sauerstoffbestimmung im Kesselwasser käme nur nach Kesselstillstand in Frage.

10. Sulfitüberschuß im Kesselwasser (Bd. VIII/1, S. 684 u. ds. Bd. S. 368). Während für das zu entgasende Speisewasser etwa die gegenüber dem zu beiseitigenden Sauerstoff⁽⁸⁷⁾ 10fache Gewichtsmenge an wasserfreiem Sulfit benötigt wird⁽⁸⁸⁾, soll im eingedickten Kesselwasser der Sulfitüberschuß möglichst 10 mg/Liter Na_2SO_3 nicht überschreiten; ein höherer Überschuß auch bis zu mehreren 100 mg/Liter schadet nichts, sofern die Kesselwassertemperatur nicht höher ist als 275°C entsprechend etwa 60 atü (vgl. Abb. 3, S. 353). Ist aber bei darüber noch hinausgehenden Temperaturen der Sulfitgehalt größer

als 20 mg/Liter Na_2SO_3 und erreicht gleichzeitig die Alkalitätszahl nicht 100 mg/Liter NaOH entsprechend einem p_{H} -Wert von 11,5⁽⁹⁰⁾, so tritt eine Zersetzung von Natriumsulfit in Natriumthiosulfat und Sulfid ein, welches letzteres in wäßriger Lösung hydrolytisch weitgehend gespalten ist und freien Schwefelwasserstoff abgibt, der schon bei 5 milliontel mg je Kubikmeter in der Luft sich durch Geruchsentwicklung deutlich bemerkbar macht⁽⁹¹⁾.

Dampf aus Kesselanlagen mit einem unter 275° C liegenden Siedepunkt ist praktisch stets sulfidfrei (weniger als 0,02 mg/Liter S); bei nicht genügender Alkalität kann die beschriebene Zersetzung von Sulfiten, z. B. bei 100 atü Betriebsdruck = annähernd 310° C (Abb. 3, S. 353) innerhalb 40 Stunden 35% der insgesamt vorhandenen Sulfitmenge erfassen.

11. Wasserstoffionenkonzentration (p_{H} -Wert) (ds. Bd. S. 369). Wie schon auf S. 369 gesagt wurde, besitzt die Ermittlung des p_{H} -Wertes besondere Bedeutung für die Beurteilung etwa möglicher Korrosionen an den Kesselspeisepumpen bei nicht genügender Alkalität des Kesselspeisewassers. Wäre z. B. das Speisewasser gar nicht alkalisiert, bestände es also aus reinem Kondensat ohne Zusatz, so hätte es bei Zimmertemperatur einen p_{H} -Wert von etwa 6 (S. 369). Wird dieses Wasser von einer bei 100° C bzw. 150° C bzw. 200° C arbeitenden Speisepumpe über den Economiser in den Kessel gefördert, so verringert sich der p_{H} -Wert gemäß Abb. 5 auf S. 369 im heißen Wasser um 0,9 bzw. 1,2 bzw. 1,3 Einheiten. Die Pumpenteile werden daher von einem Wasser angegriffen, dessen p_{H} -Wert 5,1 bzw. 4,8 bzw. 4,7 ist. Das halten aber nicht einmal Laufräder aus Elektrostahlguß mit Manganzusatz aus. Das Kesselspeisewasser muß daher mit Natronlauge oder Phosphat soweit alkalisiert werden (Tabelle 6 und 7, S. 370), daß der p_{H} -Wert des Wassers bei der Speisepumpentemperatur höher liegt als dem Lösungsdruck der betreffenden Gußlegierung gegenüber dem Berührungswasser entspricht. Nehmen wir an, ein Stahlguß werde bei einem p_{H} -Wert von 6,5 gerade noch nicht angegriffen und die Temperatur des in der Pumpe bewegten Wassers liege bei 100° C bzw. 150° C bzw. 200° C, dann muß das Speisewasser einen bei Zimmertemperatur zu messenden p_{H} -Wert von 6,5 + 0,9 bzw. 6,5 + 1,2 bzw. 6,5 + 1,3 oder 7,4 bzw. 7,7 bzw. 7,8 aufweisen.

Was für die Pumpen gesagt worden ist, gilt natürlich auch für jeden anderen Kesselbestandteil, der mit Wasser in Berührung kommt. Die Korrosionen bei zu niedrigem p_{H} -Wert des Wassers würden sich bei gußeisernen Kesselausrüstungsteilen als „Spongiose“ (Bd. VIII/1, S. 676) äußern.

12. Öl (Bd. VIII/1, S. 682 u. ds. Bd. S. 371). Die in den Handel kommenden Nachentölungsanlagen (chemische, elektrolytische oder Kohlentölung) ermöglichen es, ein Wasser bis auf 1 mg/Liter Restölgehalt und darunter zu entölen.

Ein Speisewasser für Mitteldruckkessel soll nicht mehr als 5 mg/Liter⁽⁹²⁾ Öl enthalten; Hochdruckkesselspeisewasser soll möglichst ölfrei sein.

13. Zucker (ds. Bd. S. 371). Für die Zuckerzersetzung sind die Ergebnisse einer im Auftrage der Vereinigung der Großkesselbesitzer durch Prof. Dr. E. SAUER und M. ZIPFEL ausgeführten Forschungsarbeit wichtig⁽⁹³⁾. Hiernach besteht ein Zusammenhang zwischen p_{H} -Wert und p_{OH} -Wert und der Bildung von Invertzucker, sauren Abbauprodukten und Kohle aus Rübenzucker.

Bei anfänglich neutraler Reaktion und Temperaturen unter 120° (etwa 1 atü) tritt freie Säure in geringer Konzentration auf, die Bildung von Invertzucker steigt bis zur restlosen Umsetzung. Bei noch höheren Temperaturen geht die Menge an Invertzucker zurück und Kohleabscheidung beginnt.

Bei Steigerung von Druck und Temperatur nimmt in anfänglich neutralen Lösungen die Kohlebildung zunächst zu, erreicht dann einen Höchstwert und geht bei Drücken über 30—40 atü wieder zurück.

Bei Zusatz von Alkali muß unterschieden werden, ob der End-pH-Wert der Lösung sauer oder alkalisch ist. Reicht die Alkalimenge zur Abstumpfung der insgesamt gebildeten Säuremenge nicht aus, so nimmt die Lösung von einem bestimmten Zeitpunkt an saure Reaktion an; die Invertzuckermenge bleibt dann gering, die Kohleabscheidung ist bedeutend.

Bei Alkaliüberschuß während der ganzen Versuchsdauer steigt die Gesamtmenge der entstehenden Säuren (gemessen durch den Alkaliverbrauch) erheblich an, die Verkohlung wird dagegen stark zurückgedrängt.

Bei nur geringen Gehalten der Lösung an Rübenzucker (unter 0,05%) ist weder in saurer noch in alkalischer Lösung eine Abscheidung von fester Kohle zu beobachten; die saure Lösung ist meist noch braun gefärbt, die alkalische Lösung bleibt klar.

Der Gefäßwerkstoff sowie andere im Wasser gelöste Stoffe vermögen anscheinend die Kohlebildung katalytisch zu beeinflussen.

II. Beurteilung des Kesselsteins und Kesselschlammes.

(Bd. VIII/1, S. 672, 694, 695 u. ds. Bd. S. 379.)

Die noch mit dem Kesselspeisewasser in das Kessellinnere gelangenden unvermeidlichen Restmengen an Härtebildnern setzen sich dort bei nicht genügendem Vorhandensein von Phosphat (S. 363 u. 381), insbesondere bei gleichzeitiger Anwesenheit von Öl, als wärmestauer Stein ab und verursachen, namentlich in Hochleistungskesseln bei hoher Heizflächenbeanspruchung, Ausbeulungen und Rohrreißer, gegebenenfalls mit Dampfspaltung (Bd. VIII/1, S. 679 u. 681). Die Gefährlichkeit dieses Steins im Hinblick auf Verringerung des Wärmeleitvermögens wächst mit der Porosität (S. 382) und dem Kieselsäuregehalt bzw. mit der Verringerung der Wärmeleitfähigkeit. Gegenüber einer Wärmeleitfähigkeit. $\lambda = 0,2 \text{ kcal/cbm h}^\circ \text{C}$ der Calcium-, Magnesium-, Tonerde- oder Eisensilicatsteine besitzen die kieselsäurefreien Steine Leitfähigkeiten bis zu 3,0.

Auch die Stärke der Kesselsteinansätze (S. 382) ist für die Beurteilung wesentlich. Die schon früher häufig gemachte Beobachtung, daß kieselsäurehaltige Steinschalen schon in allergeringsten Dicken, unter 0,1 mm, zu störenden Rohrausbeulungen Anlaß geben können, wird übrigens, abgesehen von dem eben erwähnten besonders niedrigen Wärmeleitvermögen, auch noch durch die nachstehend beschriebenen Eigentümlichkeiten erklärt^(86c):

Nach Versuchen von O. M. SMITH ergibt „die Quadratwurzel aus der Kesselsteindicke d nach Multiplikation mit 48 den Wärmeverlust in Prozenten (% $Wv = 48 \cdot \sqrt{d}$). Die dieser Formel entsprechende Kurve, eine regelrechte Parabel, zeigt an, daß bei einer ganz dünnen Kesselsteinschicht schon eine ganz unbedeutende Änderung in der Kesselsteindicke eine sehr bedeutende Zunahme des Wärmeverlustes zur Folge haben muß. Ist dagegen die Kesselsteinschicht schon zu einer ziemlichen Dicke angewachsen, so bedeutet eine weitere Verdickung der Schicht keine nennenswerte Zunahme des Wärmeverlustes mehr“.

Kesselsteinbildung wird vermieden durch zweckentsprechende Phosphatzugabe (Bd. VIII/1, S. 671 u. ds. Bd. S. 363).

In neuzeitlichen Hochleistungskesseln findet man infolge der in diesen Betrieben überall eingeführten sachgemäßen Kesselspeisewasserbehandlung und Überwachung durch Sonderfachleute Kesselstein wohl nirgends mehr. Dagegen leidet der Lokomotivbetrieb leider noch vielfach unter den nachteiligen Folgen von Kesselsteinansätzen, da hier in den meisten Fällen einwandfrei vorgereinigtes Speisewasser deshalb nicht vorhanden ist, weil besonders auf dem Tender der Lokomotive eine Enthärtungsanlage kaum unterzubringen ist.

Außerdem müßte diese Enthärtungseinrichtung kalt arbeiten, da die zur Speisung dienenden Injektoren nur Wasser unter 40°C einsaugen können.

Ganz allgemein gesprochen, verringert Kesselstein den Wirkungsgrad des Kessels; jedoch stimmen die rein theoretischen Berechnungen, die z. B. für eine 2 mm starke Kesselsteinschicht eine Verringerung des Wärmedurchganges um 5—9% und für eine 5 mm dicke Kesselsteinschicht um 14—26% ableiten, mit der Wirklichkeit nicht überein, hauptsächlich aus dem Grunde, weil nicht alle feuerberührten Stellen des Kessels die gleiche Steindicke aufweisen. Praktische Versuche haben ergeben, daß bei einer 1-mm-Steinschicht, z. B. auf den Feuerbüchsen von Lokomotiven, und bis zu 5 mm Steinschicht auf den Rauch- oder Siederohren die Verringerung unter 3% lag.

In diesem Zusammenhang ist auch des „Wassersteins“ oder „Kondensatorsteins“ (Bd. VIII/1, S. 696) zu gedenken.

Ein neuer Begriff, der „Turbinenstein“, taucht jetzt im Betriebe der Hochdruckturbinenanlagen auf, wenn sie einen kieselsäurehaltigen Dampf bekommen (S. 362).

Dieser „Turbinenstein“ enthält unter Umständen bis zu 95% Kieselsäure (SiO_2).

III. Beurteilung der Korrosionsablagerung.

1. Eisenverbindungen (Bd. VIII/1, S. 672 u. 681 u. ds. Bd. S. 383). Eisenhaltige Korrosionsablagerungen findet man entweder in Form von reinem Fe_2O_3 bzw. $\text{Fe}(\text{OH})_3$, wenn Sauerstoff mitwirken kann, oder in Form von Fe_3O_4 bzw. $\text{FeO} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ im Falle der Dampfspaltung (Bd. VIII/1, S. 681).

Bei der chemischen Untersuchung gibt nur das auf S. 383 angegebene Untersuchungsverfahren wirklich einwandfreie Ergebnisse.

Die Verwertung der Untersuchungsergebnisse ist auf S. 386 beschrieben.

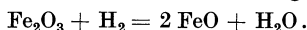
Nicht in jedem Falle muß aber Fe_3O_4 mit Dampfspaltung zusammenhängen. Der Beweis für Dampfspaltung darf vielmehr nur dann als erbracht gelten, wenn das Fe_3O_4 nicht in Form von Octaedern krystallisiert angetroffen wird. Die oktaedrische Form des Fe_3O_4 entsteht nämlich bei lang dauerndem Erhitzen des höchsten Oxydationsproduktes, des Fe_2O_3 , auf mehr als 1400° , sowie bei heftigem Glühen von Eisenphosphat mit der mindestens 3—4fachen Menge Natriumsulfat.

Das nicht auf dem letztbeschriebenen Wege entstehende Fe_3O_4 , insbesondere also das bei Dampfspaltung sich bildende Fe_3O_4 und das in der Natur als Magnet-eisenstein vorkommende Fe_3O_4 , krystallisiert dagegen leicht in vielen kleinen schwarzglänzenden Krystallen des regulären Systems in Form von Würfeln (6-Flächner) oder von Hexakisoctaedern (48-Flächnern), ist magnetisch, feuchtigkeitsbeständig und zeigt sowohl im natürlichen Zustande als auch bei künstlicher Bildung eine rein schwarze bis blauschwarze Färbung, während das nicht-magnetische FeO demgegenüber nur ganz schwach gefärbt ist. Die festen Lösungen von Fe_3O_4 und FeO sind ebenfalls schwarz gefärbt und verdanken diesen Farbton ausschließlich dem in ihnen vorhandenen Fe_3O_4 .

Demgegenüber ist das als Reaktionsprodukt aus dem gelbbraun bis rotbraun gefärbten höchsten Oxyd des Eisens, dem Fe_2O_3 , entstehende FeO nicht dunkel gefärbt, und bildet auch keine festen Lösungen mit Fe_3O_4 .

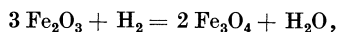
Aus diesen Darlegungen folgt weiter, daß z. B. die Einwirkung von Wasserdampf auf das Innere von eisernen Überhitzern bei Temperaturen unterhalb 570° , also Temperaturen, wie sie in der Regel in Überhitzern vorkommen, unmittelbar zu magnetischem Fe_3O_4 führt.

Es war schon vorher gesagt worden, daß FeO nicht ausschließlich durch Dampfspaltung oberhalb 570° im Sinne der Gleichung zu entstehen braucht; seine Bildung ist auch möglich durch Reduktion des eigentlichen Fe₂O₃ (wasserfreier Rost) mittels Wasserstoff nach der Gleichung



Bei etwa 700° C sind 85% FeO, bei 800° C 92% FeO durch Reduktion von Fe₂O₃ entstanden; selbst bei 1100° C ist die Umsetzung noch nicht vollständig, es bleibt immer noch 1,5% Fe₂O₃ übrig. Außerdem ist hier zu beachten, daß bei der Dampfspaltung die Eisenoxydation niemals über das Fe₃O₄ hinaus bis zum Fe₂O₃ führen kann, so daß bei ausschließlicher Dampfspaltung Eisenoxyd nicht gebildet werden und daher auch durch Wasserstoff nicht reduziert werden kann.

Bei Temperaturen von 245—450° C entsteht aus Fe₂O₃ bzw. dem wasserhaltigen Oxyd (Fe(OH)₃) und Wasserstoff nicht FeO, sondern Fe₃O₄ nach der Gleichung



jedoch sehr langsam. Bei 450° C war z. B. die Reaktion auch nach 26 Tagen noch nicht beendet.

Wie schon mehrfach erwähnt, ist nur in seltenen Fällen im Falle einer Dampfspaltung auch noch das höchste Oxyd Fe₂O₃ mit zugegen. Wird seine Anwesenheit festgestellt, so kann sie niemals auf Dampfspaltung zurückgeführt werden, sondern ist auf andere Weise zu erklären, insbesondere durch regelrechte Sauerstoffkorrosion des Eisens. Für den in der Praxis nicht allzu häufig vorkommenden Fall, daß mit einer solchen Sauerstoffkorrosion gleichzeitig gerechnet werden muß, kann allerdings das etwa vorgefundene FeO auch durch Reduktion des Fe₂O₃ durch den bei jeder Dampfspaltung entstehenden Wasserstoff entstanden sein.

Hier kommt uns aber als Unterscheidungsmerkmal die Farbe und die Kristallform zu Hilfe.

Wird nach stattgefundener Dampfspaltungsreaktion der Wasserdampf fortgenommen, während die Überhitzung bestehen bleibt, so bildet sich bei Temperaturen von über 570° durch Wechselwirkung zwischen noch unbeeinflusstem Eisen und entstandenem Fe₃O₄ gemäß der Gleichung $\text{Fe} + \text{Fe}_3\text{O}_4 = 4 \text{FeO}$ mit steigender Temperatur immer mehr FeO. So werden z. B. in 24 Stunden bei 592° 24%, bei 600° 51% FeO im Mischprodukt enthalten sein. Aber erst bei etwa 1600° ist die Umsetzung zu FeO praktisch vollständig.

Endlich seien noch einige andere Möglichkeiten der Entstehung von Fe₃O₄ mitgeteilt. Es bildet sich verhältnismäßig leicht aus eisenhaltigen Silicatschmelzflüssen und aus abgeschiedenem Eisensilicat im Wasserdampfstrom bei 750—800°, endlich auch durch Glühen von Walzzunder bei Luftzutritt und Temperaturen zwischen 700 und 900°. Auch scheint es nach E. SCHEIL⁽⁹⁵⁾ beim Glühen von Gußeisen an der Luft bei etwa 600° C während des Zementitzerfalls zu entstehen.

2. Chromverbindungen (ds. Bd. S. 386). Sobald chromhaltige legierte Stähle durch Korrosion angegriffen werden, wird man bei der Untersuchung der Korrosionsablagerungen auch Chrom finden, und zwar nach Umrechnung der Oxyde auf Metalle im allgemeinen in dem Verhältnis, das den Mengen der einzelnen Legierungsbestandteile entspricht. Ein erheblicher Mindergehalt an Chrom oder gar sein Fehlen in einem solchen Falle würde folgern lassen, daß Eisen von anderen chromfreien Stellen des Kessel- oder Rohrsystems mitgeschleppt worden ist, z. B. aus gußeisernen RASCHIG-Ringen (Bd. VIII/1, S. 684), die noch vielfach in Entgasern vorhanden sind, obgleich man in letzter Zeit auf Grund schlechter Erfahrungen grundsätzlich Einbauten von RASCHIG-Ringen aus Eisen oder keramischen Massen (im letzteren Falle wegen der Möglichkeit der Auflösung

von Kieselsäure) verwirft und an deren Stelle Kupfer verwendet [„Richtlinien“⁽⁸⁴⁾, R.Z. 39].

3. Kupferverbindungen (ds. Bd. S. 386). Bei der Untersuchung von Ablagerungen braucht Nachweis von Kupfer auch in größeren Mengen nicht immer auf Korrosionen legierter Stähle hinzudeuten. Erfahrungsgemäß ist Kupferoxyd in Mengen bis zu 40% ein sozusagen regelmäßiger Bestandteil von Kesselinnenablagerungen und stammt fast stets aus den kupferhaltigen Armaturen, Speisepumpen, Kondensatorrohren u. dgl., aus denen es in winzigen Mengen gelöst, im alkalischen Spül- oder Kesselwasser dann als wasserunlösliches Oxyd wieder ausgeschieden und auf diese Weise allmählich angereichert wird.

Bei etwaigen Wasserumlaufstörungen im Kessel könnte unlösliches Kupfer aus Armaturen die Auflösung des Eisens durch Dampfspaltung (S. 391) beschleunigen und würde dann auch in den Dampfspaltungsprodukten mit enthalten sein.

Die eben erwähnte Ausfällung des Kupfers im alkalischen Wasser erklärt auch die zunächst auffallende Tatsache, daß im Speisewasser eines Kessels Kupfer höchstens in Spuren nur mit besonders empfindlichen Untersuchungsverfahren ermittelt werden kann.

Übrigens kann auch angeblich kupferfreier Stahl bei der Korrosion Kupfer in geringen Mengen abgeben; ein solcher Kupfergehalt stammt dann aus dem durch Einschmelzen von kupferhaltigem Schrott unabsichtlich in den Stahl hineingebrachten Kupfer.

Über die aus dem Fehlen von Kupfer zu ziehenden Folgerungen vergleiche man die entsprechenden Ausführungen auf S. 386 beim Abschnitt „Chrom“.

Untersuchung der chemischen Zusatzmittel zur Aufbereitung des Trinkwassers, Brauchwassers, Abwassers und Kesselspeisewassers⁽¹⁾.

Von

Dozent Dipl.-Chem. DR. A. SPLITTGERBER-Berlin.

Mit 1 Abbildung.

A. Basen und Laugen.

1. Ätznatron (Natronlauge).

Handelsüblich sind folgende Sorten:

96,6% NaOH = 128° d	} fest	50,0% NaOH = 66° d = 50° Bé = 1,530	Spez. Gewicht
94,4% „ = 125° d		38,0% „ = 50° d = 42° Bé = 1,420	„ „
90,6% „ = 120° d		33,0% „ = 43° d = 38° Bé = 1,357	„ „

Die handelsübliche Lauge enthält entweder 33 oder 50 oder 90% Ätznatron (NaOH) neben 1—3% Soda.

¹ Mit den Nummern des nachstehenden Literaturverzeichnisses wird im Text bei den betreffenden Autorennamen verwiesen.

² BERL-LUNGE: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, Bd. I, 8. Aufl., 1931; Bd. II, 1. Teil, 1932; Bd. II, 2. Teil, 1932; Bd. III, 1932; Bd. IV, 1933; Bd. V, 1934. Berlin: Julius Springer.

³ SPLITTGERBER-NOLTE: Untersuchung des Wassers, S. 491—493. Berlin-Wien: Urban & Schwarzenberg 1931.

⁴ Pharmaz. Ztg. 1879, 263.

⁵ Ber. Deutsch. chem. Ges. 1883, 19, 2435.

⁶ R. STUMPER: Speisewasser und Speisewasserpflge im neuzeitlichen Dampfkraftbetrieb. Berlin: Julius Springer 1931.

⁷ FR. SIERP: Trink- und Brauchwasser. Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. VIII/1. Berlin: Julius Springer 1939.

⁸ a) L. SCHUCHT: Die Fabrikation des Superphosphats mit Berücksichtigung der anderen gebräuchlichen Düngemittel, 3. Aufl., S. 421. Braunschweig: F. Vieweg & Sohn 1909.

b) BLÜCHER-LANGE: Auskunftsbuch für die chemische Industrie, S. 398. Berlin-Leipzig: de Gruyter 1931.

⁹ Kesselbetrieb, herausgeg. von der Vereinigung der Großkesselbesitzer e. V., 2. Aufl., S. 216. Berlin: Julius Springer 1931.

¹⁰ THIEL-STROHECKER-PATZSCH: Taschenbuch für die Lebensmittelchemie. Berlin-Leipzig: de Gruyter 1938.

¹¹ A. SPLITTGERBER: Kesselspeisewasser und seine Pflege. Abschnitt aus Handbuch der Lebensmittelchemie. Berlin: Julius Springer 1939.

¹² A. F. HOLLEMAN: Lehrbuch der anorganischen Chemie, 20. Aufl., S. 199—202. Berlin-Leipzig: de Gruyter 1930.

¹³ Verwendung von Alkali-Polyphosphaten zum Weichmachen von Wasser. C. 48973, Kl. 81 b, angemeldet 31. 1. 34; ausgelegt 20. 1. 38.

¹⁴ Herstellung von kristallisiertem Natriumtripolyphosphat. C. 51799, Kl. 12i; angemeldet 10. 7. 36; ausgelegt 22. 7. 37.

¹⁵ Combustion 1936, 8, H. 5, 25.

¹⁶ A. SANDER: Ein einfacher Analysengang zum Nachweis der wichtigsten Schwefel-sauerstoffverbindungen. Chem.-Ztg. 1919, 43, H. 42, 173.

¹⁷ Zeitschr. techn. Überwachung 1939, 43, H. 16, 161, 162. — Arch. Wärmewirtsch. 1939, 20, H. 10, 275.

Gehaltsprüfung. Man füllt 10 g der Lauge mit Kondensat zu 1 Liter auf (gegebenenfalls zunächst 100 g Lauge auf 1 Liter und von dieser Lösung wieder 100 ccm auf 1 Liter) und titriert von dieser am besten nahe an 0° C abgekühlten Verdünnung 100 ccm mit N.-Salzsäure in der auf S. 357f. beschriebenen Weise.

Aus den gefundenen Werten p und m ergibt sich dann:

$$\begin{aligned} (2p - m) \cdot 4 &= \% \text{ NaOH (Ätznatron),} \\ (m - p) \cdot 10,6 &= \% \text{ Na}_2\text{CO}_3 \text{ (Soda).} \end{aligned}$$

Bei einer 50%igen Natronlauge z. B. wird man etwa folgende Werte titrieren:

$$\left. \begin{aligned} p &= 13,0 \\ m &= 13,1 \end{aligned} \right\} \text{ ccm N.-Salzsäure.}$$

Dann wäre

$$\begin{aligned} (2p - m) \cdot 4 &= (26 - 13,1) \cdot 4 = 12,9 \cdot 4 = 51,6\% \text{ NaOH;} \\ (m - p) \cdot 10,6 &= (13,1 - 13,0) \cdot 10,6 = 0,1 \cdot 10,6 = 1\% \text{ Na}_2\text{CO}_3. \end{aligned}$$

Die Konzentration wäßriger NaOH-Lösungen ermittelt man durch Spindelung mit Aräometer oder Bé-Spindel und liest den NaOH-Gehalt aus den bekannten Tabellen ab, z. B. bei THIEL-STROHECKER-PATZSCH⁽¹⁰⁾.

Zur Umrechnung des Spez. Gewichtes in ° Bé oder umgekehrt vgl. man S. 366. [Nach BERL-LUNGE⁽²⁾, Bd. I, S. 317; Bd. II, Teil 1, S. 770; R. STUMPER⁽⁶⁾, S. 159.]

2. Gebrannter Kalk, Ätzkalk.

Gehaltsprüfung. 100 g des Durchschnittsmusters werden abgewogen, abgelöscht und mittels Trichter und Nachspülen mit destilliertem Wasser in einen 500-ccm-Meßkolben gebracht. Nach dem Abkühlen, Auffüllen und Umschütteln werden 100 ccm in einen zweiten 500-ccm-Meßkolben gebracht und aufgefüllt. Nach gutem Durchmischen werden 25 ccm entsprechend 1 g der Probe nach Zugabe von Phenolphthaleïn mit N.-Salzsäure bis zum Verschwinden der Rotfärbung titriert. Der Umschlag tritt ein, wenn der ganze freie Kalk gesättigt, der kohlen saure Kalk noch nicht angegriffen ist. 1 ccm N.-Salzsäure = 0,028 (log 0,44770 — 2) g gebrannter Kalk (CaO).

Wenn man diese Untersuchung langsam und unter gutem Umschütteln vornimmt, gibt sie sehr genaue Ergebnisse.

Im allgemeinen enthält der handelsübliche gebrannte Kalk (Ätzkalk) 80 bis 85% CaO.

Gehalt an CaCO₃. Zur etwaigen Ermittlung des restlichen CaCO₃ verfährt man nach dem in Ziffer 12 beschriebenen Verfahren.

Der Unterschied zwischen beiden auf CaO berechneten Werten gibt die an Carbonat gebundene Menge und demgemäß nach Vervielfachen mit 1,785 (log 0,25153) den Gehalt an CaCO₃.

¹⁸ Chemiker-Kalender 1928, 49, Tl. 2, 261. Berlin: Julius Springer.

¹⁹ E. MERCK: Prüfung der chemischen Reagentien auf Reinheit, 4. Aufl. Darmstadt 1931.

²⁰ Aussprachebeitrag zu K. SCHILLING (vgl. 24). Vom Wasser 1937, 12, 65—67.

²¹ W. GEISLER: Die Entkieselung des Speisewassers der Höchstdruckkesselanlage in Höchst. Vom Wasser 1937, 12, 384.

²² W. WESLY: Neue Erfahrungen über die Speisung von Höchstdruckkesseln mit chemisch aufbereitetem Wasser. Vom Wasser 1938, 13, 162.

²³ L. 86383, Kl. 85b/01, Verfahren zur Entkieselung von Wasser. Angemeldet durch die Permutit-A.-G. am 10. 8. 34, ausgelegt 31. 8. 39.

²⁴ K. SCHILLING: Die neuesten Erfahrungen über Trinkwasserbehandlung durch Magnofilter. Vom Wasser 1937, 12, 41—63.

²⁵ H. STADLINGER: Zeitschr. öffentl. Chem. 1918, 24, 236. ²⁶ Siehe Fußnote S. 401.

²⁷ Erlaß des Ministeriums für Handel und Gewerbe vom 30. 11. 1932, Nr. III c 5891/32 Kr., abgedruckt im Ministerialblatt der Handels- und Gewerbeverwaltung 1932, 32, H. 27, 293.

²⁸ Vom Wasser 1931, 5, 83. ²⁹ Zeitschr. angew. Chem. 1913, 26, 513.

³⁰ Zeitschr. angew. Chem. 1906, 19, 1849. ³¹ Zeitschr. angew. Chem. 1931, 44, 42.

³² „Verfahren zur Entkieselung von Wasser“, Patentanmeldung L. 86383, Kl. 85 b 1/01, vom 10. 8. 1934; ausgelegt 31. 8. 1939.

Prüfung auf Arsen. Für Trinkwasserentsäuerung mit Ätzkalk gilt die unter Ziffer 12 gebrachte Arsenprüfung. [Nach BERL-LUNGE ⁽²⁾: Bd. II, Teil I, S. 229 u. 791; Bd. III, S. 301; Bd. V, S. 1070; R. STUMPER ⁽⁶⁾, S. 158.]

3. Kalkhydratpulver.

Das in der Trinkwasser- und Kesselspeisewasseraufbereitung eingeführte Kalkhydratpulver (Kalkhydratmehl) soll mindestens 93% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ enthalten.

Gehaltsprüfung. Wie bei Ziffer 2. 1 ccm N.-Salzsäure = 0,03705 (log 0,56877 — 2) g $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Prüfung auf Arsen. Wie bei Ziffer 12. [Nach FR. STERP ⁽⁷⁾, S. 156.]

4. Kalkmilch.

Zur Beurteilung genügt die Ermittlung des Spez. Gewichtes bzw. der BAUMÉ-Grade (rationelle Skala) gemäß nachstehender Tabelle 12.

Tabelle 12.

° Bé	1 Liter Kalkmilch wiegt g	CaO im Liter g	CaO Gewichts-%	° Bé	1 Liter Kalkmilch wiegt g	CaO im Liter g	CaO Gewichts-%
1	1007	7,5	0,75	16	1125	159	14,13
2	1014	16,5	1,64	17	1134	170	15,00
3	1022	26	2,54	18	1143	181	15,85
4	1029	36	3,54	19	1152	193	16,75
5	1036	46	4,43	20	1161	206	17,72
6	1043	56	5,36	21	1171	218	18,61
7	1051	65	6,18	22	1180	229	19,40
8	1059	75	7,08	23	1190	242	20,34
9	1067	84	7,87	24	1200	255	21,25
10	1075	94	8,74	25	1210	268	22,15
11	1083	104	9,60	26	1220	281	23,03
12	1091	115	10,54	27	1231	295	23,96
13	1099	126	11,45	28	1241	309	24,90
14	1107	137	12,35	29	1252	324	25,87
15	1116	148	13,26	30	1263	339	26,84

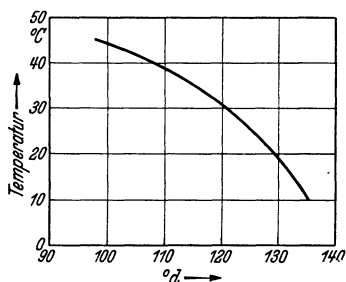


Abb. 1. Härtegrade des gesättigten Kalkwassers bei verschiedenen Temperaturen. [Nach MERCK ⁽¹⁹⁾, S. 188.] (Vgl. Bd. VIII/1, S. 686, Abb. 8.)

Bei dünner Kalkmilch liest man schnell ab, damit der Kalk sich nicht absetzt, bei dicker Kalkmilch, für deren Prüfung man keinen zu engen Zylinder nehmen darf, steckt man das Aräometer leicht hinein und dreht den Zylinder langsam auf dem Tisch herum, bis die Spindel nicht mehr weitersinkt. [Nach BERL-LUNGE ⁽²⁾, Bd. II, Teil I, S. 793.]

5. Kalkwasser.

Gehaltsprüfung. 10 ccm des klaren, gegebenenfalls filtrierten Kalkwassers werden nach Zusatz von Phenolphthaleïn mit $\frac{1}{10}$ N.-Säure titriert.

1 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Säure = 0,0028 (log 0,44778 — 3) g CaO oder 0,0037 (log 0,56877 — 3) g $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Das 28fache des abgelesenen Wertes ist die Härte oder die in deutschen Graden ausgedrückte Alkalität des Kalkwassers.

Gesättigtes Kalkwasser entspricht nachstehender Abb. 1 und Tabelle ⁽¹⁹⁾:

Bei einer Temperatur

im Kalksättiger von °C	10	15	20	25	30	35	40	45
Härte oder Alkalität °d H	135	132	129	125	120	116	108	98
Soll-p-Wert	4,8	4,7	4,6	4,5	4,3	4,1	3,9	3,5

6. Ammoniak.

Ammoniak findet in der Trinkwasseraufbereitung Verwendung zur Erzeugung von Chloramin (S. 418) für die Wasserdesinfektion. Die Handelsware enthält meist 25% NH_3 bei einem Spez. Gewicht von 0,91 oder 10% NH_3 bei einem Spez. Gewicht von 0,96.

Gehaltsprüfung. Zur Ermittlung der Konzentration läßt man 50 ccm einer gewichtsmäßig hergestellten 10%igen Verdünnung in 50 ccm $\text{n-H}_2\text{SO}_4$ einfließen und mißt mit N.-Natronlauge (Indicator, Methylorange) zurück. 1 ccm = 0,01703 (log 0,23121 — 2) g NH_3 .

Vielfach genügt auch zur Beurteilung die Ermittlung des Spez. Gewichtes entsprechend den bekannten Tabellen, z. B. bei THIEL-STROHECKER-PATZSCH⁽¹⁰⁾. [Nach BERL-LUNGE⁽²⁾, Bd. II, Teil 1, S. 738 u. Bd. IV, S. 186.]

7. Magnesiumoxyd.

Magnesiumoxyd (gebrannte Magnesia) wird durch Brennen bis zur Sinterung bei 1400—2000° C als ein hoch feuerfester Stoff, durch Brennen bis etwa 750° C als in Wasser unlösliches, wasserfreies Magnesiumoxyd mit ganz geringen Restmengen an Kohlensäure gewonnen. Diese letztgenannte Sorte Magnesiumoxyd wird ähnlich, wie Magnesit (s. Ziffer 15), als Filterfüllung zur Wasserentsäuerung benutzt.

Ein durch Ausfällen aus Magnesiasalzen und Glühen gewonnenes Magnesiumoxyd dient bei dem sog. Höchster Verfahren, das allerdings durch eine zeitlich frühere Patentanmeldung der Permutit A.-G.⁽³²⁾ vorweggenommen ist, zur Wasserentkieselung, wenn das Schüttgewicht ganz besonders gering ist: geeignet dafür ist das MgO der I.G. Bitterfeld-Teutschenthal mit dem Schüttgewicht 42 g je 100 ccm, nicht mehr geeignet sind Oxyde mit wesentlich höheren Schüttgewichten.

Magnesiumoxyd löst sich in verdünnter Schwefelsäure zu einer Flüssigkeit, die nach Zusatz von Ammoniumchloridlösung und überschüssigem Ammoniak mit Na_2HPO_4 -Lösung einen weißen krystallinischen Niederschlag gibt.

Prüfung. Destilliertes Wasser, mit Magnesia gekocht, soll nach dem Erkaltenlassen nur schwach alkalisch reagieren und beim Verdampfen wenig Rückstand hinterlassen (Na_2CO_3); durch Essigsäure darf CO_2 nur in geringen Mengen nachweisbar sein.

Gehaltsbestimmung. Die Lösung von 0,5 g Magnesiumoxyd in 30 ccm N.-Salzsäure wird (Methylorange als Indicator) mit N.-Natronlauge titriert. 1 ccm N.-Säure = 0,02016 (log 0,30449 — 2) g MgO .

Die wäßrige Lösung soll nur ganz schwache Reaktion auf Calcium mit Ammoniumoxalat, auf Schwermetalle mit Schwefelwasserstoff, auf Eisen mit Ferrocyankalium, auf Sulfat mit Bariumsalzen, auf Chlorid mit Silberlösung ergeben. [Nach BERL-LUNGE⁽²⁾, Bd. III, S. 323; MERCK⁽¹⁹⁾, S. 206; W. GEISLER⁽²¹⁾, W. WESLY⁽²²⁾ und Patentanmeldung Permutit-A.-G.⁽²³⁾.]

8. Magnomasse

besteht aus einer molaren Verbindung der Zusammensetzung $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgO}$ und enthält als Verunreinigung noch geringe Mengen (weniger als 5%) MgCO_3 ;

sie wird hergestellt durch Brennen von Dolomit ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) bei Temperaturen über 400° (Zersetzungstemperatur des MgCO_3) und unter 800°C (Zersetzungstemperatur des CaCO_3).

Magnomasse findet Verwendung zur Entsäuerung und Enteisung von Wasser sowie als Filterfüllung im Hochdruck-Kesselbetrieb zur Vermeidung der Kieselsäureaufnahme aus dem sonst zur Filterfüllung verwendeten Quarzkies durch das heiße alkalische Kesselspeisewasser.

Untersuchungsgang. Geprüft wird auf CaO , MgO , CO_2 , SiO_2 + Säureunlösliches, Al_2O_3 + Fe_2O_3 , ähnlich wie bei Kalkstein und Marmor, Ziffer 12. [K. SCHILLING⁽²⁴⁾, W. GEISLER⁽²¹⁾, FR. SIERP⁽⁷⁾, S. 154.]

9. Eisen-Magnomasse

dient zur Entfernung von färbenden Humusstoffen aus einem Wasser und wird im Betriebe künstlich erzeugt, indem man zunächst das Wasser durch Luft einblasen stark mit Sauerstoff sättigt; darauf wird das Wasser durch ein mit sehr leicht oxydierbaren Eisenspänen, am besten aus Gußeisen, oder mit körnigem Eisensulfid (FeS) gefülltes Filter geschickt, wodurch eine künstliche Verunreinigung hervorgerufen wird; Schmiedeeisen- und Stahlspäne sind weniger gut geeignet als Gußeisenspäne. Das gelöste Eisensalz kann nun auf die Kalksalze einwirken und bildet freies $\text{Fe}(\text{OH})_3$, das die färbenden Humusstoffe mit niederreißt. Zur Unterstützung des Vorganges leitet man das Wasser über ein mit Magnomasse gefülltes Filter [SIERP⁽⁷⁾, S. 77].

10. Natriumaluminat.

Die käufliche Ware enthält 30—33% Al_2O_3 .

Gehaltsprüfung. 20 g Natriumaluminat werden in etwa 100 ccm sehr heißen Wassers aufgelöst; nach Zugabe von Phenolphthaleïn leitet man CO_2 bis zum Verschwinden der Rotfärbung ein, filtert das ausgeschiedene $\text{Al}(\text{OH})_3$ ab, wäscht es mit heißem Wasser aus und wägt es nach dem Glühen als Al_2O_3 .

Das Filtrat wird in der Kälte mit 0,5 N.- oder 0,2 N.-Salzsäure und Methylorange titriert.

1 ccm 0,5 N.-Säure = 0,0155 (log 0,19033 — 2) g Na_2O bzw. 0,0085 (log 0,92942 — 3) g Al_2O_3 .

1 ccm 0,2 N.-Säure = 0,0062 (log 0,79239 — 3) g Na_2O bzw. 0,0034 (log 0,53148 — 3) g Al_2O_3 . [Nach BERL-LUNGE⁽²⁾, Bd. III, S. 36/37.]

B. Carbonate.

11. Kaliumcarbonat (Pottasche).

Das Handelsprodukt ist meist 98%ig, die krystallisierte Ware, die nicht handelsüblich ist, entspricht etwa der Formel $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Gehaltsprüfung. 1,0 g wird in einem Becherglas in etwa 40 ccm Wasser gelöst und mit N.-Säure bei Gegenwart von Methylorange bis zum Farbumschlag auf Zwiebelrot titriert (vgl. hierzu Gehaltsprüfung der Soda, Ziffer 13, S. 400).

1 ccm N.-Säure = 0,0691 (log 0,83945 — 2) g K_2CO_3 .

Die Konzentration wäßriger K_2CO_3 -Lösungen erhält man durch Spindelung mit Aräometer oder Bé-Spindel und liest den K_2CO_3 -Gehalt aus folgender Tabelle 13 ab.

Tabelle 13.

Bé	1 Liter K ₂ CO ₃ -Lösung wiegt g	K ₂ CO ₃ im Liter g	K ₂ CO ₃ Gew.-%	° Bé	1 Liter K ₂ CO ₃ -Lösung wiegt g	K ₂ CO ₃ im Liter g	K ₂ CO ₃ Gewichts-%
1	1007	8,6	0,85	15	1116	140	12,5
2	1014	16	1,6	20	1161	199	17,1
3	1021	25	2,4	25	1210	263	21,7
4	1029	34	3,3	30	1263	336	26,6
5	1036	43	4,1	35	1320	418	31,7
6	1043	50	4,8	40	1384	516	37,3
7	1051	60	5,7	45	1453	623	42,9
8	1059	69	6,5	50	1530	750	49,0
9	1067	78	7,3				
10	1075	88	8,2				

[Nach BERL-LUNGE⁽²⁾, Bd. II, Teil 1, S. 863; MERCK⁽¹⁹⁾, S. 147—149.]

12. Kalkstein und Marmor.

Genauer Untersuchungsgang. SiO₂ + Säureunlösliches, Al₂O₃ + Fe₂O₃, CaO, MgO, CO₂, SO₃. [Nach BERL-LUNGE⁽²⁾, Bd. III, S. 325.]

Gehalt an CaCO₃. 1,00 g der feingepulverten Probe werden mit destilliertem Wasser (Kondensat) durchfeuchtet und durch 25,0 ccm N.-Salzsäure zersetzt. Nach halbstündigem Stehen gibt man 50 ccm destilliertes Wasser hinzu, erhitzt einige Minuten auf dem Wasserbade am Rückflußkühler und titriert nach dem Abkühlen mit N.-Natronlauge (Indicator, Methylorange) zurück. Der Säureverbrauch gibt nach Vervielfachen mit 2,8035 (log 0,44770) den Prozentgehalt an CaO, mit 5,004 (log 0,69932) den Prozentgehalt an CaCO₃. MgO wird hier als CaO mitgerechnet, was im allgemeinen zulässig erscheint. [Nach BERL-LUNGE⁽²⁾, Bd. II, Teil 1, S. 788; Bd. III, S. 303; Bd. V, S. 1066.]

Säureunlösliches. Die ungelöst gebliebene Trübung wird abfiltriert und verascht; ihr Gewicht entspricht dem Säureunlöslichen.

Prüfung auf Arsen. Der für Trinkwasserentsäuerung zu verwendende Marmor soll, da zur Zeit die Schädlichkeitsgrenze für Arsen im Trinkwasser mit etwa 0,15 mg/Liter As entsprechend 0,2 mg/Liter As₂O₃ angenommen wird⁽³⁾, qualitativ nach dem GUTZEIT-Verfahren⁽⁴⁾ geprüft werden (s. auch S. 112):

In ein Reagensglas bringt man einige Körner arsenfreies granuliertes Zink, darauf die zu prüfende Substanz und dann reine verdünnte Schwefelsäure. In den oberen Teil des Glases hängt man einen Wattebausch und legt über das Glas eine Kappe aus Filtrierpapier mit einem Silbernitratkrystall, das mit einem Tropfen Wasser befeuchtet wird, in der Mitte. Bei Gegenwart von Arsen bildet sich zunächst ein gelber (AsAg₃ · 3 AgNO₃), später infolge Abscheidung metallischen Silbers ein schwarzer Fleck⁽⁵⁾.

Die Prüfung würde gestört durch H₂S, PH₃, SbH₃. Behandelt man den entstandenen Fleck mit kochender Salzsäure, so wird er, wenn von PH₃ herrührend, citronengelb, bei H₂S verschwindet er, bei SbH₃ wird er blaßgrau, bei AsH₃ aber ziegelrot. Der Arsenfleck verschwindet nach Zusatz von Brom in Salzsäure, und in der Säurelösung kann man As durch Braunrotfärbung mit SnCl₂ nachweisen. [Nach BERL-LUNGE⁽²⁾, Bd. II, Teil 1, S. 636.]

13. Soda.

Chemisch reines Na₂CO₃ mit dem Schmelzpunkt 854° C besteht aus 58,49% Na₂O und 41,51% CO₂; beim Schmelzen wird etwas Na₂O gebildet, der Verlust an CO₂ kann bei Gelbglut bis auf 1,5% steigen.

Das kristallisierte Natriumcarbonat $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ besteht aus 21,67% Na_2O + 15,38% CO_2 oder 37,05% Na_2CO_3 sowie 62,95% H_2O .

Gehaltsprüfung. Man löst 1 g Soda in 25—50 ccm Wasser und titriert mit N.-Salzsäure unter Verwendung von Methylorange als Indicator. Dann bläst man kohlenstofffreie Luft durch die Flüssigkeit und titriert, falls sie wieder gelb wird, bis zum dauernden Umschlag auf Zwiebelrot (Farbton der mit Zwiebel-schalen gefärbten Ostereier) weiter. 1 ccm N.-Säure = 0,053 (log 0,72428 — 2) g Soda (Na_2CO_3).

Die Konzentration wäßriger Lösungen ermittelt man durch Spindelung mit Aräometer oder Bé-Spindel.

Tabelle 14.

Bei 15° C				Bei 15° C			
° Bé	1 Liter Na_2CO_3 - Lösung wiegt g	Na_2CO_3 im Liter g	Na_2CO_3 Gewichts-%	° Bé	1 Liter Na_2CO_3 - Lösung wiegt g	Na_2CO_3 im Liter g	Na_2CO_3 Gewichts-%
1	1007	6,3	0,63	11	1083	85,0	7,85
2	1014	13,1	1,29	12	1091	93,5	8,57
3	1021	19,5	1,91	13	1099	101,2	9,21
4	1029	29,0	2,83	14	1107	110,6	9,99
5	1036	35,4	3,42	15	1116	121,1	10,85
6	1043	41,1	3,94	16	1125	131,1	11,67
7	1051	50,8	4,83	17	1134	141,3	12,46
8	1059	58,8	5,55	18	1143	150,3	13,15
9	1067	67,9	6,36	19	1152	162,3	14,09
10	1075	76,1	7,08				

In wäßriger Lösung tritt eine Sodaspaltung schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen ein [SPLITTGERBER⁽¹¹⁾, S. 679].

Die handelsübliche kalzinierte Soda enthält 97—98% Na_2CO_3 neben geringen Mengen (bis zu 0,5%) Kochsalz (NaCl) und 1—2% Na_2SO_4 . [Nach BERL-LUNGE⁽²⁾, Bd. II, Teil 1, S. 230 u. 749—764; STUMPER⁽⁶⁾, S. 158.]

14. Natriumbicarbonat (NaHCO_3).

Auf 100 Tle NaHCO_3 entfallen 36,90 Tle Na_2O , 52,38 Tle CO_2 , 10,72 Tle H_2O . Auch im reinsten Zustande enthält es stets um 0,2% Na_2CO_3 herum. In dem beim Ammoniak-Sodaverfahren gewonnenen Bicarbonat kommt ein wenig Ammoniak (als Carbonat oder Chlorid) vor.

Gehaltsprüfung. Man wägt 5,00 g in einem kleinen Becherglas ab und löst in einem großen, 1 Liter fassenden Becherglas in etwa 100 ccm vorher ausgekochten und dann wieder abgekühlten destillierten Wassers von 15—20° C unter Vermeidung von Umschütteln, wobei man mittels eines Glasstabes vorsichtig und ohne jede stärkere Bewegung der Flüssigkeit das Auflösen des auf dem Boden des Becherglases noch ungelösten Bicarbonates durch Zerdrücken beschleunigt.

Diese Vorsichtsmaßregeln sind zur Erzielung zuverlässiger Ergebnisse durchaus notwendig, da sonst das gelöste Bicarbonat CO_2 leicht verliert. Das Wasser darf nicht unter 15 und nicht über 20° C haben.

Der Lösung setzt man die doppelte Gewichtsmenge reinstes NaCl vom Gewicht des Bicarbonates zu, kühlt auf nahe an 0° C ab und titriert bei Gegenwart von Phenolphthalein mit N.-Salzsäure, wobei die Bürettenspitze in die Lösung eintauchen soll, bis zum Verschwinden der Rotfärbung (*p*-Wert). Darauf

setzt man Methylorange zu und titriert bis zum Farbumschlag Zwiebelrot (vgl. Ziffer 13) (Gesamtverbrauch = m -Wert).

1 ccm N.-Säure = 0,053 (log 0,72428 — 2) g Na_2CO_3 oder 0,084 (log 0,92431 — 2) g NaHCO_3 .

$2p$ = vorhandenes Na_2CO_3 ; $m - 2p$ = vorhandenes NaHCO_3 .

Das im Dampfkessel-Betriebslaboratorium übliche Verfahren schließt sich eng an das Verfahren zur Ermittlung von Ätznatron neben Soda an (vgl. S. 357). [Nach BERL-LUNGE⁽²⁾, Bd. II, Teil I, S. 777, 778; Bd. III, S. 1202; MERCK⁽¹⁹⁾, S. 225—227.]

15. Magnesit.

Rohmagnesit wird als Filterfüllung häufig in Entsäuerungsanlagen für Trink- und Brauchwasserversorgungen verwendet.

Untersuchungsgang. Ähnlich wie bei Kalkstein und Marmor (vgl. Ziffer 12). Der Säureverbrauch gibt nach Vervielfachen mit 2,016 (log 0,30449) den Prozentgehalt an MgO , mit 4,216 (log 0,62490) den Prozentgehalt an MgCO_3 . CaO wird hier als MgO mitgerechnet [SPLITTGERBER⁽²⁰⁾]. [Nach BERL-LUNGE⁽²⁾, Bd. III, S. 323; MERCK⁽¹⁹⁾, S. 202.]

16. Bariumcarbonat (BaCO_3).

Von den in der Kesselspeisewasseraufbereitung in geringfügigem Maße gebräuchlichen Bariumverbindungen kommt hauptsächlich das Bariumcarbonat in Betracht.

BaCO_3 (gemahlener Witherit) enthält 94—96% BaCO_3 , ist in Wasser von 16° C im Verhältnis 1:14150, von 100° C im Verhältnis von 1:15420, in verdünnter Salzsäure bis auf einen geringen, meist aus BaSO_4 bestehenden Rest löslich; im einzelnen besteht es aus 77,5% BaO , 0,1% CaO , Spuren SrO und FeO , 0,3% BaSO_4 und 22,1% CO_2 . Bei 145° C tritt Zersetzung in BaO und CO_2 ein.

Gehaltsprüfung. Ähnlich wie bei CaCO_3 , vgl. Ziffer 12.

1 ccm N.-Säure = 0,09868 (log 0,99423 — 2) g BaCO_3 oder 0,07668 (log 0,88468 — 2) g BaO . [Nach BERL-LUNGE⁽²⁾, Bd. III, S. 569; Bd. V, S. 1074; MERCK⁽¹⁹⁾, S. 39, 40.]

C. Chloride.

17. Salzsäure (Chlorwasserstoffsäure).

Handelsüblich sind folgende Sorten:

12,2%	HCl = 129 g/Liter	HCl = 8,2 ⁰ Bé = 1,06	Spez. Gewicht ⁽²⁶⁾
24,8%	„ = 278 g/Liter	„ = 16,0 ⁰ „ = 1,125	„ „
26,7%	„ = 303 g/Liter	„ = 17,0 ⁰ „ = 1,134	„ „
28,1%	„ = 322 g/Liter	„ = 18,0 ⁰ „ = 1,143	„ „
30,0%	„ = 345 g/Liter	„ = 19,0 ⁰ „ = 1,152	„ „
31,7%	„ = 369 g/Liter	„ = 20,0 ⁰ „ = 1,161	„ „
33,5%	„ = 392 g/Liter	„ = 21,0 ⁰ „ = 1,170	„ „
35,4%	„ = 418 g/Liter	„ = 22,0 ⁰ „ = 1,180	„ „

Eine weitere Zusammenstellung über Dichte und Gehalt wäßriger Lösungen von HCl, bezogen auf Gewichtsprozent und Mol/Liter bei THIEL-STROHECKER-PATZSCH⁽¹⁰⁾, S. 158.

Für die Verwendung im Kesselbetrieb soll die Säure arsenfrei sein, da bei etwaiger Berührung der Säure (Beizen) mit den Kesselwerkstoffen oder -aus-

²⁶ Aus den in vielen Fällen in Angeboten und Rechnungen allein enthaltenen Angaben über das Spez. Gewicht läßt sich nach einer FAUST-Formel durch Verdoppeln der nächsten beiden hinter dem Komma stehenden Zahlen der Hundertsatzanteil an wirksamem Chlorwasserstoff (HCl) ableiten (z. B. HCl, Spez. Gewicht = 1,125; $12,5 \cdot 2 = 25\%$ HCl).

rüstungen Wasserstoff entsteht, der sich mit etwa in Lösung befindlichen Arsenverbindungen zu dem äußerst giftigen Arsenwasserstoff umsetzt. Beim Arbeiten mit einer sehr stark arsenhaltigen Salzsäure sind schon einige tödliche Vergiftungen durch die sich entwickelnden arsenhaltigen Gase vorgekommen⁽²⁷⁾.

Für die Untersuchung auf Arsengehalt kommen die bei BERL-LUNGE⁽²⁾ (Bd. II, Teil I, S. 377, 629, 649, 703 u. 706) für den Nachweis von Arsen in Salzsäure gegebenen Verfahren in Betracht.

Eine Salzsäure, die die nachstehende Arsenprüfung aushält, ist für die meisten Zwecke genügend rein:

10 g HCl + 10 ccm Wasser werden vorsichtig mit 5 ccm frischem Schwefelwasserstoffwasser im Reagensglas überschichtet; nach einstündigem Stehen, sowohl in der Kälte (arsenige Säure) als auch in der Wärme (Arsensäure) entsteht zwischen beiden Flüssigkeitsschichten keine Färbung und kein gelber Ring. Empfindlichkeit: 0,000005 g As in 1 g HCl, also $\frac{1}{20}$ mg in der Probe.

Nach D.A.B. VI. 1 ccm HCl + 3 ccm SnCl₂ (5 Tle krystallisiertes SnCl₂ + 1 Tl. HCl) werden zu einem Brei angerührt, worauf letzterer vollständig mit trockenem HCl-Gas gesättigt und filtriert wird. Es darf im Laufe einer Stunde keine Färbung eintreten.

Prüfung. Mit AgNO₃ gibt HCl-Lösung einen in NH₃ leichtlöslichen Niederschlag von AgCl; mit MnO₂ erwärmt entwickelt sie Cl.

Erkannt werden in der wäßrigen Lösung Verunreinigungen von Schwermetallen durch H₂S, Fe durch K₄FeCy₆, SO₃ durch Bariumsalze, SO₂ durch Jodlösung und Bariumsalz gemäß Gleichung H₂SO₃ + H₂O + 2 J = H₂SO₄ + 2 HJ.

Gehaltsprüfung. 5 g HCl werden mit 50 ccm Wasser verdünnt und mit N.-Natronlauge und Methylorange titriert.

1 ccm N.-Lauge = 0,03646 (log 0,56182 — 2) g HCl. [Nach BERL-LUNGE⁽²⁾, Bd. II, Teil I, S. 703; MERCK⁽¹⁹⁾, S. 300—303.]

18. Natriumchlorid (NaCl). (Kochsalz, Siedesalz oder Steinsalz.)

Im Handelssalz sind als fremde Bestandteile möglich H₂O, CaSO₄, MgCl₂, CaCl₂, Na₂SO₄, KCl, MgSO₄, K₂SO₄, MgCO₃, Ton und gasförmiger Kohlenwasserstoff (Knistersalz); mehr als 0,2% MgCl₂, machen das Salz hygroskopisch. Es soll mindestens 97% NaCl enthalten. Das für die Wiederbelebung von Basenaustauschern abgabefrei verwendbare Salz ist nach den behördlichen Vorschriften mit Krystallponceau 6 R vergällt [1,0 g auf 100 kg⁽¹⁷⁾].

Prüfung auf Sulfat. 10 g werden in lauwarmem Wasser unter Zusatz von Salzsäure gelöst. Bei stark tonhaltigem Salz muß man die Behandlung mit verdünnter Salzsäure längere Zeit fortsetzen, um sicher allen Gips zu lösen. Die Flüssigkeit muß dabei mindestens 10% an HCl enthalten.

Nach dem Auflösen wird die Flüssigkeit in einem $\frac{1}{2}$ -Liter-Kolben abgekühlt, zur Marke verdünnt und durch ein trockenes Faltenfilter geklärt. 250 ccm dieser Lösung bringt man zum Kochen, fällt mit heißer Chlorbariumlösung und bestimmt in üblicher Weise das Gewicht des BaSO₄.

$$\begin{aligned} \text{Na}_2\text{SO}_4 &= 0,6086 (\log 0,78430 - 1) \cdot \text{BaSO}_4, \\ \text{SO}_3 &= 0,3430 (\log 0,53528 - 1) \cdot \text{BaSO}_4. \end{aligned}$$

Gehaltsprüfung. 10 g der feingepulverten Durchschnittsprobe werden in lauwarmem Wasser gelöst und in einem 500-ccm-Kolben nach dem Abkühlen bis zur Marke verdünnt. 10 ccm = 0,2 g Salz werden nach Zusatz von etwa 100 ccm Wasser und mindestens 1 ccm einer 10%igen Kaliumchromatlösung mit $\frac{1}{10}$ N.-Silberlösung titriert. Vom Ergebnis zieht man 0,2 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Silberlösung ab.

1 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Silberlösung zeigt 0,005846 (log 0,76683 — 3) g NaCl an.

Wenn man 5,846 g Salz zu 500 ccm löst und 25 ccm dieser Lösung titriert, so zeigt die verdoppelte Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter die Prozentgehalte NaCl an. [Nach BERL-LUNGE⁽²⁾, Bd. II, Teil 1, S. 686—689; MERCK⁽¹⁹⁾, S. 233—235.]

19. Magnesiumchlorid.

Das Salz bildet weiße Krystalle, die an feuchter Luft infolge der hygroskopischen Eigenschaften des Salzes schon nach sehr kurzer Zeit zerfließen.

Die Lauge des Handels mißt meist 30°Bé = rd. 70% $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ = rd. 33% MgCl_2 ; Spez. Gewicht = 1,263. Angaben über den Prozentgehalt und die Spez. Gewichte im Chemiker-Kalender⁽¹⁸⁾, S. 262.

Prüfung. 10 ccm der handelsüblichen Lauge werden in einem 500-ccm-Meßkolben mit destilliertem Wasser verdünnt und aufgefüllt. Chloridbestimmung nach VOLHARD in 50 ccm. Außerdem ist SO_3 - und Alkalibestimmung zweckmäßig. [Nach BERL-LUNGE⁽²⁾, Bd. III, S. 329; MERCK⁽¹⁹⁾, S. 205, 206.]

20. Bariumchlorid ($\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$).

Enthält 83,5% wasserfreies Salz und höchstens 0,1% Al + Ca + Sr + Mg + Zn (als Elemente gerechnet). Löslich in 2,5 Thn. Wasser von 20°C und in 1,5 Thn. Wasser von 100°C ; fast unlöslich in Weingeist.

Gehaltsprüfung. Falls qualitative Prüfungen das Fehlen von merklichen Verunreinigungen ergeben haben, genügt die Ermittlung des Cl-Gehaltes in der wäßrigen Lösung: 1 ccm $\frac{1}{10} \text{N.} \cdot \text{AgNO}_3 = 0,00767$ (log 0,88468 — 3) g BaO = 0,01041 (log 0,31863 — 2) g $\text{CaCl}_2 = 0,0122$ (log 0,38794 — 2) g $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Qualitative Prüfung auf Reinheit nach D.A.B.

(Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe.)

Die wäßrige Lösung 1:20 darf Lackmuspapier nicht röten (freie HCl) und nach Zusatz von 3 Tropfen verdünnter Essigsäure durch 3 Tropfen Na_2S -Lösung nicht verändert werden (Schwermetall). Die mit einigen Tropfen HCl angesäuerte Lösung darf mit 0,5 ccm K_4FeCy_6 -Lösung nicht sofort gebläut werden.

Wird 1 g der Probe in 20 ccm Wasser gelöst, die Lösung in der Siedehitze mit 4 ccm heißer verdünnter Schwefelsäure zersetzt und nach dem Erkalten filtriert, so darf das klare Filtrat nach dem Verdunsten und schwachen Glühen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen (Alkalisalz). Der Gehalt wäßriger Lösungen kann durch Ermittlung des Spez. Gewichtes gemäß nachstehender Tabelle 15 abgelesen werden.

Tabelle 15. Bariumchlorid bei $21,5^\circ \text{C}$.

Spez. Gewicht	$\text{BaCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ %	BaCl_2 %	Spez. Gewicht	$\text{BaCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ %	BaCl_2 %
1,0073	1	0,852	1,1302	16	13,64
1,0147	2	1,705	1,1394	17	14,49
1,0222	3	2,557	1,1488	18	15,34
1,0298	4	3,410	1,1584	19	16,20
1,0374	5	4,262	1,1683	20	17,05
1,0452	6	5,115	1,1783	21	17,90
1,0530	7	5,967	1,1884	22	18,75
1,0610	8	6,820	1,1986	23	19,61
1,0692	9	7,672	1,2090	24	20,46
1,0776	10	8,525	1,2197	25	21,31
1,0861	11	9,377	1,2304	26	22,16
1,0947	12	10,23	1,2413	27	23,02
1,1034	13	11,08	1,2423	28	23,87
1,1122	14	11,93	1,2636	29	24,72
1,1211	15	12,79	1,2750	30	25,57

Über die Umrechnung des Spez. Gewichtes in ° Bé oder umgekehrt vgl. man S. 366. [Nach BERL-LUNGE⁽²⁾, Bd. III, S. 575; MERCK⁽¹⁹⁾, S. 40, 41.]

21. Aluminiumchlorid.

kommt vor als AlCl_3 und $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

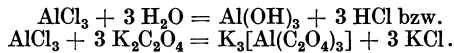
10 mg/Liter des wasserfreien Salzes entsprechen 3,8 mg/Liter Al_2O_3 , rd. 5 mg/Liter gebundener CO_2 , 10 mg/Liter Bicarbonat- CO_2 , 19 mg/Liter NaHCO_3 , 8 mg/Liter Cl, 9 mg/Liter NaOH, 12 mg/Liter Na_2CO_3 und $2/3^\circ$ [0,67°] Härte.

16 mg/Liter $\text{AlCl}_3 = 1^\circ$ Härte.

Das $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ enthält theoretisch 55,23% AlCl_3 und 44,77% H_2O .

Für die Reinheits- und Gehaltsprüfungen gelten die folgenden Ausführungen über Aluminiumsulfat (Ziff. 27, S. 407) mit den entsprechenden Abänderungen wegen des Vorhandenseins von Cl und des Fehlens von Sulfat. Chloridnachweis durch Ausfällung des in HNO_3 unlöslichen, in NH_3 löslichen AgCl .

Gehaltsprüfung. Entsprechend den Gleichungen



[Nach BERL-LUNGE⁽²⁾: Bd. III, S. 22—31; Bd. V, S. 167.]

22. Eisenchlorid.

Das früher übliche kristalline gelbe Eisenchlorid ($\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) mit 60,0% FeCl_3 und 40,0% H_2O ist in der Wasserreinigungspraxis fast ganz durch das trockene 98%ige FeCl_3 der I.G. Farbenindustrie A.-G. Bitterfeld verdrängt worden.

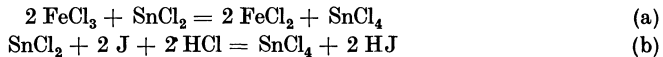
Die wäßrigen Lösungen reagieren stark sauer.

10 mg/Liter des letzteren entsprechen rd. 4 mg/Liter gebundener Kohlensäure, 8 mg/Liter Bicarbonatkohlensäure, 15 mg/Liter NaHCO_3 , 7 mg/Liter Cl, 7,4 mg/Liter NaOH, 9,8 mg/Liter Na_2CO_3 und $0,5^\circ$ Härte.

Gehaltsprüfung. Das Salz soll sich klar in Wasser lösen, K_3FeCy_6 darf keine Blaufärbung (FeCl_2) ergeben. Das Filtrat von der Ammoniakfällung darf nicht blau gefärbt werden (Cu) und, mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ versetzt, keinen Niederschlag (Cu, Zn, Mn) ergeben.

Freie Salzsäure erkennt man an dem Salmiaknebel, der sich bei der Annäherung eines mit Ammoniak benetzten Glasstabes an die schwach erwärmte konzentrierte Lösung bildet. Freies Cl bzw. N_2O_3 in der Lösung verursacht Blaufärbung von angefeuchtetem Jodzinkstärkepapier, wenn man es dicht über die erwärmte Lösung hält.

Gehaltsprüfung. Der Fe-Gehalt wird durch Titration mit SnCl_2 -Lösung nach den Gleichungen



bestimmt.

Wenn das Salz FeCl_2 enthält, oxydiert man dieses in einer zweiten Probe durch KClO_3 , kocht alles Cl fort und titriert nochmals. Der Unterschied entspricht dem als FeCl_2 vorhandenen Fe.

Ein anderes Verfahren (MERCK). Man löst 1 g in 100 cem Wasser, fügt 2 g KJ und 5 cem HCl (1,125) hinzu, läßt die Mischung in verschlossener Flasche etwa 2 Stunden stehen und titriert sodann das freie Jod mit $1/10$ N.-Thio-sulfat. 1 cem $1/10$ -N.- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0,016221$ ($\log 0,21008 - 2$) g FeCl_3 oder $0,02703$ ($\log 0,43185 - 2$) g $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

Der Gehalt wäßriger Lösungen kann auch durch Ermittlung des Spez. Gewichtes gemäß nachstehender Tabelle 16 abgelesen werden:

Tabelle 16.

Spez. Gewicht (17,5° C)	FeCl ₃ %	Spez. Gewicht (17,5° C)	FeCl ₃ %	Spez. Gewicht (17,5° C)	FeCl ₃ %	Spez. Gewicht (17,5° C)	FeCl ₃ %
1,015	2	1,138	18	1,299	34	1,487	50
1,029	4	1,154	20	1,320	36	1,515	52
1,044	6	1,175	22	1,341	38	1,544	54
1,058	8	1,195	24	1,362	40	1,573	56
1,073	10	1,216	26	1,387	42	1,602	58
1,086	12	1,237	28	1,412	44	1,632	60
1,105	14	1,257	30	1,437	46		
1,122	16	1,278	32	1,462	48		

Über die Umrechnung des Spez. Gewichtes in ° Bé oder umgekehrt vgl. man S. 366. Nach BERL-LUNGE⁽²⁾, Bd. II, Teil 2, S. 1306, 1432, 1433; MERCK⁽¹⁹⁾, S. 101, 102].

D. Sulfat.

23. Schwefelsäure.

Handelsüblich sind folgende Sorten:

Tabelle 17.

Bezeichnung	° Bé	Spez. Gewicht kg/Liter	SO ₃ %	H ₂ SO ₄ %	SO ₃ g/Liter	H ₂ SO ₄ g/Liter
Kammersäure	50	1,530	51,04	62,53	781	957
„	51	1,547	52,23	63,99	808	990
„	52	1,563	53,46	65,49	836	1024
„	53	1,580	54,65	66,95	864	1058
Gloversäure	60	1,712	63,85	78,22	1093	1339
Gewöhnliche Säure	66	über 1,84	76—77,6	93—95	—	—
Konzentrierte Säure . . .	über 66	über 1,84	78,4—80	96—98	—	—
Technisches Monohydrat .	über 66	über 1,84	81,2	99,5	—	—

Rauchende Schwefelsäuren (Oleum, Anhydrid) sind Auflösungen von Schwefeltrioxyd (Schwefelsäureanhydrid, SO₃) in Schwefelsäure (H₂SO₄).

Eine weitere Zusammenstellung über den Zusammenhang zwischen Dichte, Prozentgehalt und Gehalt an Mol/Liter bei THIEL-STROHECKER-PATSCH⁽¹⁰⁾, S. 157.

Aus dem gleichen Grunde, wie bei Salzsäure (Ziffer 17), muß auch die Schwefelsäure praktisch arsenfrei sein (Prüfung nach GUTZERT, vgl. bei Kalkstein, Ziffer 12).

Die rohe Schwefelsäure enthält als wesentlichste Verunreinigungen Bleisulfat, Arsenverbindungen, unter Umständen NO und SO₂ bzw. Selen.

Prüfung auf Blei. 10 ccm Schwefelsäure (Spez. Gewicht 1,84) sollen nach vorsichtigem Verdünnen mit 5 ccm Alkohol (etwa 85 Gewichtsprozent) nicht getrübt werden; nach zweistündigem Stehen soll eine Abscheidung von Bleisulfat nicht erfolgt sein.

Prüfung auf Selen. Man löst 0,01 g Codein-Phosphat in 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure; es darf innerhalb 3 Minuten keine Grünfärbung auftreten.

Prüfung auf NO-Verbindungen oder SO₂. 15 ccm konzentrierter Schwefelsäure werden mit 60 ccm Wasser verdünnt und durch 1 Tropfen $\frac{1}{10}$ N.-KMnO₄-Lösung rosa gefärbt. Diese Färbung soll innerhalb 3 Minuten nicht verschwinden.

Gehaltsbestimmung. 5 g Schwefelsäure werden mit Wasser auf 50 ccm verdünnt, 10 ccm dieser Flüssigkeit werden unter Anwendung von Methylorange mit N.-Natronlauge titriert. 1 ccm N.-Natronlauge = 0,04904 (log 0,69055 — 2) g Schwefelsäure. [Nach MERCK⁽¹⁹⁾, S. 304—307; BERL-LUNGE⁽²⁾, Bd. II, Teil I, S. 629, 636, 651.]

24. Natriumsulfat.

Wird im Dampfkesselbetrieb in seltenen Fällen als unmittelbarer Zusatz zu einem sehr sulfatarmen Kesselspeisewasser zwecks Einstellung des sog. Soda-Sulfatverhältnisses zur Verhütung der Laugenbrüchigkeit zugegeben [SPLITTGERBER⁽¹¹⁾, S. 680].

Für die Betriebskontrolle genügen neben dem qualitativen Nachweis von Sulfat die Ermittlung der etwa vorhandenen freien Säure und des Chloridgehaltes.

a) Freie Säure. 20 g Sulfat werden in destilliertem Wasser gelöst und auf 250 ccm aufgefüllt. 50 ccm der filtrierten Lösung titriert man in Gegenwart von Methylorange und n-NaOH bis zum Farbumschlag. Jedes Kubikzentimeter der Lauge entspricht 1 % SO₃, da 1 ccm n-NaOH = 0,04 (log 0,60206 — 2) g SO₃ anzeigt.

b) Chlorid. Zu 50 ccm der oben unter a) erwähnten Lösung gibt man die nach a) verbrauchte Menge n-NaOH zwecks genauer Abstumpfung, sodann mindestens 1 ccm 10%iger K₂CrO₄-Lösung und titriert mit $\frac{1}{10}$ N.-Silberlösung. Jedes Kubikzentimeter der Lösung (nach Abzug von 0,2 ccm insgesamt) entspricht 0,0058 (log 0,76681 — 3) g NaCl bzw. 0,0035 (log 0,54970 — 3) g Cl oder bei 4 g Einwaage 0,146 (log 0,16435 — 1) % NaCl oder 0,0886 (log 0,94724 — 2) % Cl.

c) Na₂SO₄. Soll der Sulfatgehalt mengenmäßig genau ermittelt werden, so werden 10 ccm der eben erwähnten Lösung = 0,8 g SO₃ mit Salzsäure angesäuert, gekocht und mit heißer Chlorbariumlösung in üblicher Weise gefällt. Jedes Gewichtsteil ausgeschiedenes filtrierte und geglühtes BaSO₄ entspricht 0,6086 (log 0,78431 — 1) Gewichtsteilen Na₂SO₄. [Nach BERL-LUNGE⁽²⁾, Bd. II, Teil I, S. 692, 693, 714; MERCK⁽¹⁹⁾, S. 256.]

25. Magnesiumsulfat

dient in der Wasseraufbereitung verhältnismäßig selten an Stelle von Eisen- bzw. Aluminiumsalzen zur heißen Ausflockung organischer gelöster Stoffe.

Magnesiumsulfat kristallisiert als MgSO₄ · 7 H₂O in kleinen farblosen, an der Luft kaum verwitternden prismatischen Krystallen, löslich in 1 Tl. kaltem und 0,3 Tln siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol. Die wäßrige Lösung reagiert gegen Lackmuspapier neutral. [Nach MERCK⁽¹⁹⁾, S. 209, 210.]

26. Ammoniumsulfat.

Es wird neuerdings im Hochdruckdampfkesselbetrieb benutzt, um im Kesselwasser die durch alkalische Behandlung des Wassers infolge des Eindickens im Kessel unter Umständen zu hoch steigende Natronzahl (S. 359) bzw. Alkalitätszahl (S. 359) zu vermindern gemäß der Gleichung (NH₄)₂SO₄ + 2 NaOH = Na₂SO₄ + 2 NH₄OH; das Ammoniak entweicht mit dem Dampf.

Ammoniumsulfat bildet farblose Krystalle, welche in 2 Tln kaltem oder 1 Tl. siedendem Wasser löslich, in Alkohol fast unlöslich sind.

Prüfung auf flüchtige Verunreinigungen. 3 g Ammoniumsulfat sollen nach dem Glühen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen. [Nach MERCK⁽¹⁹⁾, S. 31, 32.]

27. Aluminiumsulfat.

Chemisch rein $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$. Das Rohsulfat des Handels enthält 8—12% Al_2O_3 , 6—25% Wasserunlösliches, 0,3—1,5% Fe_2O_3 und erhebliche Mengen an freier Schwefelsäure.

Die gewöhnliche Handelsware enthält 13—15% Al_2O_3 entsprechend rd. 50% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, geringe Mengen Na_2O , 0,1—0,5% Wasserunlösliches, 0,003 bis 0,01% Fe_2O_3 , höchstens Spuren Säure.

Die hochprozentige Handelsware enthält 17—18% Al_2O_3 , entsprechend rd. 60% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 0,1—0,3% Wasserunlösliches und 0,002—0,005% Fe_2O_3 .

10 mg/Liter des gewöhnlichen Handelssulfates entsprechen 1,5 mg/Liter Al_2O_3 , 2 mg/Liter gebundener Kohlensäure, 4 mg/Liter Bicarbonatkohlensäure, 7,6 mg/Liter NaHCO_3 , 0,25° Härte, 2,5 mg/Liter CaO , 3,6 mg/Liter SO_3 , 4,8 mg/Liter Na_2CO_3 , 3,6 mg/Liter NaOH .

Qualitative Prüfung. 5 ccm einer 10%igen wäßrigen Lösung geben auf Zusatz von 1 ccm einer 10%igen BaCl_2 -Lösung einen weißen, in 25%iger HCl unlöslichen Niederschlag. Bei Zusatz von 2 ccm 15%iger NaOH -Lösung zu 5 ccm der 10%igen wäßrigen Lösung soll ein flockiger, weißer Niederschlag entstehen, der sich auf Zusatz von weiteren 3 ccm NaOH löst und auf Zusatz von NH_4Cl sich wieder ausscheidet.

Schnellprüfung auf freie Säure. Tropäolin 00 (1 Tl. in 1000 Tln 50%igen Alkohols) wird bei Gegenwart von freier Säure durch eine Aluminiumsulfatlösung violettrot bis violett gefärbt; säurefreies Aluminiumsulfat färbt sich gelb bis zwiebelrot (vgl. Ziffer 13, S. 400).

Schnellbestimmung (annähernd genau) der freien Säure. 2—5 g Aluminiumsalz werden mit neutralisiertem absolutem Alkohol ausgezogen und mit Lauge und Phenolphthaleïn oder mit Rosolsäure als Indicator titriert. 1 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Säure = 1,699 (log 0,23019) g Al_2O_3 .

Genau Bestimmung der freien Säure. Das Gesamtsulfat wird durch Fällen der salzsauren Lösung mit Bariumchlorid und Umrechnen auf die gefundenen Kationen verteilt, der Rest SO_3 -Gehalt wird auf freie Schwefelsäure umgerechnet.

Gehaltsprüfung (maßanalytisch nach FEIGL-KRAUSS). Die hydrolytische Spaltung gemäß der Gleichung $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 6 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{Al}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}_2\text{OSO}_4$ setzt Säure in Freiheit, die aus einem Jodid-Jodatgemisch eine dem Al äquivalente Menge an Jod entstehen läßt, das wiederum mit Thiosulfat titriert werden muß.

Da es sich bei der Untersuchung von Aluminiumsalzlösungen in der Regel um Lösungen handelt, die noch freie Säure enthalten, so entspricht in diesem Falle das Jod der vorhandenen freien Säure + der an Al gebundenen Säure, also dem Gesamtsäuregrad. Gibt man der sauren Lösung 3—4 g Kaliumoxalat hinzu, so bildet sich ein ziemlich beständiges Komplexsalz gemäß der Gleichung $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 6 \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 2 \text{K}_3[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] + 3 \text{K}_2\text{SO}_4$. Dieser Komplex ist nicht mehr hydrolytisch gespalten. Nach Zugabe des Jodid-Jodatgemisches findet man in diesem Falle nur noch die freie Säure (Restacidität), der Unterschied der Gesamt- und der Restacidität ergibt die dem Aluminium äquivalente Jodmenge.

Da die hydrolytische Spaltung der Aluminiumsalze und dadurch das Freiwerden von Jod in der Kälte zu langsam verläuft, kann man zur Beschleunigung etwa 5—10 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmen; ein Verlust von Jod wird dabei vermieden, wenn man vor dem Erwärmen einen gemessenen Überschuß an $\frac{1}{10}$ N.-Thiosulfatlösung zusetzt und dann mit $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung zurücktitriert. Auf diese Weise läßt sich ganz schnell die freie Säure im Aluminiumsalz ermitteln.

Prüfung auf Arsen. Die meisten Handelssorten enthalten Arsen. Für die Prüfung kann man sich des unter Ziffer 12 angegebenen Verfahrens bedienen.

Den Zusammenhang zwischen Spez. Gewicht, ° Bé und Aluminiumgehalt erkennt man aus nachstehender Tabelle 18.

Tabelle 18.

Spez. Gewicht 15°	° Bé 15°	100 Liter Lösung enthalten kg				
		Al ₂ O ₃	SO ₃	Handelsware mit		
				13%	14%	15%
Al ₂ O ₃						
1,005	0,7	0,14	0,33	1,1	1	0,9
1,010	1,4	0,28	0,65	2,2	2	1,9
1,016	2,1	0,42	0,98	3,3	3	2,8
1,021	2,8	0,56	1,31	4,3	4	3,7
1,026	3,5	0,70	1,63	5,4	5	4,7
1,031	4,2	0,84	1,96	6,5	6	5,6
1,036	4,8	0,98	2,28	7,5	7	6,5
1,040	5,4	1,12	2,61	8,6	8	7,5
1,045	6,1	1,26	2,94	9,7	9	8,4
1,050	6,7	1,40	3,26	10,8	10	9,3
1,055	7,3	1,54	3,59	11,8	11	10,3
1,059	7,9	1,68	3,91	12,9	12	11,2
1,064	8,5	1,82	4,24	14,0	13	12,1
1,068	9,1	1,96	4,57	15,1	14	13,1
1,073	9,7	2,10	4,89	16,2	15	14,0
1,078	10,3	2,24	5,22	17,2	16	14,9
1,082	10,9	2,38	5,55	18,3	17	15,9
1,087	11,4	2,52	5,87	19,4	18	16,8
1,092	12,0	2,66	6,20	20,5	19	17,7
1,096	12,6	2,80	6,52	21,5	20	18,7
löslich bis						
1,141	17,9	4,20	9,79	32,3	30	28,0
1,185	22,5	5,60	13,05	43,1	40	37,3
1,228	26,7	7,00	16,31	53,9	50	46,7
1,269	30,5	8,40	19,57	64,6	60	56,0
1,309	34,0	9,80	22,84	75,4	70	65,3
1,339	36,5	10,92	25,45	84,0	78	72,8

[Nach BERL-LUNGE⁽²⁾, Bd. III, S. 22—31; Bd. V, S. 167.]

28. Eisensulfat.

a) Ferrosulfat (FeSO₄ · 7 H₂O). Als Verunreinigungen kommen vor Fe₂O₃, Cu, Zn, Mn (sehr häufig) und Al₂O₃.

Gehaltsprüfung. Titration der verdünnten mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung in üblicher Weise mit KMnO₄. 1 ccm ¹/₁₀ N.-KMnO₄ = 0,0278 (log 0,44406 — 2) g FeSO₄.

Der Gehalt wäßriger Lösungen kann durch Ermittlung des Spez. Gewichtes gemäß nachstehender Tabelle 19 abgelesen werden:

Tabelle 19.

Spez. Gewicht	FeSO ₄ · 7 H ₂ O %	Spez. Gewicht	FeSO ₄ · 7 H ₂ O %
1,005	1	1,082	15
1,011	2	1,112	20
1,016	3	1,143	25
1,021	4	1,174	30
1,027	5	1,206	35
1,054	10	1,239	40

Über die Umrechnung des Spez. Gewichtes in ° Bé oder umgekehrt vgl. man S. 366. [Nach MERCK⁽¹⁹⁾: S. 110, 111.]

b) Ferrisulfat (Fe₂(SO₄)₃ · aqu.). Im Handel meist als Lösung von 45 bis 50° Bé; häufig durch freie Schwefelsäure und etwas Salpetersäure verunreinigt.

Gehaltsprüfung. Etwa 1 g der Lösung (im Wägegläschen abwägen!) wird in verdünnter Schwefelsäure durch Zink reduziert und nach dem Abkühlen mit KMnO₄ titriert.

1 ccm ¹/₁₀ N.-KMnO₄ = 0,0400 (log 0,60206 — 2) g Fe₂(SO₄)₃. [Nach BERL-LUNGE⁽²⁾, Bd. II, Teil 2, S. 1430, 1431.]

29. Kupfersulfat

wird in der Wasserwerkspraxis zum Abtöten der Algen im Wasser verwendet. Die handelsübliche Ware enthält 25,4% Cu, während die theoretische Zusammensetzung nachstehend angegeben wird:

Tabelle 20.

	CuSO ₄ · 5 H ₂ O	CuSO ₄
Cu	25,92	39,81
CuO	31,86	49,83
SO ₃	32,06	50,17
H ₂ O	36,08	0
	100,00	100,00

Eine wäßrige Lösung reagiert sauer gegen Lackmus und gibt mit Ammoniakflüssigkeit im Überschuß eine tiefblaue, klare oder fast klare Flüssigkeit. Etwaige Trübungen stammen von Eisen- oder Aluminiumverbindungen.

Prüfung. Die nur selten vorzunehmende Prüfung auf Salze der Alkalimetalle oder auf Eisen wird bei MERCK⁽¹⁹⁾ (S. 200) beschrieben.

Nachstehende Tabelle 21 bringt eine Übersicht über die Spez. Gewichte und den Prozentgehalt an CuSO₄ · 5 H₂O:

Tabelle 21.

CuSO ₄ · 5 H ₂ O	Spez. Gewicht	CuSO ₄ · 5 H ₂ O	Spez. Gewicht	CuSO ₄ · 5 H ₂ O	Spez. Gewicht
1	1,0063	11	1,0716	21	1,1427
2	1,0126	12	1,0785	22	1,1501
3	1,0190	13	1,0854	23	1,1585
4	1,0254	14	1,0923	24	1,1699
5	1,0319	15	1,0993	25	1,1738
6	1,0384	16	1,1063	26	1,1817
7	1,0450	17	1,1135	27	1,1898
8	1,0516	18	1,1208	28	1,1980
9	1,0582	19	1,1281	29	1,2063
10	1,0649	20	1,1354	30	1,1246

[Nach BERL-LUNGE⁽²⁾, Bd. II, Teil 2, S. 1285; SIERP⁽⁷⁾, S. 73.]

E. Sulfite.

30. Lösungen von reiner Schwefliger Säure (SO₂).

In Großkraftwerken mit Höchstdruckkesseln wird verschiedentlich zur chemischen Nachentgasung und gleichzeitigen Verminderung der alkalischen Reaktion des Kesselwassers SO₂ unmittelbar verwendet.

Gehaltsprüfung. Man wägt 10 g SO₂-Lösung in ein Meßkölbchen von 100 ccm Inhalt und füllt mit ausgekochtem Wasser auf. Von dieser Flüssigkeit

läßt man aus einer Bürette unter beständigem Umschütteln in 30 ccm Jodlösung einfließen, bis Entfärbung der durch Stärkelösung erzeugten Blaufärbung eintritt. 1 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung = 0,0032 (log 0,50556 — 3) g SO₂.

Bei der Titration der wäßrigen Lösung mit NaOH in Gegenwart von Methylorange als Indicator erfolgt der Umschlag bei Bildung des NaHSO₃, folglich

$$1 \text{ ccm N.-Natronlauge} = 0,064 \text{ (log 0,80618 — 2) g SO}_2.$$

Bei der Titration in Gegenwart von Phenolphthalein tritt die Rotfärbung erst nach vollständiger Umsetzung zu Na₂SO₃ ein, folglich

$$1 \text{ ccm N.-Natronlauge} = 0,032 \text{ (log 0,50515 — 2) g SO}_2.$$

Die Konzentration wäßriger SO₂-Lösungen ermittelt man durch Spindeln mit Aräometer und Ablesen des Gehaltes aus nachstehender Tabelle 22.

Tabelle 22.

Spez. Gewicht	SO ₂ %	Spez. Gewicht	SO ₂ %
1,0041 b. 15,5 ⁰	0,99	1,0389 b. 15,5 ⁰	8,08
1,0092	2,05	1,0428	8,68
1,0138	2,87	1,0482	9,80
1,0194	4,04	1,0530	10,75
1,0242	4,99	1,0591 b. 12,5 ⁰	11,65
1,0287	5,89	1,0665 b. 11 ⁰	13,09
1,0340	7,01		

Zur Umrechnung des Spez. Gewichtes in ⁰ Bé vgl. man S. 366. [Nach BERL-LUNGE ⁽²⁾, Bd. I, S. 310; Bd. II, Teil I, S. 539; MERCK ⁽¹⁹⁾, S. 312, 313.]

31. Natriumsulfit.

Krystallwasserhaltig Na₂SO₃ · 7 H₂O mit 23—24% SO₂ (anstatt theoretisch 25,41%), wasserfrei Na₂SO₃ mit 46—48% SO₂ (anstatt theoretisch 50,82%).

In den Vereinigten Staaten von Amerika unterscheidet man nach dem Gehalt an Na₂SO₃ ⁽¹⁵⁾.

a) handelsübliches wasserfreies Natriumsulfit, das im allgemeinen 95%, mindestens aber 90% Na₂SO₃ enthalten soll und mit ganz geringen Mengen von Natriumsulfat, Eisen und Ätznatron verunreinigt ist;

b) krystallisiertes Natriumsulfit mit höchstens 50% Na₂SO₃, das schon bei geringer Anwärmung in seinem Krystallwasser schmilzt.

Das unter a) erwähnte Salz wird in Amerika als „Santosite“ bezeichnet. Na₂SO₃ reagiert gegen Phenolphthalein neutral.

Gehaltsprüfung. Zweckmäßig in Anlehnung an das Verfahren zur Ermittlung des Sulfitüberschusses im Kesselwasser (s. S. 368). Man wägt in ein kleines Wäagegläschen 0,2 g Natriumsulfit und wirft das gefüllte Gläschen in eine Mischung von 50 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung und 50 ccm H₂O, die sich in einem mit Glasstopfen verschließbaren Glaskolben befindet. Nach dem Ansäuern mit 5 ccm HCl (1,125) titriert man nach vollständiger Lösung der Substanz den Jodüberschuß mit $\frac{1}{10}$ N.-Na₂S₂O₃ zurück.

1 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Na₂S₂O₃ = 0,01261 (log 0,10065 — 2) g Na₂SO₃ · 7 H₂O = 0,0063 (log 0,79952 — 3) g Na₂SO₃ = 0,0032 (log 0,50556 — 3) g SO₂. [Nach MERCK ⁽¹⁹⁾, S. 258—260.]

32. Natriumbisulfit (NaHSO₃),

im Handel als Lauge mit 23—24% SO₂ und dem Spez. Gewicht 1,38 = 39⁰ Bé oder als zähflüssige Krystallmasse („Bisulfit fest“) mit 60—62% SO₂, soll

bei der chemischen Wasserentgasung möglichst nicht verwendet werden, da es an und für sich schon in wäßriger Lösung Eisen angreift, bei Gegenwart von Sauerstoff aber infolge Fortnahme dieses Sauerstoffes sich in Natriumbisulfat (NaHSO_4) umwandelt, dessen Säuregrad wesentlich stärker ist als derjenige von NaHSO_3 .

Erkennung von NaHSO_3 . Der Versuch, durch qualitative Prüfung mit Hilfe von Lackmus oder Methylorange den sauren Anteil von NaHSO_3 erkennen zu können, schlägt fehl, da die Lösung von NaHSO_3 gegen Methylorange alkalisch reagiert.

Ein einwandfreies Erkennungszeichen für dieses saure Salz, selbstverständlich neben der Prüfung auf Sulfit selbst ist (vgl. hierzu Ziffer 31): a) die bei 4,4—4,5 liegende pH -Zahl (s. S. 369) oder b) folgendes Verfahren: Gesamt- SO_2 wird nach Ansäuern mit reiner Essigsäure mit Jodlösung titriert, das als Bisulfit vorhandene SO_2 wird in einer anderen Probe mit NaOH und Phenolphthaleïn ermittelt ($\text{NaHSO}_3 + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$).

Zwecks Vermeidung von Oxydationen muß man die Lösung in die Jödlösung einfließen lassen.

1 ccm N.-Lauge = 0,032 ($\log 0,50556 - 2$) g SO_2 als „Bisulfitsäure“. [Nach BERL-LUNGE ⁽²⁾, Bd. I, S. 315; Bd. II, Teil 1, S. 539.]

33. Natriumhydrosulfit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$)

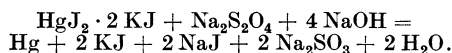
wird in Großkraftwerken bei der Restentgasung von Höchstdruckkesselspeisewasser mehrfach verwendet.

Qualitativer Nachweis. Natriumhydrosulfit schmilzt entwässert bei beginnender Rotglut und brennt mit blauer Flamme unter Entwicklung von SO_2 .

Die wäßrige Lösung (1:20) färbt sich nach Zusatz von 2 Tropfen Salzsäure rot, beim Stehenlassen geht die rote Farbe in gelbe über, allmählich tritt dann Schwefelabscheidung ein. FEHLINGSche Lösung wird durch Abscheiden eines gelben, bald dunkelrotbraun werdenden Niederschlages reduziert. AgCl , in Ammoniak gelöst, wird zu metallischem Ag reduziert.

Gehaltsprüfung. Das Verfahren beruht darauf, daß $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ aus einer alkalischen Quecksilber-Jodid-Jodkaliumlösung eine äquivalente Menge Hg abscheidet, die bestimmt wird.

Nach diesem Verfahren kann man auch gleichzeitig die Menge der im technischen Hydrosulfit stets vorhandenen SO_2 und das unter Umständen vorhandene Thiosulfat feststellen:



Ausführung. a) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. 50 ccm HgCl_2 (1:20) + 10 g KI (vollständige Lösung erforderlich!) + 20 ccm NaOH , Flüssigkeit in kreisende Bewegung bringen; aus einem Wägeröhrchen etwa 0,15 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (Differenzwägung!) hineinschütten, Glaswand nicht berühren, 2—3 Minuten in Bewegung halten, durch Asbest filtern, mit verdünnter Jod-Kaliumlösung und sodann mit Wasser auswaschen, Hg braucht nicht vollständig auf das Filter zu kommen. Hg in 30 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung auflösen ($\text{Hg} + \text{J}_2 = \text{HgJ}_2$), Jodüberschuß mit $\frac{1}{10}$ N.-Thiosulfat zurücktitrieren.

1 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung = 0,0087 ($\log 0,93982 - 3$) g wasserfreies $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ oder 0,0105 ($\log 0,02152 - 2$) g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Die Handelsware enthält 90—95% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

b) NaHSO_3 . Filtrat und Waschwasser vom Hg läßt man in ein Gemisch von 40 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung + 30 ccm 25%iger Salzsäure einfließen und titriert den Jodüberschuß mit $\frac{1}{10}$ N.-Natriumthiosulfat zurück.

Berechnung. a = ccm Jodlösung, die für Hg nötig war, b = ccm Jodlösung, die bei der Titration des Filtrates verbraucht worden sind, $b - a$ = ccm Jodlösung, die zur Oxydation der im Natriumhydrosulfit enthaltenen SO_2 notwendig ist. 1 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung = 0,0052 (log 0,71634 — 3) g NaHSO_3 .

Die Handelspräparate enthalten in der Regel weniger als 5% NaHSO_3 . [Nach BERL-LUNGE (2), Bd. III, S. 734.]

34. Einfacher Analysengang zum Nachweis der wichtigsten Schwefel-Sauerstoffverbindungen (16).

Quecksilberchlorid kann als „Gruppenreagens“ zum Nachweis der wichtigsten Schwefelsauerstoffverbindungen dienen:

Tabelle 23.

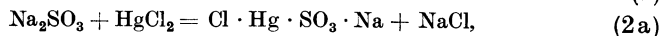
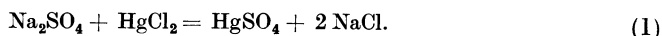
	Angewandte Lösung	Einwirkung von HgCl_2 in der Kälte	Reaktion der d. Lösung gegen Methylorange	Verhalten der Lösung beim Kochen	Reaktion nach dem Kochen
1	Sulfat	—	bleibt neutral	unverändert	neutral
2	Sulfit	—	bleibt alkalisch	Niederschlag	sauer
3	Bisulfit	—	wird sauer	„	„
4	Sulfid	Niederschlag	bleibt neutral	unverändert	neutral
5	Thiosulfat *	„	wird sauer	„	sauer
6	Polythionat **	„	„ „	„	„

* Scheidet beim Ansäuern mit verdünnter Säure Schwefel aus und entfärbt Jodlösung.

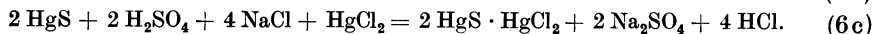
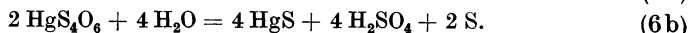
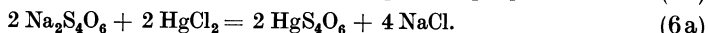
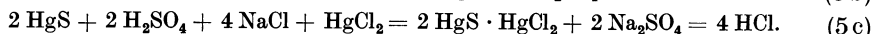
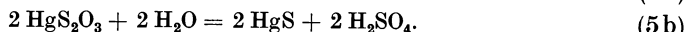
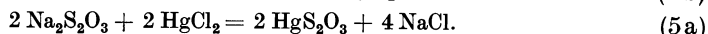
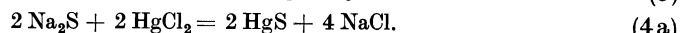
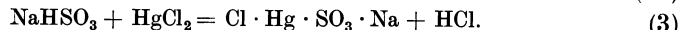
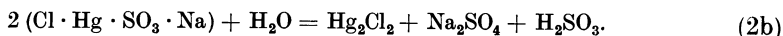
** Bleibt beim Ansäuern klar und entfärbt Jodlösung nicht.

Nebenbei sei bemerkt, daß Sulfit neben Polythionat nicht vorkommen kann, da das Sulfit stets dem Polythionat 1 Atom S entzieht und in Thiosulfat übergeht.

Die Umsetzungen sind unter Annahme des Natriumsalzes folgende:



dies gibt beim Kochen



F. Phosphate.

35. Phosphorsäure.

Handelsüblich sind folgende Sorten:

Tabelle 24.

° Bé	Spez. Gewicht kg/Liter	P ₂ O ₅ %	H ₃ PO ₄ %	P ₂ O ₅ g/Liter	H ₃ PO ₄ g/Liter
19	1,15	18,4	25,4	212	292
59	1,69	61,4	84,8	1038	1433

Die nur in seltenen Fällen notwendigen Prüfungen auf flüchtige Säure, Salpetersäure, Phosphorige Säure, Schwefelsäure, Metaphosphorsäure, Ammoniumsalz, Schwermetall und Erden, Salpetrige Säure, Schweflige Säure werden bei MERCUR⁽¹⁹⁾ (S. 281—283) beschrieben.

Prüfung auf Arsen. Wie bei Salzsäure (Ziffer 17, S. 402).

Gehaltsbestimmung. 1 g Phosphorsäure wird mit einer Lösung von 5 g Natriumchlorid in 30 ccm Wasser verdünnt und nach Zugabe von Phenolphthalein mit N.-Natronlauge titriert. Da die geringe Dissoziation des Na₂HPO₄ bei Anwendung von Phenolphthalein als Indicator den Umschlag nicht scharf erkennen läßt, kann man die Dissoziation durch Zufügen von NaCl und Titration in kalter Lösung zurückdrängen (vgl. Abschn. 36 über Natriumphosphat). 1 ccm N.-Lauge = 0,04902 (log 0,69037 — 2) g Phosphorsäure. Statt Phenolphthalein kann man auch Methylorange als Indicator verwenden. In diesem Falle entspricht jedoch 1 ccm N.-Lauge 0,09804 (log 0,99140 — 2) g H₃PO₄.

Bei der Titration mit Phenolphthalein werden doppelt soviel Kubikzentimeter verbraucht wie bei Anwendung von Methylorange. (Vgl. hierzu Ziffer 36. Unterscheidung der einzelnen Natriumphosphate.) Den Zusammenhang zwischen Dichte und Gehalt wäßriger Lösungen von H₃PO₄, bezogen auf Gewichtsprozent und Mol/Liter findet man bei THIEL-STROHECKER-PATZSCH⁽¹⁰⁾, S. 160. [Nach BERL-LUNGE⁽²⁾, Bd. III, S. 584—587.]

36. Unterscheidung der einzelnen Natriumphosphate.

a) Die Unterscheidung des 1-, 2- und 3basischen Natriumphosphates ist möglich:

I. durch Feststellen der Reaktion gegen Lackmus vor und nach Zusatz von 1. Chlorbarium oder 2. Silbernitrat.

Einbasisches Salz reagiert vor und nach Zusatz der Chemikalien sauer, zweibasisches Salz reagiert vor Zusatz alkalisch, nach Zusatz sauer, dreibasisches Salz reagiert vor Zusatz alkalisch, nach Zusatz neutral.

II. Durch Verbleiben oder Ausfallen von Phosphat nach Zusatz von Chlorbarium: Bei ursprünglich zweibasischem Phosphat läßt sich nach Ausführung obiger Reaktionen im letzten Filtrat Phosphorsäure nachweisen, bei Überschuß von Ammoniak in Form von Ammoniumphosphat. Bei ursprünglich dreiwertigem Phosphat ist nach Ausführen der Umsetzungen im letzten Filtrat keine Phosphorsäure mehr nachweisbar.

Im Kesselbetrieb wird fast ausschließlich das technisch reine Trinatriumphosphat verwendet, und zwar krystallisiert mit etwa 20% P₂O₅, calciniert (wasserfrei) mit etwa 40% P₂O₅, in beiden Fällen völlig wasserlöslich. (Vgl. Bd. VIII/1, S. 678, Fußnote 2).

b) Gehaltsprüfung. Einfache Ermittlung des Prozentgehaltes der verschiedenen Natriumphosphate des Handels: Bei der Wertbestimmung der

Phosphate ist zu berücksichtigen, daß Trinatriumphosphat gegen Phenolphthaleïn und Methylorange alkalisch, Dinatriumphosphat gegen Phenolphthaleïn neutral, gegen Methylorange alkalisch, Mononatriumphosphat gegen Phenolphthaleïn sauer und gegen Methylorange neutral reagiert. Der p -Wert entspricht einem Äquivalent, der m -Wert, oder auch, was im vorliegenden Falle dasselbe ist, der Wert von $2p$, zwei Äquivalenten.

Titriert man daher 100 ccm einer wäßrigen Lösung von Phosphaten mit Salzsäure unter Verwendung der beiden Indicatoren, so erhält man

I. bei Anwesenheit von Trinatriumphosphat:

$$\begin{aligned} \text{mg/Liter Na}_3\text{PO}_4 &: 54,68 \cdot 3p = 54,68 \cdot 1,5m = 82,02m = 54,68(p+m) = 164,04 \cdot p, \\ \text{mg/Liter PO}_4 &: 31,68 \cdot 3p = 31,68 \cdot 1,5m = 47,52m = 31,68(p+m) = 95,04 \cdot p, \\ \text{mg/Liter P}_2\text{O}_5 &: 23,68 \cdot 3p = 23,68 \cdot 1,5m = 35,52m = 23,68(p+m) = 71,04 \cdot p. \end{aligned}$$

II. bei Anwesenheit von Dinatriumphosphat:

$$\left. \begin{aligned} \text{mg/Liter Na}_2\text{HPO}_4 &: 71,02 \cdot 2m = 142,04 \cdot m \\ \text{mg/Liter PO}_4 &: 47,52 \cdot 2m = 95,04 \cdot m \\ \text{mg/Liter P}_2\text{O}_5 &: 35,52 \cdot 2m = 71,04 \cdot m \end{aligned} \right\} \text{ wobei } p = 0.$$

In der Praxis enthält das dreiwertige Trinatriumphosphat des Handels stets noch etwas überschüssiges Alkali, weshalb der p -Wert meist etwas höher ist als der Theorie entspricht, während das zweiwertige Dinatriumphosphat des Handels meist geringere Mengen von Trinatriumphosphat mit einschließt, worauf bei der weiteren Berechnung Rücksicht zu nehmen ist.

Beispiel. Von der Handelsware werden jeweils 1 g in 100 ccm destilliertem Wasser gelöst und mit $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure unter Verwendung der beiden Indicatoren p und m titriert.

Erhalten wurden für das

Tabelle 25.

Trinatriumphosphat		Dinatriumphosphat
p -Wert	31,2	0,4
m -Wert	60,9	27,4
daraus berechnet		
Na_3PO_4 . . .	$54,68 \cdot 1,5 \cdot m =$ $54,68 \cdot 1,5 \cdot 60,9 =$ $54,68 \cdot 91,35 = 49,95\%$	$164,04 \cdot p = 164,04 \cdot 0,4 = 0,65\%$
Na_2HPO_4 . .	—	$142,04 \cdot m_1 = 142,04 (m - 1,2) =$ $142,04 (27,4 - 1,2) = 142,04 \cdot 26,2 = 37,21\%$
NaOH . . .	$40,0 \left(31,2 - \frac{60,9}{2} \right)$ $40,00 \cdot 0,75 = 0,30\%$	—
PO_4	$31,68 \cdot 1,5m =$ $31,68 \cdot 91,35 = 28,94\%$	$95,04 \cdot m_1 = 95,04 (m - 1,2) =$ $95,04 \cdot 26,2 = 24,90\%$
P_2O_5	$23,68 \cdot 1,5m =$ $23,68 \cdot 91,35 = 21,63\%$	$71,04 \cdot m_1 = 71,04 (m - 1,2) =$ $71,04 \cdot 26,2 = 18,61\%$

während der stöchiometrischen Formel

	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$
folgende Prozentgehalte entsprechen			
Na_3PO_4	47,66	43,14	—
Na_2HPO_4	—	—	39,64
NaOH	—	—	—
PO_4	27,61	25,00	26,52
P_2O_5	20,64	18,68	19,83

[Nach BERL-LUNGE (2), Bd. II, Teil 1, S. 230.]

c) Genaue Ermittlung des Prozentgehaltes der verschiedenen Natrium-, Ortho-, Meta- und Pyrophosphate. Man löst 5,0 g des zu untersuchenden phosphathaltigen Salzes in möglichst wenig Wasser. Tritt nach Zufügen von einigen Tropfen Phenolphthalein keine blaßrosa Färbung auf, so sind Trinatriumphosphat und Soda nicht vorhanden. Man erhitzt auf 55°C und titriert mit N.-Natronlauge bis Umschlag in Blaßrosa, wobei man besonders gegen Ende der Reaktion die Temperatur sorgfältig auf 55° halten muß, da eine Temperaturabweichung die Genauigkeit der Titration sehr beeinflußt. Die Bestimmung des Endpunktes erfordert Übung, da der Farbumschlag nicht so scharf ist wie bei der Titration von starken Säuren mit starken Basen. Zweckmäßig fügt man zum besseren Erkennen des Endpunktes einige Krystalle NaCl hinzu. [Nach BERL-LUNGE⁽²⁾, Bd. I, S. 304; Bd. II, Teil I, S. 587.]

Die Anzahl Kubikzentimeter N.-Lauge = a wird bei dieser mit A bezeichneten Titration festgelegt. Die Flüssigkeit wird dann mit n-HCl und Methylorange bis zum blaßroten Endpunkt titriert. Die hierbei verbrauchten Kubikzentimeter n-Säure werden mit b bezeichnet, der Endpunkt mit B . Reagiert die Lösung gegen Phenolphthalein alkalisch (Na_3PO_4 , Na_2CO_3 , NaOH), so titriert man bei der Bestimmung von A bis zum Phenolphthaleinumschlag (a) und nach Zugabe von Methylorange weiter bis zum Punkt B . Um die Gegenwart anderer Salze zu ermitteln, fügt man die gleiche Anzahl Kubikzentimeter n-HCl zu, wie bei Titration B , sie sei B_1 genannt. Man läßt mindestens 15 Minuten lang sieden, wobei Metaphosphat in die Orthoform übergeführt und vorhandene Carbonate zersetzt werden. Nach dem Abkühlen auf 55°C titriert man mit N.-NaOH bis zum B -Punkt zurück, wobei B_2 Kubikzentimeter Alkalilauge gebraucht werden. Schließlich titriert man bei Gegenwart von Phenolphthalein auf den dritten Endpunkt C zurück (Verbrauch an Kubikzentimeter Lauge = c).

Beim Rücktitrieren nach dem Kochen sollte der B_2 -Verbrauch von Alkali, der erforderlich ist, um den Methylorangeumschlag bis zur blaßrosa Färbung zu erreichen, der gleiche sein wie der Verbrauch von B_1 an zugefügter Säure. Eine Abweichung würde Polyphosphate anzeigen.

Ein kleinerer Verlust von Salzsäure während des Kochens (daher am besten Rückflußkühler!) kann verursachen, daß B_2 etwas kleiner wird als B_1 .

Zweckmäßig ist es, den nach dem Zufügen von B_2 Kubikzentimeter N.-Lauge erhaltenen Endpunkt als übereinstimmend mit B zu betrachten, so daß B_1 und B_2 in der Rechnung nicht verwendet werden, sondern nur gewissermaßen Kontrollwerte darstellen.

Wenn der Wert C mit dem Wert A übereinstimmt, also wenn $c = b$ ist, sind Metaphosphate ebenso wie Bicarbonate in der Ausgangssubstanz nicht vorhanden. Wenn $c > b$, sind Metaphosphate anwesend, ist $c < b$, werden Carbonate angezeigt.

Berechnung. $a > b$, $a - b = \text{H}_3\text{PO}_4$, $2b - a = \text{NaH}_2\text{PO}_4$, $c - b = \text{NaPO}_3$, gewöhnlich nicht vorhanden.

$a > 2b$, $a - 2b =$ Anteil von Metaphosphorsäure oder von anderen fremden Säuren.

$a < b$, $a = \text{NaH}_2\text{PO}_4$, $b - a = \text{Na}_2\text{HPO}_4$, $c - b = \text{NaPO}_3$, gewöhnlich nicht vorhanden.

$a = b$, jede Titration entspricht dem vorhandenen NaH_2PO_4 .

$a = 2b$, nur H_3PO_4 .

Wenn bei Anwesenheit der Alkalisalze A mit C zusammenfällt, d. h. wenn weder Carbonate noch Metaphosphate anwesend sind und wenn dabei $a < b$, dann ist a ein Maß für Na_3PO_4 , $b - a$ für Na_2HPO_4 .

Wenn $c < b$, ist Carbonat vorhanden; ist dann weiter $a < b$, dann ist $a + c - b = \text{Na}_3\text{PO}_4$, $b - a = \text{Na}_2\text{HPO}_4$, $b - c = \text{Na}_2\text{CO}_3$.

Wenn keine Carbonate vorhanden sind und $a > b$, dann ist $b = \text{Na}_3\text{PO}_4$,
 $a - b = \text{NaOH}$.

Wenn bei Gegenwart von Carbonaten $a > b$, dann ist $b - c = \text{Na}_2\text{CO}_3$,
 $a - b = \text{NaOH}$, $c = \text{Na}_3\text{PO}_4$.

Rechnungsfaktoren:

H_3PO_4	1 ccm	N.-Säure	= 0,09804 g (log 0,99140 — 2),
NaH_2PO_4	1 ccm	„	= 0,12004 g (log 0,07932 — 1),
Na_2HPO_4	1 ccm	„	= 0,14203 g (log 0,15238 — 1),
Na_3PO_4	1 ccm	„	= 0,16402 g (log 0,21490 — 1),
NaPO_3	1 ccm	„	= 0,10202 g (log 0,00869 — 1),
Na_2CO_3	1 ccm	„	= 0,05299 g (log 0,72419 — 2),
Na_2O	1 ccm	„	= 0,03106 g (log 0,49136 — 2),
NaOH	1 ccm	„	= 0,0400 g (log 0,60206 — 2).

Für die krystallwasserhaltigen Stoffe entspricht 1 ccm N.-Säure:

$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	= 0,13806 g (log 0,14007 — 1),
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	= 0,15607 g (log 0,19332 — 1),
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	= 0,35821 g (log 0,55414 — 1),
$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	= 0,38021 g (log 0,58002 — 1),
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	= 0,14308 g (log 0,15558 — 1),
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	= 0,06200 g (log 0,79239 — 2).

[Nach BERL-LUNGE (2), Bd. III, S. 592—594.]

Wenn auf vorstehend beschriebene Weise Metaphosphat oder Pyrophosphat erkannt worden ist, so ist eine Bestätigung durch qualitative Reaktionen zweckmäßig.

Pyrophosphate unterscheiden sich von den Orthophosphaten dadurch, daß Lösungen ihrer Salze mit Silbernitrat einen reinweißen Niederschlag von $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ geben, während das Silbersalz der Orthophosphorsäure als eine in Salpetersäure und Ammoniak lösliche gelbe Fällung sich ausscheidet; mit Bariumchlorid geben die Pyrophosphate keinen Niederschlag.

Metaphosphate unterscheiden sich von den Orthophosphaten durch ihre Eigenschaft, Eiweiß zum Gerinnen zu bringen und mit BaCl_2 oder CaCl_2 weiße Niederschläge zu geben ⁽¹²⁾.

37. Metaphosphat (Calgon).

Die noch im Jahre 1938 bestehenden Unklarheiten über die etwaige Brauchbarkeit der Metaphosphate für die Wasseraufbereitung im Kesselbetrieb sind unterdessen beseitigt worden.

1. Calgon (Natriumhexametaphosphat) geht bei Temperaturen bis 50°C überhaupt nicht, bei 90°C in etwa 24 Stunden, bei 133°C in 3 Stunden, bei 138°C in einer Stunde in Orthophosphat über.

2. Bei Gegenwart einer dem Calgon entsprechenden Menge Natronlauge vollzieht sich die Umsetzung etwa erst in der doppelten Zeit.

3. Durch eine Menge von 230 mg Calgon je Grad Härte und Liter wird die Härte in komplexes, durch Seife nicht nachweisbares Natriumcalcium-(magnesium)hexametaphosphat übergeführt.

4. Dieses Salz wird bei Temperaturen bis 100°C überhaupt nicht, bei 133°C zu 55—60% in 2 Stunden, bei 158°C zu 72—82% in 2 Stunden, bei 183°C zu 88—93% in einer Stunde unter Ausscheidung der Härte in Orthophosphat verwandelt.

5. Frisch gefällte Härtebildner und in Rohren abgelagerter Kesselstein lösen sich bzw. lockern sich auf und erweichen, wenn sie unter Umrühren 12 Stunden mit 90°C heißer Calgonlösung behandelt werden. Dazu sind 500 mg Calgon je Härtegrad und Liter Wasser nötig.

6. Die Verwendung des Calgons zur Speisewasseraufbereitung bietet keine Vorteile. Eine Enthärtung des Wassers vor Eintritt in den Kessel ist besonders für Hochdruckanlagen unerlässlich. Die nach erfolgter Calgonaufbereitung im Kessel stattfindende Härteausscheidung kann zum Schäumen des Kesselinhaltes und zu Steinablagerungen auf den Siederohren führen. Vielleicht kann aber das Calgon dort wertvoll werden, wo bei Kondensaten mit Resthärte, die sich sonst in der Speisepumpe oder im Vorwärmer ausscheiden würde, diese Ausscheidung so lange verzögert werden soll, bis das Wasser in den Kessel gelangt ist.

7. Dagegen bietet sich die Möglichkeit, Rohre, die dem Bohrwerkzeug unzugänglich sind, durch Behandeln mit Calgonlösung vom Steinansatz zu befreien. Allerdings ist das Verfahren wegen der erforderlichen größeren Calgonmenge und des hohen Calgonpreises recht kostspielig. (Nach Versuchen von Dr. W. WESLY, Ludwigshafen.)

38. Polyphosphate.

Die Polyphosphate haben die allgemeine Formel $\text{Na}_{n+2} \text{P}_n \text{O}_{3n+1}$, das Natriumtripolyphosphat hat demnach die Formel $\text{Na}_5 \text{P}_3 \text{O}_{10}$ (mit theoretisch 57,89% P_2O_5) und ist bei Zimmertemperatur im Verhältnis von 1 Tl. (wasserfreie Trockensubstanz) zu 5,5 Tln. Wasser löslich; aus der Mutterlauge krystallisiert es mit 6 Molekülen Krystallwasser. Durch einfaches Erwärmen läßt sich das Krystallwasser aus dem wasserhaltigen Salz ohne Zersetzung nicht entfernen. Ähnlich wie Metaphosphat vermag Natriumtripolyphosphat Kalkseifen in wasserlösliche Verbindungen umzuwandeln, wobei ein komplexes Salz unter gleichzeitiger Rückbildung von Alkalseife entsteht.

Seine Verwendung zum Weichmachen von Wasser genießt vorläufig Patentschutz durch eine ausgelegte Patentanmeldung der Chemischen Werke vorm. H. & E. Albert A.-G., Wiesbaden-Biebrich⁽¹³⁾; das Herstellungsverfahren für krystallisiertes Natriumtripolyphosphat ist ebenfalls patentgeschützt durch eine Anmeldung der gleichen Firma⁽¹⁴⁾.

Die naheliegende Frage, ob in ähnlicher Weise, wie das für die Metaphosphate gilt, auch aus dem komplexen wasserlöslichen Kalknatriumpolyphosphat bei hoher Temperatur wieder wasserunlösliches Calciumorthophosphat entsteht, bedarf noch dringend der Aufklärung.

Daß Natriumpolyphosphat bei Temperaturen über 100° unter Rückbildung bis zum Natriumorthophosphat zersetzt wird, ist bekannt.

Die Wahrscheinlichkeit liegt nahe, daß auch das wasserlösliche Kalknatriumpolyphosphat bei höheren Temperaturen die entsprechende Umwandlung erleidet.

G. Silicate.

39. Wasserglas.

Natronwasserglas (Natriumsilicat) kommt im Handel als 37—40°ige, meist 38°ige, seltener 30—33°ige (Bé) dicke Flüssigkeit vor. Das Spez. Gewicht der 37—40°igen Lauge liegt zwischen 1,3—1,4.

An Verunreinigungen können vorhanden sein wasserlösliches Chlorid, Eisen- und Aluminiumverbindungen, geringe Mengen Phosphate und Alkalisulfate.

Prüfung. Mit HCl übersättigt und zur staubigen Trockne verdampft, hinterläßt die Lösung einen Rückstand, der am Platindraht die Flamme stark gelb färbt.

Alkalität. 50 g Wasserglaslösung wird mit Wasser auf 500 ccm verdünnt. Nach der Titration von 100 ccm mit N.-Säure und Methylorange entspricht

1 ccm N.-Säure 0,031 (log 0,49136 — 2) g Na₂O oder 0,040 (log 0,60206 — 2) g NaOH.

1 g Wasserglas von 38° Bé (= 0,077 g Na₂O) neutralisieren 2,49 (log 0,39620) ccm N.-Säure⁽²⁵⁾. [Nach BERL-LUNGE⁽²⁾, Bd. II, Teil 1, S. 765.]

40. Quarzsand (Quarzkies)

dient zur Filterfüllung.

Prüfung. a) Auf in Salzsäure lösliche Bestandteile. Eine Mischung von 20 ccm HCl (1,125) und 100 ccm H₂O wird mit 20 g Quarzsand etwa 4 Stunden unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmt und filtriert. 50 ccm des Filtrates werden eingedampft und der Abdampfrückstand gegläht; das Gewicht des Glührückstandes darf nicht mehr als 1 mg betragen.

b) Auf Chlorid. Werden 20 ccm Wasser mit 1 g Quarzsand geschüttelt, filtriert und mit Silberlösung versetzt, so darf höchstens schwache Opalescenz eintreten.

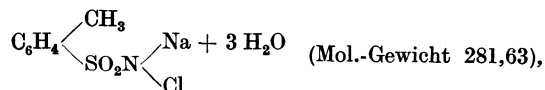
c) Auf flüchtige Bestandteile. 5 g Quarzsand dürfen beim Glühen nicht mehr als 1 mg Gewicht verlieren. [Nach MERCK⁽¹⁹⁾, S. 290, 291.]

H. Desinfektionsmittel.

41. Chloramine.

Durch Zugabe von Chlor und Ammoniak (2—10 Tle zu 1 Tl.) zum Wasser werden Chloramine gebildet. Jedoch darf auf keinen Fall Chlor und Ammoniak vorher zusammengemischt werden. Bei p_H-Werten zwischen 5,0—8,4 entstehen Mono- und Dichloramine, von denen bei p_H unter 7 das Dichloramin vorherrscht.

p-Toluolsulfonmonochloramidnatrium,



auch unter dem gesetzlich geschützten Namen Aktivin oder Mianin oder Clorina bekannt, ist ein haltbares Chloramin, leichtlöslich in Wasser, Alkohol und Glycerin, unlöslich in Äther; die wäßrige Lösung bläut Lackmus und bleicht es dann.

Das aktive Cl steht restlos zur Oxydation zur Verfügung im Gegensatz zum Hypochlorit (Ziffer 42), das in der Hitze unerwünschterweise Chlorat bildet.

a) $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NCINa} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2 + \text{NaCl} + \frac{1}{2} \text{O} + 2 \text{H}_2\text{O}$.

b) $3 \text{NaClO} \rightarrow \text{NaClO}_3 + 2 \text{NaCl}$.

Das Handelsprodukt ist meist 85%ig.

Mit Jodzinkstärkelösung gibt die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Chloramin eine blaue Farbe.

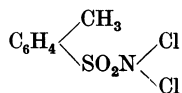
Reinheitsprüfung. Wesentlich ist, daß sich Chloramin in Wasser (1:20) völlig und fast klar löst. Beim Erhitzen von 1 g in 10 ccm Natronlauge darf sich kein Chloroform abscheiden (Chloralformamid).

Gehaltsbestimmung (D.A.B. VI). 5 g Chloramin werden in einem Meßkolben auf 250 ccm gelöst. Davon 25 ccm + 1 g KJ + 1 ccm HCl sollen beim Titrieren mit $\frac{1}{10}$ N.-Na₂S₂O₃ mindestens 35,2 ccm entsprechend einem Mindestgehalt von 25% wirksamem Chlor verbrauchen.

1 ccm Na₂S₂O₃ = 0,003546 (log 0,54974 — 3) g wirksames Cl und 0,01408 (log 0,14866 — 2) g Chloramin.

Der Gehalt des Chloramins an wirksamem Chlor ist doppelt so groß als der theoretisch errechnete (12,6%); es wird also der auf Cl umzurechnende Oxydationswert bestimmt.

Peraktivin = Toluolsulfodichloramin



enthält zur Absorption des Chlorgeruches noch beigemischte Soda. Es wird von der Chemischen Fabrik Pyrgos in Dresden-Radebeul vertrieben und ist auf 30% wirksames Chlor eingestellt. Will man von diesem in Wasser fast unlöslichen Mittel wäßrige Lösungen herstellen, so übergießt man das Pulver mit der 10fachen Menge Natronlauge von 3—5% oder mit der 10fachen Menge Sodalösung von 10% und erwärmt.

Prüfung. Bei der maßanalytischen Bestimmung löst man in Natronlauge und titriert wie bei Chloramin (s. S. 418). [Nach BERL-LUNGE⁽²⁾, Bd. II, Teil 1, S. 820; Bd. III, S. 944—946; STERP⁽⁷⁾, S. 197, 198.]

42. Hypochlorite.

Natriumhypochlorit entsteht beim Einleiten von Chlor in kalte Natronlauge und ist als wäßrige, 15% wirksames Chlor enthaltende Lösung unter der Bezeichnung „Bleichlauge“ im Handel.

Als „Elektrolytchlor“ ist eine auf elektrolytischem Wege hergestellte Natriumhypochloritlauge (Elektrolytlauge), gewonnen durch elektrolytische Zersetzung von wäßriger Kochsalzlösung in Elektrolyseuren, bekannt.

Durch ähnliche Behandlung von Magnesiumchlorid erhält man eine Magnesiumhypochloritlauge.

Chlorkalk. Beim Auflösen im Wasser wird durch Hydrolyse und durch die im Wasser enthaltene Kohlensäure zum Teil die wirksame, sauerstoffabspaltende unterchlorige Säure, zum Teil auch CaCl_2 gebildet. Dieser Zersetzungs Vorgang geht nur langsam vor sich, daher ist auch die Wirkung des Chlorkalkes verhältnismäßig langsam.

Chlorkalk, im Handel auch in Form von Chlorkalkwürfeln, die aus Chlorkalk und gebranntem Gips mit Hilfe von Wasser geformt worden sind, ist in Wasser schwerlöslich, besitzt 25—35% wirksames Chlor; bei der Lagerung nimmt er Wasser auf und verliert rasch seine Wirksamkeit. Auf Zusatz von Essigsäure gibt er unter reichlicher Chlorentwicklung eine Lösung, in welcher nach Verdünnen mit Wasser und Filtern durch Ammonium-Oxalatlösung ein weißer Niederschlag hervorgerufen wird.

Caporit, neuerdings von der I.G. Farbenindustrie A.-G. unter der Bezeichnung „Perchloron“ vertrieben, ist ein lagerbeständiges, reines Calciumhypochlorit (CaO_2Cl_2) mit 75% wirksamem Chlor.

Leichter dosierbar ist das unter dem Namen „Magnocid“ bekannte, dem Caporit entsprechende Magnesiumhypochlorit mit 32% wirksamem Chlor.

Gehaltsprüfung. Die alten Verfahren nach PENOT und PENOT-MOHR (Titration mit As_2O_3) sind nicht zuverlässig genug.

Bestimmung des wirksamen Chlors. 5 g Chlorkalk werden in einer Reibschale mit Wasser zu einem feinen Brei verrieben und dann mit Wasser in einen Meßkolben von 500 ccm hineingespült. 50 ccm der verdünnten und gut durchgeschüttelten trüben Flüssigkeit werden mit einer Lösung von 1 g KJ und 20 ccm Wasser gemischt und mit 5 ccm HCl (1,125) versetzt. Das ausgeschiedene Jod wird mit $\frac{1}{10}$ N.- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung titriert.

1 ccm $\frac{1}{10}$ N.- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0,003546$ (log 0,54974 — 3) g Cl.

Bestimmung der unterchlorigen Säure. Verfahren nach KERTESZ: Man titriert die unterchlorige Säure mit alkalischer Nitritlösung gemäß der Gleichung $\text{NaNO}_2 + \text{HClO} = \text{NaNO}_3 + \text{HCl}$ unter Verwendung von Jodzinkstärkepapier oder Jodzinkstärkelösung.

Zur Bereitung der Nitritlösung gibt man 3,6 g NaNO_2 oder 4,5 g KNO_2 und 20 g chemisch reines NaHCO_3 (ammoniakfrei!, da Ammoniak den scharfen Endpunkt der Reaktion verwischt) in 1-Liter-Meßkolben, löst in Wasser, füllt auf und stellt gegen KMnO_4 -Lösung wie folgt ein:

Man verdünnt 50 ccm $\frac{1}{10}$ N.- KMnO_4 mit 250 ccm H_2O , säuert mit 20 ccm 20%iger H_2SO_4 an und läßt etwa 50 ccm der Nitritlösung langsam zufließen, bis die Farbe des KMnO_4 verschwindet. In diesem Augenblick ist schon ein kleiner Nitritüberschuß vorhanden, der nun tropfenweise mit KMnO_4 wieder fortgenommen wird, bis eine bleibende Rötung entsteht. Die Nitritlösung hat den Vorzug unbeschränkter Haltbarkeit.

Bei der Titration stören etwa vorhandene Chlorate und Verbindungen des dreiwertigen Eisens nicht, dagegen ist Ammoniak sehr schädlich. [Nach BERL-LUNGE⁽²⁾, Bd. II, Teil 1, S. 802, 805—807; STERP⁽⁷⁾, S. 187—190; MERCK⁽¹⁹⁾, S. 83.]

J. Entfärbungsmittel.

43. Bleicherden

sind Aluminium- oder Magnesiumhydrosilicate. Die ältesten Sorten sind die Fullererden. Aktivierte deutsche Bleicherden haben etwa 72—74% SiO_2 und 12,5—14% Al_2O_3 sowie ein Schüttgewicht von 0,7—1,2 kg; nicht behandelte Erden von 1,5—1,8 kg. Die Fullererden zeigen bestes Entfärbungsvermögen in geglühtem Zustande, während aktivierte Erden im allgemeinen nicht geglüht werden dürfen. [Nach BERL-LUNGE⁽²⁾, Bd. IV, S. 996—999.]

44. Aktivkohle (A-Kohle)

wirkt durch ihre große Oberfläche, die sich auf unendlich viele ultramikroskopisch feine Poren und Capillaren verteilt. 1 g A-Kohle = 600—1000 qm Oberfläche.

Bei den zur Wasserreinigung bestimmten A-Kohlen unterscheidet man „Formkohlen“, besonders harte Kohlen von recht gleichmäßigem Korn und sehr geringem Verschleiß mit einem Schüttgewicht von 350—500 kg/cbm, und solche, die aus stückigen Rohstoffen gewonnen werden, hauptsächlich aus Holzkohle mit einer Körnung von 1,5—3 mm, einem Schüttgewicht von 200—250 kg/cbm und verhältnismäßig großem Verschleiß.

In den letzten Jahren hat man die gekörnten A-Kohlen mehr und mehr verlassen und sich den Pulverkohlen zugewandt; das sind fein pulverige Kohlen. Von ihnen hat den höchsten Wirkungsgrad diejenige, die am feinsten gemahlen ist. Immerhin empfiehlt es sich betrieblich, mit Rücksicht auf gute Absiebung der Kohle in den Filtern, nicht zu fein gemahlene Kohlen zu wählen.

Von den Pulverkohlen sind besonders geeignet Hydriffin K 4 für Entfärbung und Hydriffin E 8 für geschmackliche Verbesserung des Wassers.

Zur Entölung von ölhaltigem Kondensat wird Hydriffin K 87 Spezial empfohlen, das 20% seines eigenen Gewichtes an Öl aufnehmen kann.

Bewertung der A-Kohle (vgl. auch Ziffer 45, Entfärbungskohle). Am zweckmäßigsten ist die Prüfung an einer verdünnten Chlorphenol- oder Phenollösung. Prüfungs- und Beurteilungsgrundsätze stammen von JAENICKE⁽²⁸⁾ und IRAK⁽²⁹⁾. Ersterer bevorzugt die Adsorptionsmethode. Letzterer zieht auch die

Elementaranalyse, Aschenbestimmung und Entfärbungsversuche mit $\frac{1}{10}$ N.-Jod-Jodkaliumlösung heran, bei welcher letzteren die adsorbierte Jodmenge sich titrimetrisch am besten erfassen läßt.

Eine schnell durchzuführende Prüfung ist die Entfärbung einer Farbstofflösung. Aufstellung von Adsorptionskurven ist erwünscht. Als Ordinate setzt man die Entfärbung und als Abszisse die gebrauchte Kohlenmenge ein. An Stelle einer Farblösung kann man auch eine Lösung von 150 g/Liter Java-Melasse verwenden.

Soll A-Kohle zur Entfärbung von Wasser für die chemische Ermittlung des Phosphatgehaltes (vgl. S. 363) genommen werden, so muß sie phosphatfrei sein; Prüfung auf Phosphatgehalt ist daher erforderlich. [Nach STERP⁽⁷⁾, S. 74, 75, 78, 618; SPLITTGERBER⁽¹¹⁾, S. 683.]

45. Entfärbungskohle.

Gepulverte Holzkohle, gewonnen durch Verkohlen von Buchen-, Pappel- oder Lindenholz, eignet sich im allgemeinen etwas besser zur Entfärbung als die durch Knochenverkohlung gewonnene Tierkohle.

Prüfung. a) Wasser. 15 g werden bei 125° C bis zur Unveränderlichkeit des Gewichtes getrocknet.

b) Kohlenstoff, Sand und Ton. 10 g werden in einem Erlenmeyerkolben mit etwas Wasser angerührt und nach Zusatz von 50 ccm reiner Salzsäure 15 Minuten lang gekocht. In einem vorher getrockneten und gewogenen Filter wird die unlösliche Menge gesammelt, mit heißem Wasser ausgewaschen, bei 110° getrocknet und gewogen. Nach dem Verbrennen des Filters im Platintiegel und nochmaligem Wägen gibt die Gewichtszugabe des Tiegels die Menge von Sand + Ton. Durch Abziehen des Wertes vom Gewicht des Gesamtstückes erhält man den Kohlenstoff.

c) CaCO_3 . Von dem Vorhandensein des normalen Gehaltes der Knochenkohle an CaCO_3 (6—7%) überzeugt man sich durch Kohlensäurebestimmung im GEISSLER-Apparat.

An Stelle des etwas kostspieligen Apparates hat sich auch das Verfahren von LUNGE-RITTENER⁽³⁰⁾ eingeführt: Gasmessung in einer Buntebürette ohne Quecksilberabsperrung mit billigen, aus Hilfsmitteln jedes Laboratoriums herstellbaren Geräten.

d) CaSO_4 . 25 g Kohle werden mit Wasser durchfeuchtet, mit 100 ccm reiner Salzsäure zersetzt und nach Aufhören der Kohlensäureentwicklung $\frac{1}{4}$ Stunde gekocht. Nach dem Überführen des Becherglasinhaltes in einen 250-ccm-Kolben kühlt man ab, füllt nach dem Abkühlen bis zur Marke auf, filtriert und bestimmt in 250 ccm = 20 g durch Ausfällung mittels Chlorbarium in üblicher Weise den SO_3 -Gehalt. Gewogenes Bariumsulfat $\cdot 0,5872$ ($\log 0,76579 - 1$) = CaSO_4 .

Zur Beseitigung des Gipsgehaltes aus Knochenkohle wird mit Sodalösung mit dem gegenüber der Theorie verdoppelten Sodagehalt ausgekocht. Theoretische Sodamenge = $\text{CaSO}_4 \cdot 0,78$.

e) CaS . 25 g Kohle + 1 g KClO_3 werden mit heißem Wasser durchfeuchtet und dann in gleicher Weise wie eben unter d) beschrieben, weiter behandelt. Von der darauf ermittelten Gesamtmenge an BaSO_4 wird die unter d) gefundene abgezogen, der Rest multipliziert mit 0,309 ($\log 0,48996 - 1$) = CaS .

f) P_2O_5 . Diese Prüfung wäre notwendig, wenn Tierkohle zur Entfärbung eines Wassers zwecks Phosphatbestimmung (S. 363) benutzt würde. Im allgemeinen löst sich allerdings aus der Tierkohle bei Anwendung von 2 g auf 200 ccm des zu entfärbenden Wassers kein Phosphat heraus.

g) Adsorptionsfähigkeit. 0,1 g bei 120° getrocknete, fein gesiebte Kohle werden in einem mit Glasstopfen versehenen Schüttelzylinder mit 25 ccm wäßriger Methylenblaulösung (0,15 : 100) geschüttelt. Nach der Entfärbung fügt man weitere 5 ccm Methylenblaulösung hinzu und schüttelt wieder. Diesen Zusatz von je 5 ccm der Farblösung wiederholt man solange, wie nach kräftigem Umschütteln noch Entfärbung eintritt. Bei einer gut wirksamen Kohle sollen innerhalb 5 Minuten mindestens 35 ccm Methylenblaulösung entfärbt werden. [Nach BERL-LUNGE⁽²⁾, Bd. I, S. 633; Bd. V, S. 93; MERCK⁽¹⁹⁾, S. 320—323.]

46. Braunkohlenkoks

hat ein der Holzkohle ähnliches Capillargefüge, nach Vorbehandlung mit Wasserdampf ein gutes Adsorptionsvermögen, ähnlich wie A-Kohle und kann an deren Stelle benutzt werden. [Nach SIERP⁽⁷⁾, S. 618.]

47. Kaliumpermanganat.

Das in der Trinkwasseraufbereitung als Hilfsmittel bei der Enteisung und zur Wiederbelebung des Mangan-Permutits in Entmanganungsanlagen verwendete KMnO_4 mit 34,76% Mn kann Kalium- bzw. Natriummanganat, Manganoxyd, freies Alkali, Kalium- und Natriumnitrat, Kaliumchlorat und Kaliumchlorid enthalten.

Gehaltsbestimmung. Die mit Schwefelsäure versetzte Lösung wird durch Erwärmen mit wenig Oxalsäure oder durch Zusatz wäßriger SO_2 -Lösung vollkommen entfärbt und nach Übersättigung mit Ammoniak und Zusatz von gelbem Ammoniumsulfid als fleischfarbenes MnS gefällt.

Ein Chloridgehalt gibt beim Erhitzen des Salzes mit verdünnter Schwefelsäure Chlorentwicklung, die jodometrisch meßbar ist. Das etwa vorhandene SO_3 wird in der mit viel Salzsäure gekochten Lösung des Salzes in üblicher Weise durch Chlorbarium ausgefällt. Zur titrimetrischen Gehaltsbestimmung löst man 1,5 g des Salzes in 200 ccm Wasser. 20 ccm der Lösung werden nach Verdünnen mit 100 ccm Wasser und Zugabe von 2 g Jodkalium + 20 ccm Schwefelsäure (1,110—1,114) mit $\frac{1}{10}$ N.-Thiosulfat titriert. 1 ccm $\frac{1}{10}$ N.- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0,00316$ (log 0,49977 — 3) g KMnO_4 . [Nach BERL-LUNGE⁽²⁾, Bd. II, Teil 2, S. 1455; MERCK⁽¹⁹⁾, S. 177—179.]

48. Schwefelarsen.

As_2S_3 wird heute nur noch selten in Gerbereien an Stelle von Schwefelnatrium zur Enthaarung der Häute benutzt, hauptsächlich noch bei der Weißgerberei.

Zur Gehaltsprüfung bestimmt man As nach MOHR jodometrisch und S nach Oxydation durch Bariumchlorid. [Nach BERL-LUNGE⁽²⁾, Bd. II, S. 1074, 1090, 1574, 1577; SIERP⁽⁷⁾, S. 502.]

49. Äthylalkohol.

Der Gehalt an $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ wird üblicherweise aus der Dichte oder dem Brechungs- wert ermittelt, wenn auch in starken Alkohollösungen diese Verfahren ziemlich ungenau sind; auch kommt hinzu, daß technischer Alkohol durch Verunreinigungen und Vergällungsmittel in seinem Spez. Gewicht oder Brechungsvermögen Abweichungen zeigen muß.

Für die bei der Wasseruntersuchung nötigen Alkoholverdünnungen (Herstellung der Seifenlösung für Härtebestimmung) kommt es aber auf die höchste Genauigkeit nicht an. Will man ausnahmsweise den genauen Gehalt auch in

hochprozentigen Alkohollösungen ermitteln, so arbeitet man am besten nach SCHÜTZ und KLAUDITZ⁽³¹⁾.

Eine ausführliche Tabelle zur Bestimmung des Alkoholgehaltes von Alkohol-Wassermischungen aus der Dichte bei 20° C findet sich bei THIEL-STROHECKER-PATZSCH⁽¹⁰⁾, S. 52—72, eine Tabelle der Brechungswerte von Äthylalkohol-Wassermischungen bei 17,5° C geben dieselben Verfasser auf S. 72, 73. Zu beachten ist hier der Wendepunkt bei 80 Gewichtsprozent Äthylalkohol.

Der im Handel befindliche Alkohol ist stets sauer.

Prüfung auf Säuregehalt. 50 ccm werden zur Entfernung der in vielen Spiritussorten sich findenden Kohlensäure in einem Erlenmeyerkolben mit aufgesetztem Kühlrohr bis zum Sieden gebracht, dann mit 50 ccm säurefreiem Wasser und einigen Tropfen Phenolphthaleïn mit $\frac{1}{10}$ N.-Lauge titriert. Gewöhnlicher Spiritus soll nicht mehr als 0,4 ccm $\frac{1}{10}$ N.-NaOH für 50 ccm verbrauchen. [Nach BERL-LUNGE⁽²⁾, Bd. II, Teil 1, S. 114; Bd. V, S. 156.]

50. Methanol.

Die besten Handelswaren dieses hauptsächlich zum Verdünnen der Seifenlösungen für Härtebestimmung benutzten Alkohols sieden bei 65—66° C; sie mischen sich in jedem Verhältnis mit Wasser, Äthylalkohol, Äther, Fetten, Ölen und ätherischen Ölen. Das Spez. Gewicht der Handelsware soll nicht über 0,795 = 99% CH₃OH = 99° Tralles sein. Angaben über „Dichte und Gehalt wäßriger Lösungen von Methylalkohol“ bei 20° C finden sich bei THIEL-STROHECKER-PATZSCH⁽¹⁰⁾, S. 166.

Nach den „Technischen Bestimmungen zu den Ausführungsbestimmungen zum Branntweinmonopol-Gesetz vom 8. 4. 1922, Berlin 1923“, sollen bei langsamer Destillation von 100 ccm Methanol in einem kurzhalsigen Kupferkolben bei 75° C mindestens 90 ccm (1 Minute = 5 ccm) übergegangen sein. [Nach BERL-LUNGE⁽²⁾, Bd. III, S. 868—870; Bd. V, S. 160.]

51. Campher,

verwendet bei der qualitativen Prüfung eines Kesselspeisewassers auf Öl (S. 371), muß sich leicht und farblos in Chloroform oder Äther-Alkohol lösen, beim Erwärmen in offener Schale bis auf höchstens 0,1% Rückstand sich verflüchtigen und beim Verbrennen nur Spuren Asche hinterlassen, auch bei mehr als 0,1% Rückstand darf die Asche auf keinen Fall mehr als Spuren ausmachen. Der Schmelzpunkt soll nicht unter 175° liegen; bester sublimierter Handelscampher schmilzt bei 177°, chemisch reiner Campher bei 179,4°.

Statt des Schmelzpunktes bestimmt man besser den Erstarrungspunkt mit mindestens 30 g in einem mindestens 25 mm weiten Reagensglas. Das Thermometer soll die Schätzung von $\frac{1}{10}$ ° C ermöglichen, die Schmelze muß das Quecksilbergefäß um 2 cm überragen.

Spez. Gewicht 0,963 bei 20°, Flammpunkt etwa 70°. [Nach BERL-LUNGE⁽²⁾, Bd. III, S. 915 und 1194; Bd. V, S. 163.]

Hydrologie, mit besonderer Berücksichtigung der Mineralquellen.

Von

Professor R. KAMPE-Bad Ems.

Mit 44 Abbildungen.

A. Hydrologie des Bodens.

I. Der Kreislauf des Wassers.

Man schätzt den Gesamtreichtum der Erdoberfläche an flüssigem Wasser auf 1300—1500000000 cbkm, d. i. der 730. Teil des Erdvolumens. Über 99% hiervon füllt die Ozeane und Meere, der Rest verteilt sich auf die Flüsse, Seen, Gletscher und den Wasserdampf in der Atmosphäre.

Das Wasser hat durch den hervorragenden Anteil, den es bei der Entwicklung der Erdrinde nahm, auf den Charakter der leblosen Natur sowohl, als auch der organischen Welt im weitestgehendem Maße bestimmend gewirkt. Hierbei spielten seine eigentümlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften die gleich wichtige Rolle wie noch heute für alles Naturgeschehen. Wasser besitzt bei 4° C ein Dichtemaximum; sinkt die Temperatur unter diesen Wert, so erleidet es eine Volumzunahme, beim Übergang in den festen Aggregatzustand sprunghaft um 9,1%. Die hierdurch erzeugte Sprengwirkung (mit maximal 2500 Atmosphären Druck) des gefrierenden Porenwassers der Gesteine ist eine der Ursachen der Verwitterung derselben und damit der allmählichen Abtragung der Gebirge. Dieses Dichte-Temperaturgesetz ermöglicht auch die Bildung der Eisdecken der Gewässer und verhindert das Erstarren vom Grunde auf, war also eine Voraussetzung für die Entstehung alles Lebenden.

Infolge der hohen spezifischen Wärme des Wassers (ungefähr die 10fache des Eisens, 30fache des Quecksilbers) bilden alle Wasseransammlungen, insbesondere die Ozeane, Wärmespeicher, ohne deren regulierende Wirkung die Temperaturschwankungen der Erdoberfläche viel schroffer wären. Auch die außerordentlich hohe Schmelzwärme und Verdampfungswärme des Wassers haben an dieser Klimaregulierung Anteil.

Auf der Tatsache, daß der Schmelzpunkt des Eises bei steigendem Druck sinkt, beruht die als „Regelation“ bekannte Erscheinung, welche die Gletscherbildung und -bewegung mit ihren zahlreichen Auswirkungen auf die Erdoberfläche erklärt.

Die geringe Kohäsion des Wassers, seine „Dünflüssigkeit“, verleiht ihm bei schwachem Gefälle verhältnismäßig große Fließgeschwindigkeit, die Voraussetzung für seine erodierende Wirkung, für die allmähliche Einebnung hoher Gebirge und die Schaffung neuer mächtiger Meeressedimente. Das gesamte charakteristische Oberflächenrelief des Erdballes ist ein „Wasserrelief“.

Das Wasser ist das allgemeinste Lösungsmittel für zahlreiche feste und gasförmige Stoffe. Daher ist das in der Natur vorkommende Wasser nie rein,

sondern enthält stets mineralische und auch organische Stoffe in Lösung; infolgedessen spielt es häufig in der Natur den Vermittler chemischer Umsetzungen. Auch durch diese Eigenschaft nimmt es großen Anteil an der Abtragung, aber auch am Wiederaufbau neuer Erdschichten.

Im Sternzeitalter der Erde müssen wir das Wasser in Form überhitzten Dampfes, gemischt mit anderen Gasen, unter dem sortierenden Einfluß der Gravitation in der äußersten Schale des heißen Gasballes suchen. Mit fortschreitender Abkühlung begann es, noch siedend heiß, auf die junge Erstarrungskruste zu regnen und allmählich immer größere Teile derselben zu bedecken. Es sammelte sich vorwiegend auf den tiefer liegenden Erstarrungsflächen der schweren Eisen-Magnesium-Silicatgesteine (Sima) und bildete die Ozeane, welche von den leichteren Schollen der Alkali-Aluminium-Silicatgesteine (Sial) als Kontinente überragt werden.

Mit Beginn der Kondensation setzte auch schon durch Wiederverdampfen der „Kreislauf des Wassers“ ein. Zunächst auf kürzester Strecke: Das verdampfte Wasser fällt bei Abkühlung, da die Aufnahmefähigkeit der Luft für Wasserdampf mit der Temperatur abnimmt, wieder als Regen zur Oberfläche, und zwar größtenteils in die Ozeane (heute nehmen diese etwa 93% aller Niederschläge auf). Das auf die Festländer stürzende Wasser strömt zum großen Teil gleichfalls ins Meer (oberirdischer Kreislauf). Damit setzt die Abtragung des Festlandes (Denudation) ein, zunächst nur durch die lösende und feilende Wirkung des fließenden Wassers (Erosion), mehr und mehr unterstützt durch die „Verwitterung“ der den Atmosphären ausgesetzten Gesteine.

Die Produkte der Denudation werden zum Teil in Gebieten geringeren Oberflächengefälles abgelagert, zum anderen Teil ins Meer geschwemmt und schaffen dort, vorwiegend in Ufernähe, mit der Zeit mächtige Sedimente. Infolge der Hebungen und Senkungen einzelner Gebiete der Erdkruste im Laufe der Entwicklungsgeschichte der Erdoberfläche wurden solche Sedimente wieder zu Festländern. Heute bedecken diese „Schichtgesteine“ fast die gesamte Erdoberfläche. Ein Teil der auf die feste Erdoberfläche fallenden Niederschläge versinkt nun in die Hohlräume der Gesteine; in Klüfte, die durch die Volumsverminderung beim Erstarren und Abkühlen des Magma entstanden und Spalten, welche durch Tangential- und Radialspannungen in der Kruste aufrissen. Besonders nehmen aber die aus den Denudationsprodukten gebildeten Sedimente Wasser in ihre Poren auf. Auch dieses Bodenwasser steht unter dem Einflusse der Gravitation in Bewegung und ergießt sich letzten Endes wieder in die oberirdischen Gewässer (unterirdischer Teil des Wasserkreislaufes). Seine Zirkulationsgeschwindigkeit ist infolge des geringen verfügbaren Gefälles und der erheblichen Bewegungswiderstände verhältnismäßig klein. Die Retention der großen Mengen dieses Bodenwassers mit seiner relativ geringen Geschwindigkeit, wirkt regulierend auf die Wasserverhältnisse der Oberfläche. Heute fallen ungefähr 25000 cbkm Niederschlagswasser jährlich auf die feste Erdoberfläche, hiervon wählen etwa 5000 cbkm den Weg des unterirdischen Kreislaufes.

II. Das Bodenwasser.

Alles unter der Erdoberfläche in flüssiger Form vorhandene Wasser nennt man Bodenwasser. Es tritt vornehmlich in zwei Formen auf, deren Unterscheidung in technischer Beziehung sowohl wie für den Hygieniker wichtig ist: Grundwasser und Unterirdische Wasserläufe. Bestimmend für die Unterscheidung dieser beiden Typen ist die Form, Größe und Anordnung der Hohlräume, welche sie erfüllen. Die weiteren Charakteristika sind hierdurch bedingte Folgeerscheinungen.

Das Grundwasser erfüllt die relativ kleinen und zahlreichen, in unregelmäßigem wechselseitigem Zusammenhange stehenden Hohlräume von losen Haufwerken, wie Schotter, Kiesen und Sanden oder porösen Sedimentgesteinen, die aus diesem Bodenmaterial zusammengekittet wurden. Seine Stromlinien sind im kleinen an die durch den Zusammenhang der Hohlräume des „Grundwasserträgers“ gebotenen unregelmäßigen Wege gebunden, welche gleichsam eine erzwungen turbulente Bewegung erzeugen, folgen hingegen im großen frei den aus den Druck- und Gefällsverhältnissen resultierenden Bahnen.

Die vom Grundwasser bespülte Oberfläche der Teilchen des Grundwasserträgers ist im Verhältnis zur Wassermenge sehr groß, und die äußere Reibung längs dieser großen Benetzungsflächen im Verein mit den zahlreichen Querschnittsänderungen und Richtungswechseln der einzelnen Stromfäden ruft einen namhaften Bewegungswiderstand hervor, der infolge seiner gleichmäßigen Verteilung im gesamten „Grundwasserkörper“ ähnliche Erscheinungen zeitigt, wie eine große „innere Reibung“. Im Grundwasser wird daher — wie in Flüssigkeiten mit hoher Viscosität, in zähen Medien — relativ viel potentielle Gefällsenergie zur Erzeugung der Bewegungsenergie, der Fließgeschwindigkeit, verbraucht. Der Spiegel des bewegten Grundwassers zeigt aus diesem Grunde verhältnismäßig steile Gefälle bei geringen Geschwindigkeiten.

Infolge dieser kleinen Geschwindigkeiten ist das Grundwasser außerstande, suspendierte Teilchen auf längeren Wegen zu transportieren. Dieser Umstand in Verbindung mit der Filterwirkung der Poren des Grundwasserträgers bewirkt eine natürliche Reinigung des Grundwassers, so daß dieses in der Mehrzahl der Fälle hinsichtlich seiner Qualität selbst strengen Anforderungen entspricht.

Die unterirdischen Wasserläufe bewegen sich — im Gegensatz zum Grundwasser — in Hohlräumen von verhältnismäßig größerem Querschnitte, Spalten, Klüften oder durch Auswaschung oder Lösung des Gesteins entstandenen Kanälen. Die Bewegung dieser Bodenwässer ist im Prinzip der Strömung in offenen Gerinnen oder in Rohrleitungen zu vergleichen. Die Bahn des einzelnen Stromfadens besitzt eine gewisse Freiheit, benachbarte Bahnen daher einen gewissen Parallelismus, der gesamte Strom ist aber hinsichtlich seiner Bewegungsrichtung und Geschwindigkeit an die Form, Querschnitts- und Widerstandsverhältnisse des Wasserweges gebunden. Das Wasser besitzt nur die seinem geringen Zähigkeitskoeffizienten entsprechende kleine innere Reibung, es treten daher bei relativ geringem Druckgefälle größere Geschwindigkeiten auf. Schwebende Teile können dauernd in Suspension erhalten bleiben, und da auch die Filterwirkung fehlt, ist bei den unterirdischen Wasserläufen wenigstens mit der Möglichkeit einer für den menschlichen Gebrauch weniger geeigneten Qualität zu rechnen.

In der Natur finden sich zwischen echtem „Grundwasser“ und „unterirdischen Wasserläufen“ alle möglichen Übergänge; trotzdem ist es für den Praktiker wichtig, diese beiden Typen des Bodenwassers auseinanderzuhalten.

Ergänzung des Bodenwassers. Für die Ergänzung des Bodenwassers kommen drei Möglichkeiten in Betracht:

1. Die Versickerung von Wasser in die Oberfläche.
2. Die Kondensation von Wasserdampf im Boden.
3. Das Aufsteigen vulkanischen („juvenilen“) Wasserdampfes aus dem Erdinneren.

Da die letztere Herkunft wohl nur in ganz vereinzelt Fällen auftritt, teilen sich Versickerung und Kondensation in die Erzeugung der Hauptmasse des Bodenwassers.

Das durch die Niederschläge auf die Erdoberfläche gefallene Wasser verdunstet wieder zu einem Teil, ein anderer Teil fließt in den Gerinnen oberflächlich

ab und ergießt sich ins Meer, ein dritter Teil versickert in die Oberfläche und speist das Bodenwasser. Infolge seiner langsamen Bewegung und der Größe der von ihm erfüllten Räume übt es hierbei die Pufferwirkung eines Ausgleichsreservoirs, welches durch Speicherung in niederschlagsreicher Zeit die Flußhochwässer vermindert und durch allmähliche Abgabe des Wassers in trockenen Perioden die Austrocknung der Wasserläufe hintanhält. Der Kreislauf wird zum Teil auf kurzem Wege geschlossen, indem atmosphärischer Wasserdampf direkt zu Bodenwasser kondensiert wird bzw. wenn auch in geringem Maße, letzteres direkt verdunstet.

Eine Reihe von Faktoren nimmt auf die Verteilung der Niederschlagsmenge auf die drei Konsumenten: Verdunstung, Versickerung und Ablauf, Einfluß.

Die Verdunstungsmenge wächst mit dem Sättigungsdefizit der Luft mit Wasserdampf, das ist jene Wassermenge, die zur absoluten Sättigung der Luft fehlt; dieser wiederum beim gleichem Wassergehalt mit der Temperatur. Deshalb versickert in der kalten Jahreszeit mehr Wasser als im Sommer. Luftströmungen fördern die Verdunstung, indem sie fortlaufend neue, minder gesättigte Luftmassen an die Stelle der gesättigten treten lassen. Endlich nimmt die Form und Beschaffenheit der Bodenfläche und seine Vegetation Einfluß auf die Verdunstungsmenge. Sie wird durch Verdunstungsmesser (Admometer) gemessen. Nach WEYRAUCH steigt die jährliche Verdunstungshöhe im mitteleuropäischen Klima bis zu 60 und mehr Prozenten der jährlichen Niederschlagshöhe.

Wieviel von dem restlichen Teil zur Versickerung gelangt und welche Menge oberflächlich abläuft, wird durch die Bodenbeschaffenheit reguliert. Je lockerer ein Boden, je mehr nichtcapillare Hohlräume er enthält, um so stärker die Versickerung. Trümmerhaufwerke von Gesteinen, Gerölle, Schotter, Sande begünstigen dieselbe. Horizontale Bodenflächen fördern Verdunstung und Versickerung auf Kosten des Abflusses. Bereits durchfeuchteter Boden nimmt das Wasser rascher auf als trockener; gefrorener Boden schließt die Versickerung aus. Diese erfolgt nicht gleichmäßig über größere Flächen, sondern an einzelnen bevorzugten Punkten intensiver als in den Zwischenräumen. Bewachsener Boden läßt infolge der lebhafteren Verdunstung weniger Wasser versickern als kahler. Auch der Charakter des Niederschlages beeinflusst die Versickerungsgröße. Mäßiger, länger andauernder Regen erzeugt mehr Bodenwasser als kurze Sturzregen der gleichen Niederschlagsmenge. Schnee kann zur Speisung des Bodenwassers in hohem Grade beitragen, wenn der Boden vor den ersten Schneefällen nicht gefroren war.

Nach HÖFER kommen in Mittel- und Westeuropa im großen Durchschnitt 19,4% der gesamten Niederschläge zur Versickerung, also weniger als ein Fünftel der Niederschläge.

1. Das Grundwasser.

In ihrer ganzen Masse wasserdurchlässige Bodenarten, deren nichtcapillare Poren das Grundwasser erfüllt, nennen wir Grundwasserträger, undurchlässigen Boden oder Gesteine, welche die Ausbreitung des Wassers im Boden begrenzen, Grundwasserstauer. Für das Verhalten eines Bodens gegenüber dem Grundwasser ist die Größe, Form und Lagerung seiner Körner maßgebend.

Messungen an natürlichen Böden ergeben eine Zunahme des Porenvolumens mit abnehmender Korngröße. Doch entspricht dieser Zunahme des Hohlraumes keine wachsende Wasserdurchlässigkeit, da in den kleineren Poren die benetzte Oberfläche und damit die Wandreibung größer ist und weil mit sinkender Porengröße die Zahl der capillaren Poren, die für die Wasserbewegung ausscheiden,

zunimmt. Nach PRINZ sind mittlere Korngrößen unter 0,02 mm für Grundwassergewinnung nicht mehr geeignet. Ton, Mergel und ähnliche Böden sind trotz ihres oft 50% und mehr betragenden Porenvolumens praktisch undurchlässig, da sie nur capillare Hohlräume besitzen. Je gleichmäßiger die Korngröße, um so durchlässiger ist der Boden, da anderenfalls die kleineren Teilchen die Hohlräume zwischen den größeren ausfüllen. Aus diesem Grunde setzt ein Lehmgehalt des Sandes dessen Wasserführung bedeutend herab. Lehmgehalt von 10, 20, 30% vermindert nach GENNERICH die Wasseraufnahmefähigkeit des Sandes auf 26,4, 7,2, 0,75% ihres Wertes. G. THIEM beobachtete in geschichteten Kiesen bei der Bewegung des Grundwassers parallel zu den Lagerflächen eine 3,68mal so große Wasserdurchlässigkeit als senkrecht zu dieser Richtung.

Das Grundwasser bietet, wenn in genügender Menge strömend, infolge der natürlichen Filtration durch den Boden und die gleichmäßig niedere Temperatur fast in allen Fällen vorzügliche Gelegenheit zur Beschaffung von Trink- und Nutzwasser. Nichtströmende Grundwasseransammlungen kommen hierfür nicht in Betracht.

Große Bedeutung für die Wassergewinnung besitzen als Grundwasserträger die aus fließendem Wasser sedimentierten Böden (fluviatile Grundwasserträger, Alluvionen). Sie besitzen infolge des Sortierungsprozesses durch das Wasser gleichförmige Korngröße und erstrecken sich meist ungestört gleichmäßig über große Flächen. Ähnliche Verhältnisse zeigen die durch Windkraft angewehten Böden (Dünen, gewisse vulkanische Tuffe). Doch scheidet der hierher gehörende Löß wegen seiner kleinen Poren als Grundwasserträger aus.

Im Gegensatz zu diesen fluviatilen und äolischen Sedimenten sind die durch die schürfende Tätigkeit der diluvialen Gletscher erzeugten (glazialen) Böden, Moränen, minderwertige Grundwasserträger. Sie setzen sich aus allen Korngrößen zusammen; insbesondere ist es der hohe Gehalt an Tonsubstanz, der ihre Wasserdurchlässigkeit vermindert. An jenen Stellen jedoch, wo diese Moränen durch die Schmelzwasserströme der Gletscher aufgeschwemmt, transportiert und wieder abgelagert wurden, entstanden stellenweise ausgezeichnete Grundwasserträger. So dienen heute die (in der Hauptsache fünf) „Urstromtäler“ Deutschlands, die schotter erfüllten Talfurchen des großen Schmelzwasserstromes, der sich, dem zurückweichenden Rande der diluvialen Inlandvereisung folgend, ruckweise gegen Norden verlegte, der Wasserversorgung einer ganzen Anzahl großer deutscher Städte.

Vielfach wird das Grundwasser des „Eluviums“, das ist die an Ort und Stelle entstandene Verwitterungszone von Gesteinen — als örtlich einzige Möglichkeit zur Beschaffung von Bodenwasser zu erschwinglichen Kosten — zur Wasserversorgung herangezogen. Doch ist hierbei mit Rücksicht auf seine oberflächliche Lagerung, geringe Mächtigkeit und meist mangelhafte Filterwirkung, hinsichtlich der Qualität des Wassers Vorsicht geboten.

Wasserundurchlässig, also Grundwasserstauer, sind Tone, Letten, fette Mergel, Sandsteine mit tonigem Bindemittel, ferner alle nicht klüftigen kristallinen Sedimentgesteine und Eruptivgesteine.

a) Erscheinungsformen des Grundwassers.

Das Grundwasser ähnelt hinsichtlich seiner Formen und Bewegung dem Oberflächenwasser. Gleich diesem erfüllt es, der Schwerkraft folgend, die verfügbaren Hohlräume (Grundwasserträger) bis zu den begrenzenden Wandungen (Grundwasserstauer) und bildet seine der Schwerkraft abgewendete Fläche, soweit sie nicht durch die Form undurchlässiger Deckschichten vorgeschrieben wird, zu einem freien Spiegel, der im Ruhezustand eine Niveaufläche der Schwer-

kraft, bei bewegtem Grundwasser eine von Stromlinien erzeugte Grenzfläche konstanten Druckes darstellt. Wir finden ruhende Grundwasseransammlungen, „Grundwasserseen“, und in beständiger Fließbewegung befindliche „Grundwasserströme“. Bei den letzteren kann mangels des genetischen Zusammenhanges (der Strom hat sich nicht durch Erosion selbst sein Bett geschaffen) der Parallelismus zwischen Stromspiegel und Bettsohle fehlen; sie können im einzelnen selbst entgegengesetztes Gefälle besitzen, der Grundwasserstrom folgt der allgemeinen Gefällsrichtung

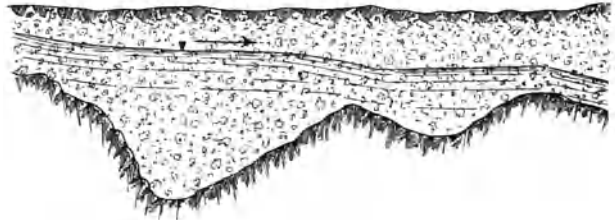


Abb. 1. Gefälle des Grundwasserspiegels.

des Grundwasserstauers (Abb. 1), bestimmt durch dessen höchste Erhebungen, und überbrückt oft ausgedehnte Tiefenräume des Trägers. Der Inhalt solcher Räume ist zwar für die Ergiebigkeit des Stromes bedeutungslos, da er bei aussetzender Ergänzung als ruhende Ansammlung verbleibt, doch ist er, wie eingehende Untersuchungen ergeben haben, durch Ausbreitung der Stromfäden über den gesamten Querschnitt an der Fließbewegung und Filterwirkung beteiligt.

Da die bei der Grundwasserbewegung auftretenden erheblichen Reibungswiderstände viel potentielle Energie vernichten, besitzen die Grundwasserströme gegenüber den Oberflächengewässern stärkere Spiegelgefälle bei viel kleineren Fließgeschwindigkeiten. Andererseits übertreffen sie die letzteren häufig durch ihre größeren Dimensionen ¹.

Ausdehnung einiger Grundwasserströme.

Grundwasserstrom	Tiefe (m)	Breite (m)
Muldetal bei Naunhof	12—18	4000—5000
Elstertal bei Leipzig	5—20	5000—6000
Muldetal bei Wurzen	8—9	4000
München, zwischen Johanniskirchen und Pliening	—	11000
Elbetal zwischen Karany und Melnik	5—18	25000
Elbetal (Fieler Bruch)	25—40	15000

Ein einfaches Grundwasservorkommen, ruhend oder bewegt, bezeichnet man als Grundwasserhorizont. Durch Wechsellagerung von Wasserträgern und undurchlässigen Schichten kann es zur Bildung mehrerer übereinander schwebender Grundwasserhorizonte kommen. Solche Grundwasserstockwerke können untereinander in Verbindung stehen oder völlig unabhängig sein. Im letzteren Falle ist oft die Qualität des Wassers der einzelnen Horizonte verschieden; durch Brunnen oder Bohrungen kann unabsichtlich zwischen den einzelnen Stockwerken Kommunikation geschaffen werden.

b) Grundwasserspiegel.

Die an die Luft der Bodenporen grenzende Oberfläche des Grundwassers nennt man freien Grundwasserspiegel. Er bildet in der Natur keine einfache geschlossene geometrische Fläche, sondern ein durch die Teilchen des Grundwasserträgers unterbrochenes unregelmäßiges Netzwerk, das in vertikaler

¹ Die Ergebnisse direkter Messungen von Grundwassergeschwindigkeiten bewegen sich zwischen 0,3—5,0 m/Tag.

Ausdehnung infolge der wechselnden Capillarkräfte mannigfaltige Unebenheiten aufweist. Der Ingenieur ersetzt diese zerteilte unregelmäßige Fläche für seine Berechnungen durch jene ideale geometrische Fläche, in die sich der durch ein enges Bohrloch erschotene freie Wasserspiegel einstellt. Der freie Grundwasserspiegel bleibt bei seiner Erschotung in dem Niveau, in welchem er angefahren wurde, stehen.

Das Grundwasser kann auch im Hangenden von undurchlässigem Material begrenzt sein; dann ist die Form des Spiegels durch die Fläche des Grundwasserstauers vorgeschrieben. Das Wasser ist in diesem Falle wie in einem Gefäß eingeschlossen und übt nach den Gesetzen der Hydraulik einen Druck auf den Grundwasserstauer. Man spricht dann von gespanntem Grundwasser und Grundwasserspiegel. Der Druck in den Punkten des gespannten Grundwasserspiegels ist nicht gleich groß (wie beim freien!), sondern von der Höhenlage der Punkte und den Bewegungsverhältnissen abhängig. Der erbohrte gespannte Grundwasserspiegel bleibt nicht im Erschotungsniveau stehen, sondern steigt im Bohrloch hoch, bis der Druck der Wassersäule dem Drucke im Spiegel das Gleichgewicht hält. Diese Ruhelage des Spiegels, das piezometrische Niveau, wird, zur Oberfläche in Beziehung gebracht, als negativ bezeichnet, wenn unter derselben gelegen, als positiv, wenn das Wasser über die Erdoberfläche steigt. Gespanntes Grundwasser mit positivem piezometrischem Niveau wird auch artesisches Wasser genannt. Die piezometrischen Niveaus aller Punkte des gespannten Grundwasserspiegels bestimmen eine Fläche, den idealen freien Spiegel des Grundwassers (Abb. 2).

Die Erforschung der Lage und Form des Grundwasserspiegels und der Grundwasser-*sohle*, d. i. der Oberfläche des Stauers, bildet eine der wichtigsten Vorarbeiten für die Gewinnung von Grundwasser. Anhaltspunkte hierfür können natürliche Austrittspunkte, Quellen, ferner vorhandene künstliche Aufschlüsse, Brunnen, Schächte, Bohrlöcher u. dgl. geben, sonst müssen Spiegel und Sohle durch Bohrungen sondiert werden¹. Ist ein genügend dichtes Netz solcher Beobachtungspunkte geschaffen, so gestattet es die Konstruktion eines Höhenschichtenplanes (*Hydroisohypsenplanes*) des Grundwasserspiegels. Aus solch einem Höhenschichtenplan kann entnommen werden: Das Vorhandensein und Fehlen des Grundwassers; an Erhebungen des Grundwasserstauers, die über den Spiegel reichen, brechen die Isohypsen ab. Die Stromrichtung verläuft jeweils senkrecht zur Isohypse; durch sukzessives Fällen von Normalen auf diese erhält man als orthogonale Trajektorien die Stromlinien des Grundwassers. Die Entfernung der Schichtenlinien gibt das Maß für das Spiegelgefälle. Gleichbleibende Distanz bedeutet konstantes Gefälle. Störungen der Grundwasserbewegung (z. B. Wasserverlust durch ein Bergwerk oder durch Absinken in ein tieferes Stockwerk) machen sich in der Form der Isohypsen bemerkbar. Der Schichtenplan des Grundwasserspiegels erlaubt jedoch keine Rückschlüsse auf die absoluten Werte der Fließgeschwindigkeit und Grundwassermenge (Abb. 3).

c) Die Temperatur des Grundwassers.

Die innige Berührung nach großen Flächen zwischen Grundwasser und Grundwasserträger hat bei der geringen Fließgeschwindigkeit einen regen Wärmeaustausch zur Folge. Daher weicht die Temperatur des Grundwassers im allgemeinen wenig von der Bodentemperatur seines Gebietes ab. Die täglichen Temperaturschwankungen obertags wirken sich, je nach dem Gesteinsmaterial, höchstens bis 0,5—1,0 m aus. Unterhalb dieser Tiefe vollführt die Bodentemperatur Schwankungen mit dem Jahreszeitenwechsel, deren Amplitude mit der Tiefe

¹ E. PRINZ: Hydrologie. Berlin 1923.

abnimmt. In 20—30 m Tiefe ist die Temperatur fast konstant und gleich der mittleren Jahrestemperatur der Oberfläche. Unter dieser Zone wächst der Wärmegrad des Bodens mit zunehmender Tiefe. Das Temperaturgefälle ist hierbei je nach den geologischen Verhältnissen verschieden steil und beträgt 0,1—0,014° C pro Meter. In Unkenntnis der örtlichen Verhältnisse rechnet man mit dem Durchschnittswert von 0,03° C pro Meter. Die Temperatur des Grundwassers hängt daher wesentlich von der Tiefenlage seines Stromweges ab, wobei noch die Dauer seines Aufenthaltes in dem betreffenden Niveau eine Rolle spielt.

Im allgemeinen zeigen Grundwässer geringe Temperaturschwankungen. Zeigen sich solche, so besteht die Möglichkeit, daß der Stromweg vom Einzugsgebiet zur Entnahmestelle ein sehr kurzer ist, oder daß längere Strecken des Stromes nahe der Oberfläche verlaufen oder daß die Fließgeschwindigkeit groß ist (geringe Filterwirkung!), endlich, daß Oberflächenwasser auf kurzem Wege zusitzt — alles Umstände, die auf die Qualität des Wassers ungünstig wirken können. Das Thermometer bildet daher ein wichtiges Werkzeug bei allen Vorarbeiten für Grundwasserbeschaffung. Doch soll die Bedeutung seiner Anzeigen nicht insofern überschätzt werden, als konstante Temperatur noch keine sichere Gewähr für gute Qualität bietet.

d) Die Bewegung des Grundwassers.

Die „Fließgeschwindigkeit“ eines Grundwasserstromes ist nur ein technischer Hilfsbegriff, dem keine einheitliche Größe in der Natur entspricht. In Wirklichkeit besitzen die einzelnen Stromfäden in den beständig wechselnden Porenquerschnitten verschiedene und wechselnde Geschwindigkeiten. Man legt daher den Berechnungen eine mittlere Geschwindigkeit zugrunde. Strömt durch den Querschnitt F des Grundwasserträgers in der Sekunde die Wassermenge Q und sei μF der durchschnittliche Porenquerschnitt ($\mu < 1$), so ist die Durchschnittsgeschwindigkeit $v = \frac{Q}{\mu F}$. Ferner rechnet man mit einer ideellen Geschwindigkeit $c = \mu v = \frac{Q}{F}$, welche der Geschwindigkeit v proportional ist (Faktor μ) und die einer Bewegung der Menge Q durch den gesamten Querschnitt F entsprechen würde.

Der Grundwasserstrom besitzt immer ein Spiegelgefälle in der Bewegungsrichtung. Die Durchflußmenge ist — sonst gleichbleibende Verhältnisse vorausgesetzt — gleichsinnig abhängig von der Größe des Spiegelgefälles. Über die funktionelle Beziehung zwischen beiden Größen wurden empirische Formeln aufgestellt, welche innerhalb gewisser Gefällsgrenzen bei richtiger Wahl der Konstanten, in welchen die Eigenart des Bodens zum Ausdruck kommt, für technische Zwecke der Natur genügend nahe kommen. Das Gesetz von DARCY setzt die Durchflußmenge und damit die ideelle Grundwassergeschwindigkeit proportional der ersten Potenz des Spiegelgefälles:

$$\frac{Q}{F} = c = \mu v = k \frac{h}{l},$$

worin $\frac{h}{l}$ das Spiegelgefälle und k eine dem Boden eigentümliche Konstante darstellt, und zwar die in dem betreffenden Boden beim Gefälle 1 durch die Flächeneinheit fließende Grundwassermenge. Das Gesetz von DARCY gilt¹ annähernd im Gefällsbereiche 1:100 bis 1:1000. Bessere Annäherung erzielt SMREKER mit der Gleichung.

$$\frac{h}{l} = \alpha v^2 + \beta v^{1/2},$$

¹ E. PRINZ: Hydrologie. Berlin 1923.

und einer abgekürzten Formel,

$$\frac{h}{l} = \gamma v^{3/2} \quad \text{oder} \quad v = \sqrt[3]{\left(\frac{1}{\gamma} \cdot \frac{h}{l}\right)^2}$$

α, β, γ sind dem Boden eigentümliche Konstante.

Interessant ist die Abhängigkeit der Grundwasserbewegung von seiner Temperatur. Nach LUEDECKE verdoppelt sich bei der Temperatursteigerung von 10—25° C die durch denselben Querschnitt strömende Menge.

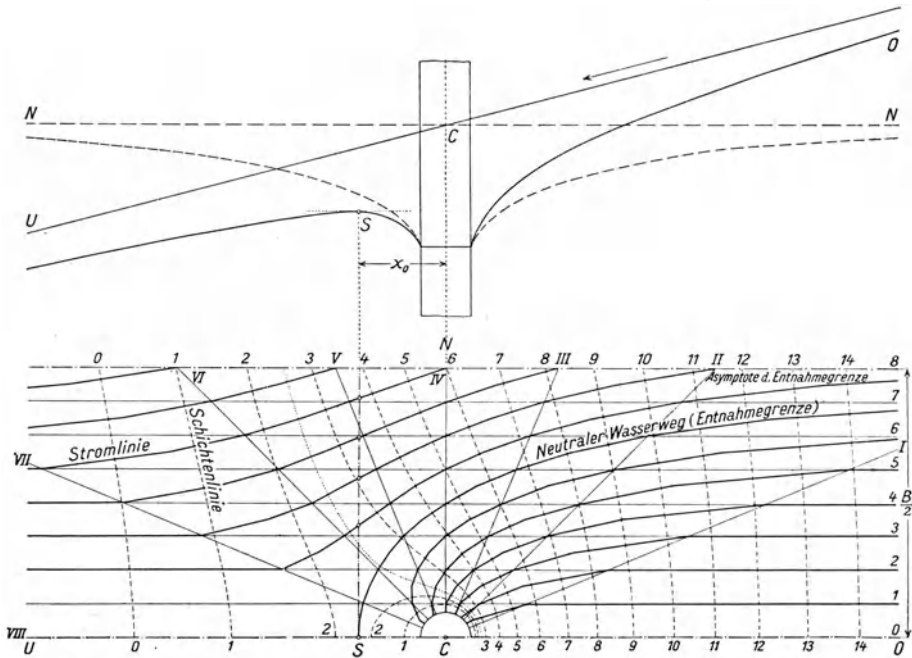


Abb. 4a und b. Schachtbrunnen im Grundwasserstrom. Strom- und Schichtenlinien.

Bewegt sich das Grundwasser in einem homogenen Grundwasserträger auf ebener Sohle konstanter Neigung in konstanter Strombreite, so stellt sich der freie Spiegel — bei genügend langer Erstreckung — gleich wie bei den Oberflächen-gewässern parallel zur undurchlässigen Sohle. Wird einem Grundwasserstrom dauernd Wasser entnommen, so wird dieser Spiegel gestört und bildet im Beharrungszustande eine Fläche, deren Linien größten Falles in die Entnahmestelle münden. Abb. 4 zeigt diese „Depression“, hervorgerufen durch einen Schachtbrunnen.

2. Unterirdische Wasserläufe.

Bodenwasser, das in Spalten, Klüften und Höhlen der Gesteine zirkuliert, also in Hohlräumen von verhältnismäßig größerem Querschnitt, bezeichnet man als „Unterirdischen Wasserlauf“. Seine Bewegung ähnelt jener in offenen Gerinnen und Rohrleitungen. Es können hierbei viel größere Geschwindigkeiten auftreten als im Grundwasser; dies ermöglicht den Transport von Schwebeteilchen (Verunreinigungen) um so mehr als die Filterwirkung des Bodens entfällt. Daher ist bei der Inanspruchnahme von Unterirdischen Wasserläufen für Wasserversorgungen erhöhte Aufmerksamkeit hinsichtlich der Qualität erforderlich.

Während für die Beurteilung eines Grundwasserträgers hauptsächlich seine Entstehungsweise maßgebend ist (durch Wasser, Wind, Eis), spielt für die Charakteristik der unterirdischen Wasserläufe die Art des Gesteines neben den die Zerklüftung verursachenden Kräften eine große Rolle.

In Sedimentgesteinen können die Lagerfugen wasserleitend sein, doch tritt deren Wasserführung zumeist gegen jene der Spalten und Klüfte tektonischen Ursprunges zurück. Es finden sich daher unterirdische Wasserläufe in Sedimenten, welche starken Dislokationen, Faltungen usw. ausgesetzt waren. Eruptivgesteine bilden in ihren „Absonderungsklüften“ die Wege für unterirdische Wasserläufe.

Selten sind alle diese Klüfte in ihrem ursprünglichen Zustande erhalten geblieben. Die nachträgliche Änderung kann der Wasserführung günstig oder ungünstig sein. Gebirgsdruck kann die Spaltenstöße gegeneinander gepreßt, den Hohlraum vernichtet haben. Chemische oder mechanische Absätze aus dem Wasser können die Hohlräume versetzen; so sind aus ehemals wasserführenden Spalten einerseits Erz-, Kalk-, Aragonit- und Hornsteingänge, andererseits Lettenklüfte entstanden. Die Klüfte bieten dem Wasser nur selten längs ihrer gesamten Flächenausdehnung Bewegungsmöglichkeit; abgesehen von den durch Gebirgsdruck oder Verwerfungsbreccien geschlossenen Teilen versetzt das Wasser die Gebiete, in denen es sich mit geringerer Geschwindigkeit bewegt, mit Sedimenten und beschränkt sich allmählich auf den durch Zufälligkeiten der Querschnitts- und sonstigen Widerstandsverhältnisse oft sehr unregelmäßig gestalteten Stromstrich („Wasseradern“). So erklärt es sich, daß der Bergmann einen Verwurf des öfteren trocken durchfahren konnte und bei neuerlichem Anhub desselben von einem katastrophalen Wassereinbruch überrascht wird.

Die unterirdischen Wasserläufe können aber auch durch die Tätigkeit des Wassers vergrößert oder selbst geschaffen werden. Auch hierbei kann der Angriff des Wassers mechanisch erfolgen oder auf physikalischer oder chemischer Lösung des Gesteins beruhen. Durch Erosion werden die Klüftstöße an Stellen erhöhter Fließgeschwindigkeit angegriffen; im Wasser schwebend transportierte Mineralteilchen erhöhen diese Wirkung beträchtlich. Durch Lösung des Gesteins kann aus dem feinsten Haarrisse ein unterirdischer Wasserlauf geschaffen werden. Lösliche Gebirge, Kalk, Dolomit, Steinsalz sind daher häufig Träger unterirdischer Wasserwege. Für mächtige Kalk- und Dolomitformationen ist deren Ausbildung typisch und ihre Auswirkung auf die Oberfläche und den Charakter der Gegend unter der Bezeichnung „Karstlandschaft“ bekannt^{1, 2}.

Die Bewegung des Wassers in unterirdischen Wasserläufen ist von der des Grundwassers prinzipiell verschieden. Der Grundwasserkörper kann als einheitliches Ganzes betrachtet und in seiner Bewegung, Spiegelbildung und seinen Druckverhältnissen durch eine frei fließende Flüssigkeit von höherer Zähigkeit ersetzt gedacht werden. Hingegen sind die speziellen Verhältnisse der einzelnen unterirdischen Wasserläufe, ihre Form, Querschnitts- und Widerstandsbedingungen für die Bewegung von Bedeutung. Der Wasserweg kann unter Druck ausgefüllt sein oder ein Gerinne mit freiem Spiegel bilden. Spiegel benachbarter Wasserläufe können große Niveaudifferenzen zeigen und müssen sich nicht in eine einheitliche geometrische Fläche einordnen. Die Fließgeschwindigkeit, fallweise abhängig von den Wegverhältnissen, kann stellenweise große Werte annehmen; es wurden Geschwindigkeiten bis zu 24 km/Tag gemessen. Die Spiegelhöhen schwanken oft innerhalb weiter Grenzen (der REKA-Spiegel in der Grotte von Trebič z. B. steigt bei reichlichen Niederschlägen um 92,9 m).

¹ F. KATZER: Karst und Karsthydrographie. Sarajevo 1909.

² A. GRUND: Die Karsthydrographie. Leipzig 1913.

Künstliche Erschötungen von unterirdischen Wasserläufen, z. B. durch Bohrung, unterliegen in hohem Maße dem Zufall. Benachbarte Bohrlöcher ergeben oft widerstreitende Resultate und örtliche Ergebnisse erlauben keinen Schluß auf die weitere Umgebung. Auch die künstlich erzeugte Depression, abhängig von den Widerständen der einzelnen Zuführungswege, bildet gleich dem ungestörten Spiegel keine einheitliche geometrische Fläche. Rücken die wasserführenden Klüfte bei inniger Kommunikation näher aneinander, so ähnelt die Wasserzirkulation immer mehr jener des Grundwassers, so daß in der Natur alle Übergänge, bis zum Charakter des echten Grundwassers, vorkommen. Doch begründet dies keineswegs den in der Literatur vorfindlichen Irrtum, daß zwischen unterirdischen Wasserläufen und Grundwasser kein grundsätzlicher Unterschied bestünde.

Manchmal ergibt sich die Notwendigkeit, die Identität oder den Zusammenhang von Gewässern, welche längere Strecken als unterirdische Wasserläufe zurücklegen, einwandfrei nachzuweisen. Derartige Identitätsnachweise können im Quellenschutz (s. S. 483), bei Wasserversorgungsprojekten usw. eine wichtige Rolle spielen und auch bei Grundwasserströmen in Anwendung gelangen. Man macht zu diesem Zwecke das Wasser durch gelöste oder suspendierte Stoffe kenntlich. Unter den löslichen Stoffen kommt in erster Linie NaCl in Betracht. Es kann bei seinem niederen Preise in größerer Menge zur Verwendung kommen und ist in Verdünnungen bis 1:250 000 sicher festzustellen. Farbstoffe müssen dem chemischen Charakter des Wassers entsprechend gewählt werden, um ihre Ausfällung zu vermeiden. Man verwendet zumeist Fluorescein oder Uranin. Verdünnungen bis zu 1:500 000 000 und höher sind noch nachweisbar. In suspendierter Form gelangten unschädliche Bakterien zur Anwendung, und zwar solche Arten, die durch ihre Färbung im Mikroskop leicht zu erkennen sind (z. B. *B. violaceus*, *B. prodigiosus*, *B. rubrus*, *B. pyocyaneus*, *B. aceti* usw.). Transportierte Bierhefe bezeugt, da sie größere Individuen besitzt, von besonders geringer Filterwirkung des Bodens (MIQUEL). Grundsätzlich sollte man wichtige Konsequenzen nur auf positiv ausgefallene Versuche basieren.

III. Quellen.

1. Definition und Allgemeines.

Als „Quelle“ bezeichnet man den dauernden Übergang von Bodenwasser in Oberflächenwasser. Die Quelle kann sich durch die besonderen geologisch-hydrologischen Verhältnisse gebildet haben (natürliche Quelle); sie kann auch unter Ausnützung solcher Verhältnisse oder zufällig durch künstliche Eingriffe geschaffen worden sein (erschürfte, erbohrte Quellen).

Die Speisung der Quelle kann durch Grundwasser und aus unterirdischen Wasserläufen erfolgen. Quellwasser ist daher keineswegs ein Qualitätsbegriff und als solcher ein Gegensatz zu Grundwasser; die qualitativen Eigenschaften einer Quelle sind vielmehr durch die Eigenart des speisenden Bodenwasserstromes bedingt. Quellen, die ihr Wasser aus Grundwasserströmen beziehen, welche in gut filterndem Boden in genügender Tiefe lange Wege zurücklegen, oder die von unterirdischen Wasserläufen gespeist werden, deren Einzugsgebiet unkultiviert ist, die große unterirdische Speicher durchströmen, werden in hygienischer Beziehung bessere Eigenschaften besitzen als solche, deren Bodenwasser sich aus bewohnten oder bebauten Gebieten ergänzt und nach kurzem, der Oberfläche nahem Wege mit ungenügender Reinigung an die Oberfläche tritt.

Der topographische Punkt des Übertrittes aus dem Boden über die Oberfläche ist der Quellort. Das Produkt der Quellstätigkeit, das Quellgut, ist Wasser,

mehr oder minder reich an gelösten und suspendierten Stoffen, in besonderen Fällen ein mechanisches Gemisch von Wasser und Gasen. (Die Bezeichnung „Quelle“ findet auch Anwendung für Austrittsstellen anderer natürlich vorkommender Flüssigkeiten und Gase: Erdöl, Erdgas usw.). Die der Quelle in der Zeiteinheit entströmende Wasser- bzw. Gasmenge ist ihre Ergiebigkeit oder Schüttung. Stehen einzelne Quellen durch gemeinsame Entstehungsursache in Zusammenhang, so spricht man von einem Quellsystem. Die Gesamtheit jener geologischen und morphologischen, hydraulischen und meteorologischen Faktoren, welche den Bestand der Quelle bedingen, nennen wir den Quellmechanismus.

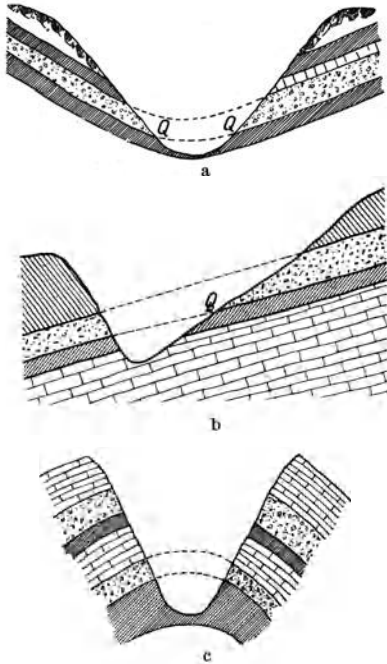


Abb. 5a—c. Schichtquellen. a Synklinaltal; b Isoklinaltal; c Antiklinaltal.

Man kann die Quellen nach verschiedenen Gesichtspunkten gruppieren. Doch besitzen auch die Quellindividuen einer und derselben Type meist noch ihre Eigenart, so daß man kaum zwei völlig gleichartige Quellen findet. Auch finden sich zwischen den einzelnen Charakteren Übergänge und Mischtypen.

2. Einteilung der Quellen.

Nach der Herkunft des Wassers unterscheidet man

a) vadosen Quellen, die von Bodenwasser gespeist werden, das schon am allgemeinen Wasserkreislauf teilgenommen hat, und

b) juvenile Quellen, deren Wasser als Exhalation erkühlenden vulkanischen Magmas durch Überfließen der Erdoberfläche zum erstenmal in den Kreislauf eintritt. Die Menge des juvenilen Wassers dürfte gegenüber dem vadosen verschwindend klein sein; doch spielt dasselbe, zusammen mit vulkanischen Gasexhalationen eine Rolle bei den Mineralquellen (s. S. 438).

Ein wichtiges Unterscheidungsmerkmal bildet die Art des die Quelle speisenden Bodenwassers. Man unterscheidet:

a) Quellen, die von Grundwasser gespeist werden und

b) von unterirdischen Wasserläufen gespeiste Quellen.

Nach den im Quellwasser gelösten Substanzen unterscheidet man von den

Süßwasserquellen die Mineralquellen, deren Quellgut (nach KEILHACK) hinsichtlich der gelösten Stoffe qualitativ oder quantitativ von der Norm erheblich abweicht, oder sich (Deutsches Bäderbuch) durch 1. einen hohen Gehalt an gelösten Stoffen, oder 2. den Gehalt an seltener vorkommenden Stoffen, oder 3. durch ihre höhere Temperatur von den Süßwasserquellen unterscheidet.



Abb. 6. Schuttquelle.

Die geologisch-hydrologischen Vorbedingungen erlauben die Einteilung nach dem Quellmechanismus in 1. absteigende Quellen, 2. aufsteigende Quellen, 3. Überlaufquellen.

Das Wasser der absteigenden Quellen bewegt sich vom „Einzugsgebiete“ zum Quellort

vorwiegend im Gefälle. Es erreicht auf seinem Wege selten Tiefen, in welchen infolge des Temperaturgradienten der Erdrinde höhere Wärmegrade als an der Oberfläche herrschen. Da die Speisung dieser Quellen durch Grundwasser oder unterirdische Wasserläufe zumeist mit luftberührtem Spiegel erfolgt, gleicht sich ihre Temperatur mehr oder weniger der Lufttemperatur an.

Man kann die absteigenden Quellen unterteilen in

a) durch Endigung des Wasserträgers bedingte Quellen. Hierzu zählen die häufigen absteigenden Schichtquellen, die am „Ausbiß“ einer wasserführenden Bodenschicht auftreten, wenn ihre Lagerfläche auf dem undurchlässigen Liegenden gegen den Ausbiß geneigt ist (Abb. 5 a, b, c). Hierher gehören auch die „Schuttquellen“, die aus den großen Schuttkegeln am Fuße hoher Gebirge fließen (Abb. 6), die „Lavaquellen“ am Ende erstarrter klüftiger Eruptiv- und Tuffmassen, endlich die absteigenden Spalten- und Klufftquellen;

b) Quellen, deren Entstehungsursache die Abnahme des Leitungsvermögens des Wasserträgers bildet. Die Leitfähigkeit des Bodens kann durch Abnahme seines Porenvolumens, des Schichtquerschnittes oder des Gefälles vermindert werden (Abb. 7).

In den aufsteigenden Quellen vollführt das Wasser im letzten Teile seines Weges bis zur Quelle eine Bewegung mit vertikaler Komponente. Der Speisungsstrom der aufsteigenden Quellen steht daher durchwegs unter höherem als Atmosphärendruck und besitzt keinen freien Spiegel. Sein Druckgefälle mit

der Tiefe muß überdies die rein statische Druckzunahme um so mehr überschreiten, je größer die Fließgeschwindigkeit und die Bewegungswiderstände sind. Der Mechanismus einer aufsteigenden Quelle setzt daher einen wasserdicht begrenzten Quellweg (Quellschlot, Quellader) voraus, dessen Hohlräume vom Wasser unter Druck restlos erfüllt werden. Die Temperatur dieser aus

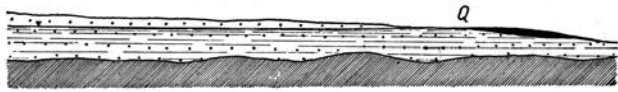


Abb. 7. Quellen der oberbayerischen Moose. (Nach KEILHACK.)

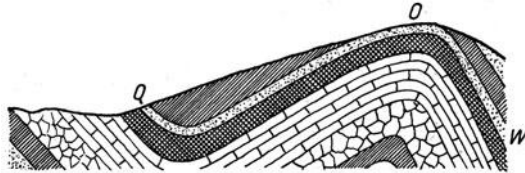


Abb. 8. Aufsteigende Schichtquelle.

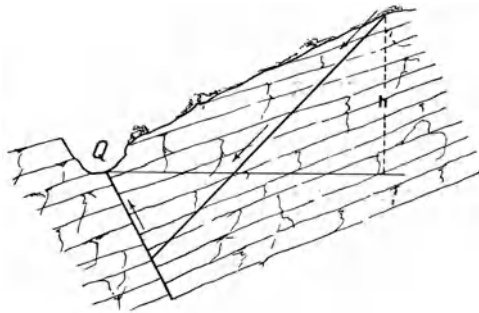


Abb. 9. Spaltenverwurfquelle, schematisch. (Nach HÖFER.)

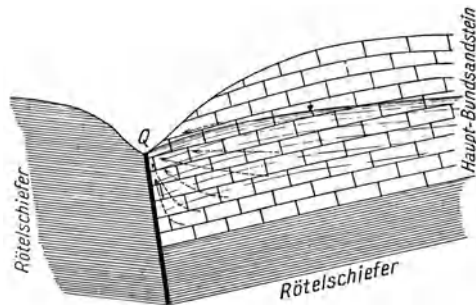


Abb. 10. Erlenbachquelle. (Nach LEPPLA.)

tiefen Erdschichten emporsteigenden Quellen ist — je nach der Weglänge zwischen Einzugsgebiet und Quellort — von der Oberflächentemperatur bis zu gewissem Grade unabhängig. Die Temperatur aufsteigender Quellen, deren Schlot in größere Tiefen hinabreicht, übersteigt die mittlere Jahrestemperatur des Quellortes (Thermen). Nach der Ursache des dynamischen Druckgefälles der aufsteigenden Quellen unterscheiden wir:

1. Quellen, deren Druckgefälle durch die Niveaudifferenz zwischen Einzugsgebiet (Einzugsspiegel) und Quellort erzeugt wird: Artesische Quellen.

2. Quellen, deren Druckgefälle durch Wasserdampf oder Gase verursacht wird: Geiser und gasführende Quellen.

Nach den tektonischen Entstehungsursachen des Quellweges kennt man: a) aufsteigende Schichtquellen (Abb. 8), b) aufsteigende Spaltenquellen (Abb. 9).

Die weitaus größere Zahl der Mineralquellen sind aufsteigende Quellen. Ihr Mechanismus wird weiter unten eingehender behandelt (S. 446f.).

Die Überlaufquellen nehmen eine Mittelstellung zwischen den ab- und aufsteigenden Quellen ein. Sie werden von einem Bodenwasserkörper, zumeist von echtem Grundwasser, gespeist, dessen Stromlinien in den Quellort teils abfallend, teils aufsteigend einmünden. In der Literatur findet man sie vielfach zu den absteigenden Quellen gezählt (Abb. 10).

B. Mineralquellenkunde.

I. Der natürliche Mechanismus der Mineralquellen.

1. Herkunft des Wassers.

Das Wasser der meisten Mineralquellen entstammt dem allgemeinen Wasserkreislauf. Ausgedehnte, komplizierte Wege im Untergrund, die es langsam durchströmt, bieten ihm Gelegenheit zur Lösung und Anreicherung des Mineralgehaltes. Für diese Tiefenzirkulation des Bodenwassers ist das Vorhandensein von Hohlräumen Voraussetzung. LANG hält solche bis 20 km, KING bis in 30 km Tiefe für möglich. Da der Wärmegrad der Erdrinde infolge seines Temperaturgradienten (s. S. 432) ungefähr in 12100 m Tiefe die kritische Temperatur des Wassers (365° C) erreichen dürfte und dort gewiß ein höherer als der kritische Druck (200,5 Atmosphären) herrscht, könnte flüssiges Wasser bis zu 12 km Tiefe vorkommen. Einige Autoren unterscheiden dieses profunde von dem der Oberfläche binnen verhältnismäßig kurzer Zeit wieder zuströmendem vadosen Bodenwasser (POSEPNY¹) bei WEITHOFER „Standwasser“ und „Fließwasser“^{2, 3}.

E. SUESS⁴ stellte all diesem bereits am Kreislauf beteiligten Wasser jenes gegenüber, das als Exhalation erkaltender vulkanischer Magmamassen zum ersten Male der Oberfläche zuströmt. Er bezeichnete es als juvenil und alles übrige Wasser als vados. Die Theorie von der Speisung einzelner Mineralquellen durch solches vulkanisches Wasser erregte vielfach Widerspruch und entfachte eine rege wissenschaftliche Diskussion. Über das Vorhandensein von Wasser im abkühlenden Magma besteht heute kein Zweifel. Beim Erstarrungsprozeß bleibt ein Krystallisationsrest ziemlich lange in flüssigem Zustand, der

¹ POSEPNY: Über die Genesis der Erzlagerstätten. Berg- und Hüttenmännisches Jahrb. 43. Wien 1895.

² K. A. WEITHOFER: Die Karlsbader Thermen und der Bergbau. Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont., Abt. B., Beil.-Bd. 70. Stuttgart 1933.

³ K. A. WEITHOFER: Das Tiefenstandwasser. Zeitschr. Deutsch. geol. Ges. 1936, 88.

⁴ E. SUESS: Über heiße Quellen. Verhandl. Ges. deutsch. Naturforsch. Karlsbad 1902. Leipzig 1903.

zum großen Teil aus Wasser besteht. Als Beispiel für den Ausstoß gewaltiger Mengen von Wasserdampf im Anschluß an eine vulkanische Katastrophe sei das im Jahre 1912 durch den Ausbruch des Katmai in Alaska entstandene „Tal der zehntausend Dämpfe“ erwähnt, wo mehrere zehntausend Fumarolen mit Temperaturen von 100—645° C dem Boden entströmen (Abb. 11). Heute hält die Mehrzahl der Fachleute „einen guten Teil der Mineralquellen unzweifelhaft für vulkanisch oder tiefenmagmatisch bedingt“ (BERG¹). Hierfür spricht neben dem Gehalt einzelner Mineralquellen an Anionen von typisch vulkanischem Charakter,



Abb. 11. Das „Tal der zehntausend Dämpfe“. Schauplatz der Haupttätigkeit. (Nach R. F. GRIGGS.)

der sich aus dem geologischen Aufbau nicht herleiten läßt, nach Untersuchungen des Verfassers auch die durch große Zeiträume konstante hohe Temperatur einzelner Thermen.

2. Der Wärmegehalt der Thermen.

Für den Ursprung des Wärmegehaltes der Thermen wurden folgende Möglichkeiten in Betracht gezogen: 1. Der Wärmevorrat des Erdinneren, 2. wärmeerzeugende chemische Prozesse, 3. die Reibungswärme des zirkulierenden Bodenwassers.

Gegen chemische Prozesse als Wärmequelle sprechen quantitative Überlegungen. Die Reibungswärme könnte immerhin eine gewisse Temperaturerhöhung des Tiefenwassers hervorrufen. Doch bildet der Wärmereichtum des Erdinneren unzweifelhaft die Hauptquelle der Thermenwärme. Bei dem durchschnittlichen Temperaturgradient von 0,03°/m in Europa müssen wir mit Temperaturen von etwa 30° in 1000 m, 60° in 2000 m und fast 100° in 3000 m Tiefe rechnen. Die Wässer der profunden Zirkulation können daher die Temperaturen annehmen, wie sie Thermen aufweisen. Doch darf nicht vergessen werden, daß hiermit eine beständige Abkühlung der Zirkulationsbereiche verbunden wäre, die sich im Hinblick auf die große Ergiebigkeit einzelner Thermen und die hohe spezifische Wärme des Wassers durch Abnahme der Quelltemperatur bemerkbar machen müßte. Die Thermen zeigen jedoch bei jahrzehntelanger exakter Beobachtung keine derartige Temperaturabnahme. Es müßte daher der aus der Tiefe gegen die Oberfläche fließende Wärmestrom die abgeführte Wärme

¹ F. BEHREND u. G. BERG: Chemische Geologie. Stuttgart 1927.

ersetzen. Dieser beträgt etwa 0,00001714 Calorien je Sekunde und Quadratmeter Oberfläche. Eine vadose Therme würde demnach pro Sekundenliter für jeden Celsiusgrad über mittlerer Jahrestemperatur den Wärmestrom von 58,300 qm benötigen, die Thermalsprudel von Bad Nauheim z. B. eine Erwärmungsfläche von 37,2 qkm. Dies läßt auf das Vorhandensein anderer Wärmequellen schließen.

Die Erwärmung durch heißes Kohlendioxydgas, den häufigen Begleiter der Thermen, der unzweifelhaft vulkanischer Herkunft ist, kommt mit Rücksicht auf seine geringe spezifische Wärme nicht in Betracht. So wären z. B. für die Erwärmung der genannten Nauheimer Thermen mit einer Wärmeförderung von 38442 Cal/Min 563 kg CO₂ von 200° C erforderlich, gleich 323000 Liter/Min bei Quellentemperatur und Normaldruck; das sind Gasmengen, wie sie keine Therme führt.

Rechnet man aber mit dem Zusitzen von juvenilem Wasser in Dampfform, das seine Kondensationswärme an das Quellgut überträgt, so lassen sich die konstanten hohen Temperaturen leicht erklären. Beispielsweise könnte eine Komponente von nur 11% juvenilen Wassers die Temperatur von 72° C des Karlsbader Sprudels erzeugen.

3. Herkunft des Mineralgehaltes und der Gase.

Die im Mineralwasser gelösten Stoffe wurden entweder

a) bei der vadosen und profunden Zirkulation des Wassers aus dem Boden aufgenommen, oder sie

b) stiegen als vulkanische Exhalationen aus der Tiefe empor.

Geschieht die Mineralisation im Boden, so ist ihr Charakter durch die chemische Zusammensetzung der Gesteine bedingt, mit denen sich das Wasser in chemisches Gleichgewicht gestellt hat (Abb. 12). Doch können die Mineralwässer während ihrer Wanderung im Boden noch vielfach chemische Umsetzungen erleiden. Im folgenden sei die mutmaßliche Herkunft der wichtigsten in den Mineralquellen vorfindlichen Stoffe kurz angeführt.

Kalium findet sich in geringer Menge in sehr vielen Mineralwässern. Es kann aus Salzlagern des Zechsteins, der Trias und anderer Formationen stammen, aber auch aus der Zersetzung von Silicatgesteinen, wobei aber das K stets gegenüber dem Na zurücktritt, auch wenn im Gestein der K-Gehalt überwiegt.

Natrium fehlt nie gänzlich, sein Gehalt schwankt aber innerhalb weiter Grenzen. In den Solquellen rührt es von der Auslaugung der großen Steinsalzlager her (Abb. 12). Stellenweise ist seine Herkunft aus der Zersetzung von Natronfeldspaten zu erklären, während bei einzelnen Quellen der juvenile Ursprung wahrscheinlich ist.

Lithium findet sich meist nur in geringen Mengen. Es kann aus verwitterten Silicaten herrühren, aber auch juvenilen Ursprunges sein.

Ammonium muß nicht notwendigerweise auf organische Verunreinigungen hinweisen; es findet sich auch in Quellen, bei welchen diese Herkunft ausgeschlossen ist und in vulkanischen Exhalationen. GAUTIER erklärt dann seine Bildung durch Einwirken erhitzten Wasserdampfes auf Silicium- und Metallnitrite.

Calcium kommt entsprechend seiner Verbreitung in der Erdkruste in geringer Menge fast in jedem Mineralwasser vor. Seine Verbindungen sind meist schon im reinen, besonders aber in CO₂-haltigem Wasser löslich. Da in letzterem der Partialdruck des Kohlendioxydes für die Löslichkeit von Bedeutung ist, setzen die calciumhaltigen Mineralwässer beim Entweichen der Kohlensäure Calciumcarbonat als Calcit- oder Aragonitsinter ab.

Magnesium trifft man beinahe in allen Mineralquellen, vorwiegend in Bitterwässern, die sich in oberflächlichen Verwitterungszonen mineralisieren. Bei der Lösung von Dolomit ($MgCO_3$), der sich häufig mit Gips zusammen findet, kommt die größere Verwandtschaft des Hydrocarbonations zum Calcium und des Sulfations zum Magnesium zur Geltung, welche letztere in Lösung gehen.

Eisen findet sich entsprechend seiner Verbreitung und Menge in der Erdrinde (es bildet 5,46% derselben) in allen Tiefenwässern. Es fällt leicht durch Oxydation aus und bildet Quellsinter (Ocker).

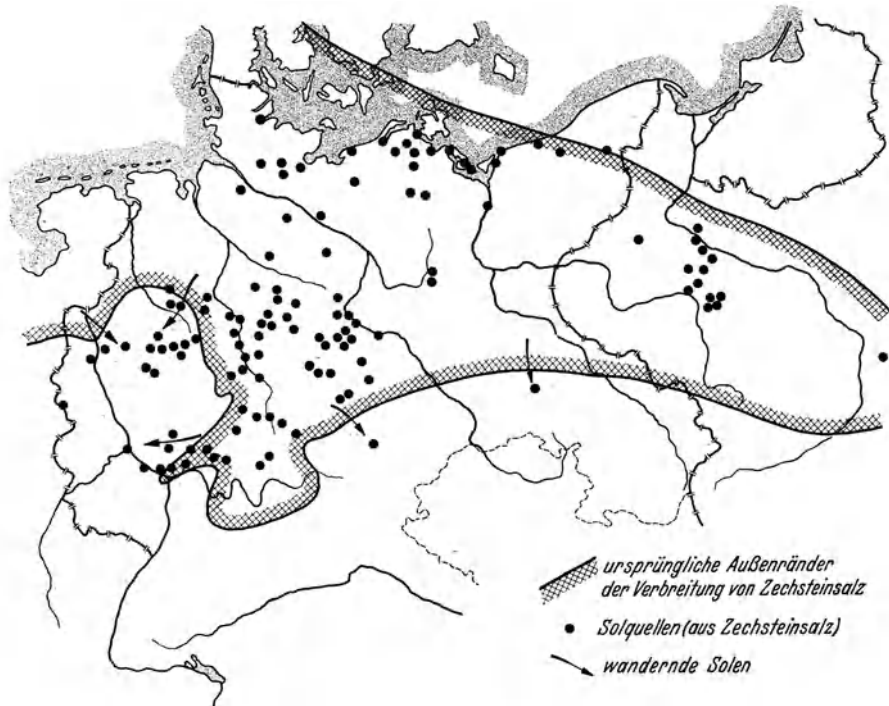


Abb. 12. Kartenskizze der Verbreitung von Zechsteinsalzen und sich aus ihm ableitenden Solquellen in Deutschland. (Nach Lotze 1937.)

Weitere **Schwermetalle** wurden z. B. von MIHOLIĆ¹ in zahlreichen Mineralquellen nachgewiesen. Er ordnet sie nach ihrem Gehalt an solchen in 1. Wässer, in welchen unter den Schwermetallen Nickel und Kobalt überwiegen (z. B. Homburg, Roncegno, Ronneby usw.), 2. Wässer mit überwiegendem Zinn (Vichy, Kissingen, Vrđnik usw.) und 3. Wässer, in denen Blei und Zink vorherrschen (Pyrmont, Levico, Boraćova usw.). MIHOLIĆ findet eine gesetzmäßige Beziehung zwischen diesen Gruppen und dem geologischen Alter ihres Ursprunges. Gruppe 1 soll der archaischen, 2 der variskischen und 3 der alpinen Faltung entsprechen.

Chlor kann juvenilen Ursprunges sein. Es wurde, wie auch Chlorwasserstoff, in vulkanischen Exhalationen nachgewiesen. Der Karlsbader Sprudel fördert im Jahre 650 t Chlor, obwohl sich im weitesten Umkreise keine chlorführenden Gesteine finden. In den meisten Fällen jedoch stammt das Chlor aus Steinsalz- und Abraumsalzlagern, in Deutschland besonders aus solchen der

¹ ST. MIHOLIĆ: Das Vorkommen von Schwermetallen in Mineralwässern. Chemie der Erde. Jena 1933.

mittleren und oberen Zechsteinformationen. Nach KEILHACK, MESTWERDT u. a. dürften auch die in älteren Formationen entspringenden Solquellen (z. B. Kreuznach) ihre Mineralisation auf langem Spaltenwege aus dem Zechstein beziehen. KESSLER¹ spricht den Chlorgehalt dieser Quellen als juvenil an. Auch die Salzlager der Jura- und der Tertiärformation mineralisieren deutsche Solquellen.

Brom, in geringen Mengen häufig Begleiter des Chlors, entstammt gleichfalls den Salzlagerstätten.

Jod findet man in Quellen, deren Muttergestein hohen Gehalt an organischen Stoffen pflanzlichen Ursprunges aufweist, z. B. Posidonienschiefer oder Culmkieselschiefer (BERG).

Fluor tritt gewöhnlich nur in geringer Menge auf. Ein größerer Gehalt deutet auf die juvenile Herkunft des Wassers.

Sulfation stammt wohl zum großen Teil aus dem in der Erdrinde sehr verbreiteten Calciumsulfat, das insbesondere bei Gegenwart von Cl- und Na-Ion leicht in Lösung geht. Es kann auch von der Oxydation von Sulfiden herrühren. Doch versagen alle diese Erklärungen bei Quellen, welche große Mengen von Sulfation fördern, ohne daß im weiten Umkreise sulfatische oder sulfidische Minerale geologisch möglich sind, wie z. B. Karlsbad und Marienbad im Sudetengau. Der Karlsbader Sprudel fördert täglich 4,6 t Sulfation. Hier ist die Schwefelsäure ohne Zweifel juveniler Herkunft. B. WINTER wies die Bildung von Sulfaten durch Einwirkung von SO₂ auf Granit nach. Schwefeldioxyd ist häufiger Bestandteil vulkanischer Exhalationen.

Hydrocarbonation kennzeichnet die alkalischen und erdigen Quellen. Über die Herkunft der Kohlensäure siehe weiter unten.

Borsäure ist meist juvenil. Bekannt sind die vulkanischen Borsäureausströmungen in Toskana. Das häufige Vorkommen der

Kieselsäure in Mineralquellen ist durch ihre Verbreitung und Menge in der Erdrinde (Quarz allein bildet 12,6% der Lithosphäre) und ihre Löslichkeit in heißen alkalischen Wässern bedingt. Doch überschreitet ihr Gehalt mit Ausnahme vereinzelter Fälle (Geiser!) zumeist nicht den gewöhnlichen Süßwassers.

Die **Mineralgase** sind zum großen Teil juvenil. Die überwiegende Menge der **Kohlensäure** stammt aus peripherischen vulkanischen Herden. Kohlensäuregasquellen (Mofetten) sind die ständigen Begleiter tätiger Vulkane, finden sich aber auch als postvulkanische Erscheinungen in den alten Tätigkeitsgebieten des längst erloschenen tertiären Vulkanismus (Abb. 13). Nach BERG² bleibt der Kohlenstoff bei der Erstarrung im sog. Restmagma und tritt zum weitaus größten Teile als vulkanische Kohlensäureexhalation an die Oberfläche. Doch sei nicht alle vulkanische Kohlensäure im strengen Sinne juvenil, da sich unter der Wirkung sehr heißer magmatischer Exhalationen Carbonate in der Tiefe mit freier Kieselsäure in Silicate umwandeln, wobei Kohlensäure frei wird.

Der **Schwefelwasserstoff** der in vulkanischen Gebieten entspringenden Quellen kann im Hinblick auf die häufigen trockenen Ausströmungen dieses Gases bei tätigen Vulkanen als juvenil angesehen werden. In der größeren Zahl der schwefelwasserstoffführenden Quellen dürfte jedoch das Gas aus einem Reduktionsprozeß aus Sulfaten (insbesondere schwefelsaurem Calcium) durch Einwirkung organischer Substanzen herrühren.

Der Gehalt an **Kohlenwasserstoffen** geht zumeist auf bituminöse Ablagerungen zurück. **Methan** findet sich daher häufig in Jodquellen, deren Jodgehalt aus den

¹ P. KESSLER: Die Beziehungen von Erzgängen, Tektonik, Vulkanismus und Schwere zu den bekannteren Heilbädern in Südwestdeutschland. Zeitschr. prakt. Geol. 1927, 3.

² F. BEHREND u. G. BERG: Chemische Geologie. Stuttgart 1927.

gleichen Sedimenten stammt. Es tritt fallweise in solcher Menge auf, daß es „gasführende Quellen“ bildet (s. S. 449).

Sauerstoff und **Stickstoff** dürften zumeist aus der Atmosphäre stammen. Desgleichen die häufig in sehr geringen Mengen nachweisbaren **Edelgase**.

Helium kann als Endprodukt beim Zerfall radioaktiver Elemente entstanden sein.

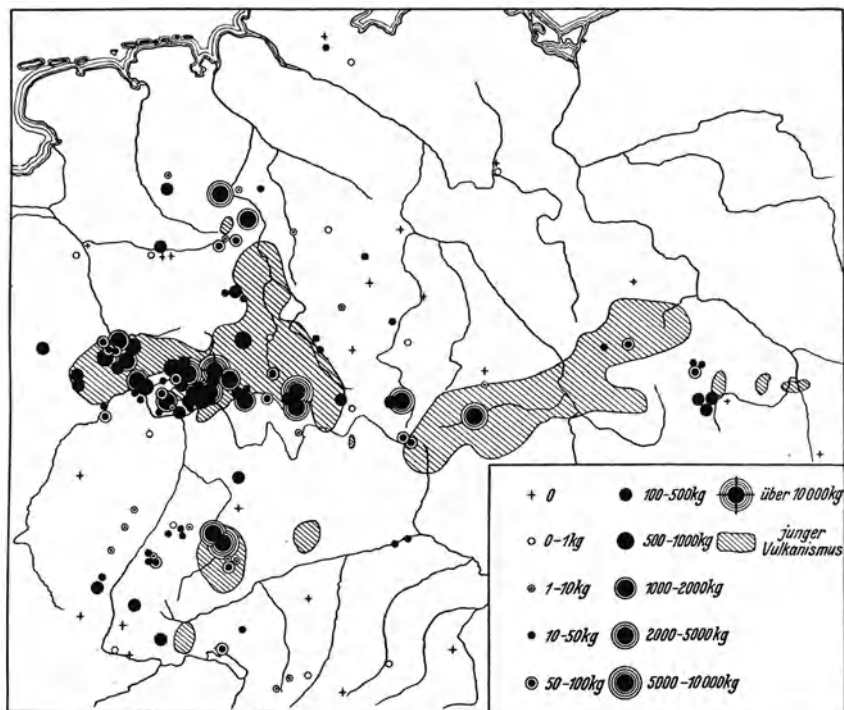


Abb. 13. Die Beziehung zwischen der täglichen Kohlensäureschüttung deutscher Mineralquellen und jungem Vulkanismus. (Nach K. HUMMEL.)

Radon ist entweder vom Wasser bei der Zirkulation aus radiumhaltigen Gesteinen gelöst worden, oder es steht als Zerfallsprodukt mit dem in der Quelle enthaltenen Radiumion im Gleichgewicht.

Wasserstoff wird als vulkanisches Produkt angesehen.

4. Weg und Bewegung des Wassers.

Auch die Mineralquellen können sowohl von Grundwasser als auch von unterirdischen Wasserläufen gespeist werden. Die Form des Grundwassers ist für die Bildung des Mineralwassers insofern günstig, als sie die innige Berührung zwischen Wasser und Gestein nach großen Flächen ermöglicht und genügend Zeit für die Einstellung des chemischen Gleichgewichtes bietet.

Auf dem Wege zutage strömen die Mineralwässer zumeist als unterirdische Wasserläufe. Nur diese Form gestattet ihnen unter verhältnismäßig geringen Widerständen auch quer durch die Schichtenlagerung und durch mächtige sonst undurchlässige Gesteinsmassen aus großer Tiefe an die Oberfläche zu steigen. Tatsächlich wird die Mehrzahl der Mineralquellen von unterirdischen Wasserläufen gespeist und auch die verhältnismäßig seltenen Mineralgrundwässer nahe der Oberfläche beziehen ihr Wasser meist aus solchen.

Daher finden wir im tektonisch gleichförmigen Flachlande weniger Mineralquellen; sie mehren sich in Gebirgsgegenden, wo zahlreiche Spalten und Verwerfer, die ohne oder mit nur geringer Überlagerung ausbeißen, Quellwege bieten und häufen sich in Bezirken, die in geologisch jüngerer Zeit Störungen erlitten haben, besonders wenn diese tektonischen Veränderungen von vulkanischen Eruptionen begleitet waren.

a) Mineralquellensysteme.

Bildet ein tektonisches Ereignis die Ursache für die Entstehung einer Anzahl von Quellen, so spricht man von einem Quellensystem. Liegen die Quellorte



Abb. 14. Die Karlsbader Thermalspalte. Ausbiß beim Mühlbrunn.
(Aus Balneologie und Balneotherapie. Jena 1920.)

linienförmig auf dem Ausbiß einer Verwerferspalte, so bilden sie eine Quell-Linie. Dienen die sich unregelmäßig scharenden Spalten einer Zertrümmerungszone zerstreut liegenden Quellen als Schlote, so spricht man von einem Quellgebiet. Stehen die Quellindividuen eines Systems in erkennbarer hydraulischer Abhängigkeit, so ist es ein Quellensystem im engeren Sinne. Der Zusammenhang kann so innig sein, daß zeitweise ohne äußere Veranlassung ein Ergiebigkeitsaustausch zwischen den Schwesterquellen eintritt („Vikariieren“ der Quellen); er kann sich aber auch erst zeigen, wenn die Ausfließbedingungen einer Quelle und damit ihre Ergiebigkeit, durch künstlichen Eingriff geändert werden.

Die Mineralquellen eines engeren Systems unterscheiden sich meist nur sehr wenig in ihrem chemischen Charakter. Ein Beispiel für ein engeres System mit Quellen verschiedener Mineralisation bietet Marienbad im Sudetengau. Hier setzt sich der Mineralgehalt aus mehreren Komponenten zusammen und der Unterschied resultiert aus verschiedenen Mischungsverhältnissen derselben.

Zeigen Mineralquellen, die offensichtlich einer tektonischen Ursache ihre Entstehung verdanken, keinen hydraulischen Zusammenhang, so bilden sie ein Quellensystem weiteren Sinnes.

Beispiele von Quellensystemen. Die große Verwerferzone des Egergrabens im Sudetengau dient zahlreichen Sauerlingen, Mineralquellen und Thermen als Weg zutage (Karlsbad, Teplitz-Schönau, Krondorf, Bilin usw.). Sie sind durchwegs als postvulkanische Erscheinungen des tertiären Vulkanismus anzusprechen, von dem noch viele Eruptivkuppen und -decken zeugen. Die

Quellen dieser „Böhmischen Thermalspalte“ (Laube) bilden ein großes Quellsystem im weiteren Sinne, doch sind gegenseitige Beeinflussungen benachbarter Spaltenwässer beobachtet worden (s. unter Quellenschutz S. 483).

Die Karlsbader Thermen bilden für sich ein System engeren Sinnes. Sie steigen auf einem Verwurf zutage, der das Karlsbader Granitgebirge, NNW—SSO streichend und fast vertikal einfallend, durchschneidet. Sie schütten insgesamt etwa 2000 Minutenliter Thermalwasser und schätzungsweise 6000 Minutenliter Kohlendioxidgas. Die einzelnen Thermen des Systems sitzen teils auf der Hauptspalte, teils auf verschiedenen einfallenden Seitenspalten der Verwurfszone. Die Sprudelquellen entspringen einem ehemals vom

Thermalwasser, wahrscheinlich in einem seeartigen Stau aufgebauten, von Hohlräumen durchsetzten aragonitischen Sintergebilde (Sprudelstein, Sprudelschale). Die Karlsbader Quellen sind muriatisch-alkalisch-salinische, mit Kohlensäure gesättigte Thermen mit Temperaturen von 43—73° C. Interessant sind die Temperaturdifferenzen der einzelnen

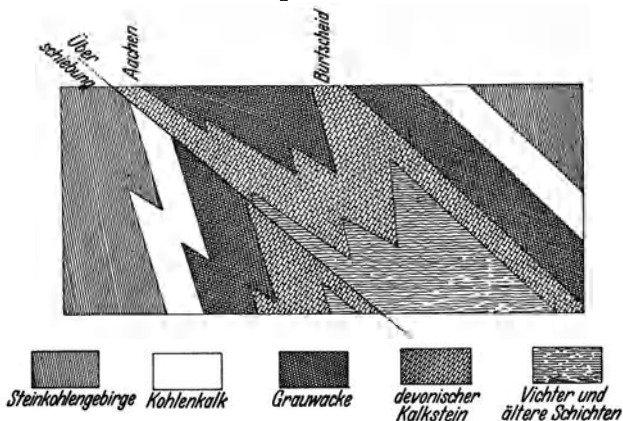


Abb. 15. Geologisches Profil von Aachen. (Nach J. BEISSEL.)

Quellen des Systems, welche angesichts der geringen Konzentrationsunterschiede der Abkühlung in den Quellwegen zugeschrieben werden müssen. Hier wurde einige Male die Erscheinung des Vikariierens beobachtet (Abb. 14). Die Unabhängigkeit der Karlsbader Quellen von den Niederschlagsverhältnissen, ihr Reichtum an juvenilem Gas, die konstante hohe Temperatur und die Eigenart ihrer chemischen Zusammensetzung, welche sich nicht aus ihrem Muttergestein Granit herleiten läßt, veranlaßten E. SUSS im Jahre 1902 zur Aufstellung der Theorie der juvenilen Quellen¹.

Die Thermen von Aachen² entspringen devonischen Kalkschichten des „Aachener Sattels“. Paläozoische Schichten bilden ein System zusammengepreßter, gegen Norden überkippter Falten mit Überschiebungen. Die klüftigen oberdevonischen Kalke, die Träger des Thermalwassers, sind im Hangenden und Liegenden von undurchlässigen Ablagerungen eingeschlossen. Der Ausbiß zweier paralleler Faltenachsen dieser Kalkschichten bildet an der Oberfläche zwei gleichlaufende streifenförmige Zonen: die Thermalzonen von Aachen und Burtscheid. Bei den einzelnen Thermalquellen jeder dieser Zonen wurde ein gegenseitiger hydraulischer Zusammenhang festgestellt, die Zonen selbst zeigten sich bisher voneinander unabhängig: ein Quellsystem im weiteren Sinne, bestehend aus zwei engeren Systemen. Die Falten selbst zeigen eine schwache Wölbung, deren Achse normal zur Faltenachse steht; senkrecht zur Faltenachse wurden Spalten festgestellt. Solchen tiefreichenden Spalten schreibt BEISSEL die Rolle der Zubringer des Thermalwassers zu, dessen Einzugsgebiet er am

¹ SUSS, E.: Über heiße Quellen. Verhandl. Ges. dtsh. Naturforsch. Karlsbad 1902. Leipzig 1903.

² J. BEISSEL: Der Aachener Sattel und die aus demselben vordringenden Thermalquellen. Aachen 1886.

Nordfuß des Vennegebirges sucht, woselbst der devonische Kalkzug in den Tälern der Vesder, des Raerener Baches, Falken und Fichtbaches unbedeckt ansteht. Die Aachen-Burtscheider Thermen schütten insgesamt 3500—4200 Minutenliter Wasser; einzelne Quellen erreichen fast 74° C Temperatur. BEISSEL führt ihre Erwärmung auf den Wärmestrom der Erdrinde zurück. Nach dem

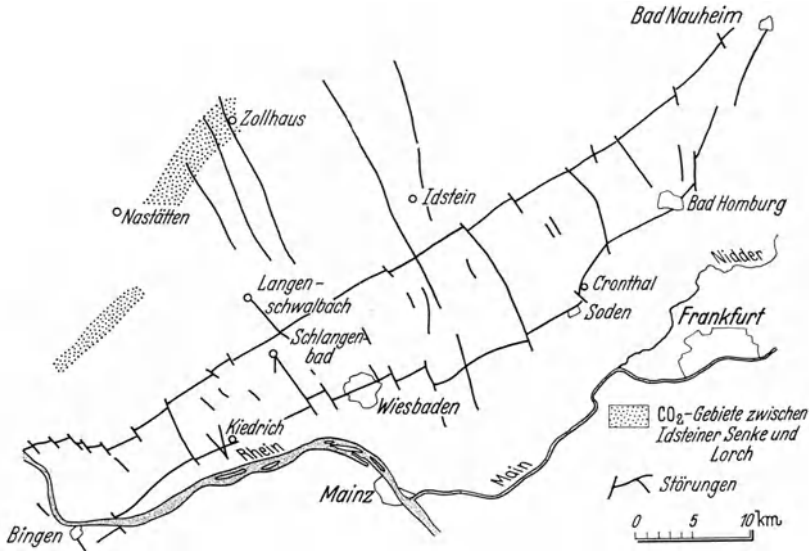


Abb. 16. Kartenskizze des Taunusrandes, seiner Störungen und Mineralquellen. (Etwas verändert nach MICHELS.)

auf S. 440 Gesagten ist eine Erwärmung durch juvenilen Wasserdampf wahrscheinlicher. Auch das im Gebirge fehlende Chlor weist auf juvenile Bestandteile hin (Abb. 15).

Ein typisches Beispiel für Systeme weiteren Sinnes bilden die Taunusrandquellen (Abb. 16).

b) Der Mechanismus der aufsteigenden Quellen.

Die meisten Mineralquellen sind „aufsteigende Quellen“, d. h. ihr Quellgut bewegt sich wenigstens im letzten Teile des Quellweges zum Quellorte mit vertikal aufwärts gerichteter Komponente. Dies ist besonders für die Fassungs-technik von Wichtigkeit. Absteigende Mineralquellen finden sich selten. Hierher zählen z. B. jene Bitterwässer, die als Grundwasser ihren Mineralgehalt, speziell das Sulfation, durch Auslaugung von oberflächennahen Verwitterungsprodukten gewannen und aus Brunnenfassungen gehoben werden.

Im nachstehenden sei der Mechanismus einer aufsteigenden vadosen Quelle schematisch skizziert. In der Natur sind durch komplizierte Verzweigungen, der Quellwege mit zahlreichen Querschnitts- und Richtungsänderungen, wechselnder Bewegung als Grundwasser und in Form unterirdischer Wasserläufe viel verwickeltere Verhältnisse anzunehmen. Abb. 17 zeigt ein solches Schulbeispiel. E sei das Druckniveau des Einzugsgebietes, Q der Quellort, $v-O$ ihr Niveauunterschied. Wäre der Quellschlot bei U geschlossen, so bedeuteten links die Linien $Q-o$ und $E-v$, rechts $Q'-u'$ und $E'-U'$ die statischen Drucklinien der beiden Äste. Links das Niveau, bis zu welchem in einer Bohrung das Wasser aufsteigen würde, z. B. bei C bis c , wobei $K-c = K'-c'$; bei D bis d , wobei $P-d = P'-d'$. Im Fließzustande treten an die Stelle dieser statischen

Drucklinien die hydrodynamischen $E-p-Q$ bzw. $E'-W-Q'$. Der dynamische Druck ist im absteigenden Aste kleiner, im Steigschloße größer als der statische. Der jeweilige Vertikalabstand zwischen den Linien $E-Q$ und $E-N$ bzw. die horizontale Entfernung der Linien $E'-W-Q'$ und $E'-U'$ entspricht der bis zu diesem Punkte zur Überwindung des Bewegungswiderstandes verbrauchten Druckhöhe. Die Form der Linie $E-p-Q$ und $E'-W-Q'$ ist daher von den Widerständen des Quellweges, bedingt durch die Querschnittsverhältnisse, Rauhmigkeit, Krümmungen usw. abhängig. In der Abb. 17 wurden gerade Drucklinien gewählt.

Wäre die Quelle bei Q absolut dicht gefaßt, so könnte man sie in Rohren hochleiten („spannen“). Geschieht dies bis zum Punkte H , so schwenkt die

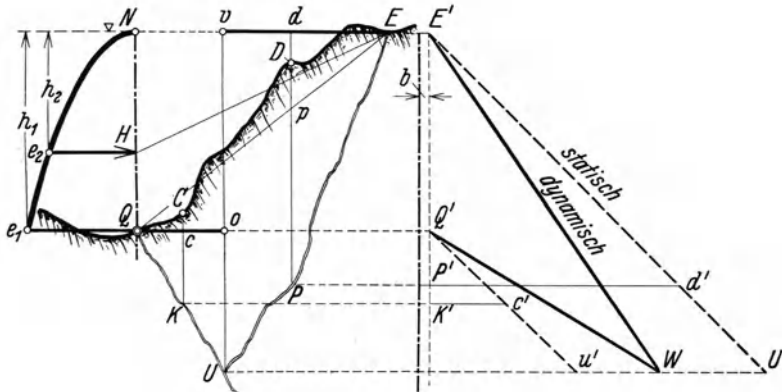


Abb. 17. Druck- und Ergiebigkeitsverhältnisse bei einer vadosen aufsteigenden Quelle.

Drucklinie in die Lage $E-H$; das Druckgefälle ist jetzt ein geringeres, daher auch die Fließgeschwindigkeit und Ergiebigkeit kleiner. Trägt man die Ergiebigkeit als Abszissen in der zugehörigen Spannungshöhe auf, so entsteht die Ergiebigkeitshöhenkurve e_1-e_2-N . Sie besitzt im Punkte N , dem piezometrischen Niveau der Quelle, ihren Scheitel, entsprechend der Ergiebigkeit O bei abflußlosem Stagnieren der Quelle. Die Ergiebigkeit ist also eine Funktion der „Spannungshöhe“ oder des Auslaufniveaus der Quelle. Erfolgt die Speisung der Quelle durch unterirdische Wasserläufe, so kann man erwarten, daß analog den Gesetzen des Fließens in unter Druck erfüllten Rohren das Quadrat der Ergiebigkeit proportional dem Druckhöhenverluste ist: $e^2 = c \cdot h$, wobei c , die Leitungszahl, die Widerstände des Quellweges zum Ausdruck bringt; die Ergiebigkeitskurve ist dann eine Parabel.

Besitzt der Speisungsstrom auch nur in Teilstrecken den Charakter von Grundwasser, so mindert sich der Exponent von e in obiger Gleichung und die Ergiebigkeitshöhenkurve nähert sich der Geraden. In beiden Fällen würden theoretisch zwei Punkte, d. h. zwei Ergiebigkeitsmessungen in zwei verschiedenen Spannungshöhen zur Konstruktion der Kurve genügen. Mit Rücksicht auf die Unsicherheit des Kurvencharakters und wegen des Schließens „aus dem Kleinen ins Große“ wird man in praktischen Bedarfsfällen möglichst viele Punkte bestimmen, um die Kurve empirisch zu konstruieren.

Zum mindesten aber ist es empfehlenswert, für jede gut gefaßte aufsteigende Quelle den „Änderungswert“ zu bestimmen, d. i. die Änderung der Schüttung bei Hebung und Senkung des Auslaufniveaus um einen Meter; eine wichtige, zur Charakteristik des Quellindividuums gehörende Konstante.

Häufig ist die Ergiebigkeitsfunktion nicht einheitlichen Charakters, sondern setzt sich — hintereinander — aus einzelnen Ästen zusammen, welche entweder stetigen Übergang zeigen oder durch Unstetigkeitsstellen getrennt sind. Abb. 18 stellt z. B. den Fall dar, daß ein Nebenaustritt der Quelle erst von einem bestimmten Spannungsniveau an zu schütten beginnt. Die Quelle sei bei A gefaßt, in PN liege ihr piezometrisches Niveau und der Scheitel der Ergiebigkeitsparabel $PN—Z—R$. Bei B befindet sich die Ausmündung eines Seitenarmes des Quellweges, welche durch eine wasserdurchlässige Überlagerung der Sicht entzogen sein kann. Je tiefer der Abzweigungspunkt C des Seitenarmes liegt, desto höher wird in demselben das Quellwasser stagnieren, denn der Niveauunterschied zwischen dem Spiegel im Seitenarm und dem Auslaufe A ist das Maß des Druckabfalles, also der Bewegungswiderstände in der Schlotstrecke $C—A$, und um so größer, je länger diese ist. Die Linie $U—C'—A$ versinnbildlichte schematisch den Verlauf der Drucklinie des Quellstromes vom Ursprung über C zum Auslauf A . Der wirkliche Verlauf ist fallweise durch Form und Widerstände des Quellweges bedingt. Wird bei A der Quellspiegel gehoben, so steigt entsprechend der Spiegel unter B und erreicht bei der Spannung 1 die Ausmündungsstelle B . Bei fortgesetzter Hebung teilt sich der Quellstrom bei C in

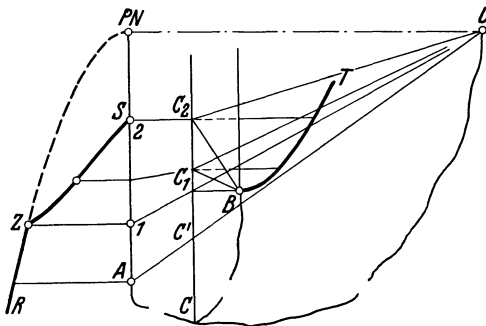


Abb. 18. Einfluß eines wilden Seitenaustrittes auf die Ergiebigkeitskurve einer aufsteigenden Quelle.

zwei fließende Äste $C—A$ und $C—B$ und die Quellergiebigkeit zerfällt in zwei Komponenten. Je höher wir bei A spannen, um so mehr wird die unsichtbare Komponente B auf Kosten des Auslaufes zunehmen; sie folgt in Abhängigkeit von der Druckhöhe in C der Ergiebigkeitslinie $B—T$ (Parabel). Bei der Spannungshöhe 2 genügt das Druckgefälle $C_2—B$, um die gesamte Ergiebigkeit durch die Seitenspalte $C—B$ zu fördern, der Auslauf A stellt seine Tätigkeit ein und stagniert bei S . Der Spannungsversuch beim Auslaufe A ergibt daher die Ergiebigkeitslinie $R—Z—S$ mit einem Knick bei Z und spitzer Endigung beim scheinbaren piezometrischen Niveau S (Abb. 18).

Nicht immer hat das für die Fließbewegung der Quelle notwendige Druckgefälle seine Ursache in der Niveaudifferenz zwischen Einzugsgebiet und Quellort; in Einzelfällen kann der Druckunterschied zwischen dem absteigenden und aufsteigenden Ast des Quellweges auch durch eine Differenz der Spez. Gewichte des Quellgutes zustande kommen. So sehen manche Autoren in der Gewichtsverminderung des Wassers durch Erwärmung und durch Gasabsorption die Möglichkeit zur Bildung des Druckgefälles. Doch gibt die Rechnung, daß die geringe Verminderung des Spez. Gewichtes durch Erwärmung kaum die alleinige Ursache der Wasserbewegung darstellen kann. Die Gewichtsverminderung durch Gasabsorption kommt gerade bei dem Gase, das in den weitaus meisten Fällen das Wasser begleitet, der Kohlensäure, in Wegfall, da durch die Lösung dieses Gases das Spez. Gewicht vergrößert wird. Befindet sich jedoch ein überschüssiger, nicht gelöster Teil der Gase in Form von Gasblasen dem Quellgute beigemischt, so kann er dessen Spez. Gewicht so bedeutend herabsetzen, daß hierdurch allein das Fließen der Quelle ermöglicht wird, selbst in Fällen, in welchen das Niveau des Einzugsgebietes tiefer liegt als der Quellauslauf. Es ist dann die im Gase in der Tiefe gespeicherte potentielle Druckenergie, welche durch Expansionsarbeit diese Mehrleistung schafft. Eine große Zahl der

bedeutenden Mineralquellen gehört zu diesen „gasführenden“ Quellen; da dieselben bei der Fassung und bei ihrem Schutze besondere Aufmerksamkeit erheischen, wird im folgenden ihr Mechanismus erläutert.

e) Geiser und gasführende Quellen.

Geiser. Die Geiser sind immer periodisch tätige Quellen. Ein Bodenwasser füllt mit kontinuierlicher Zuströmung allmählich ihren Schlot. Es braucht kein positives piezometrisches Niveau zu besitzen, kann aber auch nach erfolgter Füllung gleichmäßig überwallen. Die Eruption wird durch plötzliche Dampfbildung oder Gasexpansion hervorgerufen. Schon BUNSEN erklärte den Mechanismus der Dampfgeiser richtig wie folgt:

Der Wasserinhalt des Schlotes wird durch Wärme vulkanischen Ursprunges erhitzt. Die Erwärmung kann durch Übergang vom Gestein erfolgen, wahrscheinlicher durch vulkanischen Dampf. Infolge des Siedeverzuges durch Druck erreicht das Wasser in der Tiefe des Schlotes Temperaturen von über 100°, ohne zu sieden. BUNSEN maß an einem im Schlote des großen Geisers auf Island versenkten Thermometer Wärmegrade bis 127,5° C. Setzt endlich an irgendeiner Stelle des Schlotes das Sieden ein, so hebt der gebildete Wasserdampf die Wassersäule und bringt hierdurch die überhitzten Wassermassen in Zonen niederen Druckes, also niederer Siedetemperaturen. Der Siedeprozess ergreift immer mehr Wasser, und die plötzlich erzeugten großen Dampfmengen stoßen das Wasser über die Oberfläche. Damit ist nur das Prinzip dargestellt. In der Natur kann und wird der Mechanismus der Geiser, z. B. durch an den Schlot angeschlossene unterirdische Hohlräume, durch mehrere Erwärmungsstellen usw. häufig verwickelter sein.



Abb. 19. „Castle“-Geiser in Eruption. Yellowstone-Park.
(Aus ANDRÉE: Geologische Charakterbilder.)

Bekannt sind die im langsamen Ersterben begriffenen Geiser der Insel Island und die großartigen Dampfgeiser im Yellowstoneparke der Vereinigten Staaten (Abb. 19).

Bekannt sind die im langsamen Ersterben begriffenen Geiser der Insel Island und die großartigen Dampfgeiser im Yellowstoneparke der Vereinigten Staaten (Abb. 19).

Der Mechanismus der Gasgeiser wurde von ALTFELD erklärt¹. Der Schlot wird durch kleine Zuflüsse gespeist, welche zu seiner Füllung mehrere Stunden benötigen; überdies münden in den Schlot kohlenstoffführende Spalten, deren Druck in größerer Tiefe durch einen engen Querschnitt abgedrosselt ist. Bei entleertem Schlot bläst der gesamte Gasinhalt der Kohlenstoffsapalten, einschließlich aller kommunizierender Hohlräume oberhalb der Drosselstelle, bis zu niederem Drucke ab. Das den Schlot füllende Wasser dringt nun in die Gaswege ein und sperrt sie ab. Der Gasdruck oberhalb der Drosselstelle nimmt infolge der steten Zuströmung allmählich zu, doch hält ihm die ansteigende Wassersäule während der Pause noch das Gleichgewicht. Die schließlich einsetzende Gasausströmung vermindert durch Wasserverdrängung den Druck im Schlote, die gasgefüllten Hohlräume beginnen daher zu expandieren, und

¹ E. ALTFELD: Die physikalischen Grundlagen des intermittierenden Kohlenstoffsprudels zu Namedy bei Andernach a. Rh. Zeitschr. prakt. Geol. 1914.

es kommt zur Eruption. ALTFELD hat die Möglichkeit seiner Theorie experimentell bewiesen.

Gasführende Quellen. Zwischen Geisern und gasführenden Quellen besteht ein prinzipieller Unterschied. Bei den ersteren wird das Wasser chargenweise durch periodische Gas- oder Dampfexpansion gleich einem Geschoß aus dem Schlote getrieben, wobei der nach dem Prinzip der gleichen Aktion und Reaktion eintretende Rückstoß von der Schlotbasis aufgenommen wird. Die gasführenden Quellen fließen kontinuierlich. Durch die im Quellgut verteilten Gasblasen wird sein Spez. Gewicht vermindert. Dieser Effekt wird im Zuge des Aufsteigens durch die Expansion des Gases vergrößert. Dabei wird kein Reaktionsdruck auf die Schlotbasis ausgeübt, eine solche ist überhaupt nicht vorhanden. Der Mechanismus der gasführenden Quellen gleicht dem einer „Mammuthpumpe“. In diesen Pumpen wird die Flüssigkeit durch Einpressen von Luft in das Steigrohr gehoben. Die zur Hebung nötige Energie konsumiert der Luftkompressor. Bei den gasführenden Quellen ruht sie als potentielle Druckenergie in dem in der Tiefe bei hohem Druck absorbierten Gase und setzt sich durch allmähliche Evasion und Expansion desselben in kinetische Energie um. In dem aufsteigenden Schlote der gasführenden Quellen¹ bewegt sich ein mechanisches Gemisch von Wasser und Gasblasen, für dessen Bildung es zwei Möglichkeiten gibt: In den steigenden Ast einer aufsteigenden Quelle mündet eine Gasquelle; das Wasser absorbiert entsprechend Druck und Temperatur einen Teil des Gases, während sich der Überschuß mechanisch beimengt. In dieser Weise dürfte sich die Bildung der meisten Kohlensäuerlinge vollziehen. Das Gas kann aber auch ursprünglich mit dem Wasser aus der Tiefe aufsteigen (z. B. bei den juvenilen gasführenden Quellen). Es ist dann infolge des hohen Druckes in der Tiefe völlig gelöst und scheidet sich infolge der Druckabnahme beim Aufsteigen allmählich aus der Lösung.

Zumeist bildet Kohlensäure den gasförmigen Bestandteil des Quellgutes. In Naphthagebieten finden sich gasführende Quellen und Gasgeiser mit Kohlenwasserstoffen, zufällig beim Bohren nach Naphtha erschoten.

Da die gasführenden Quellen ununterbrochen fließen, müssen sie ein Druckgefälle zur Tiefe besitzen, das die statische Druckzunahme überschreitet. Während jedoch bei den gewöhnlichen aufsteigenden Quellen der Überdruck von einem höher gelegenen Speisungsniveau herrührt, entsteht die Druckdifferenz bei den gasführenden Quellen durch Verminderung des statischen Druckes im aufsteigenden Schlote. Der statische Druck von Flüssigkeitssäulen gleicher Höhe ist proportional ihrem Spez. Gewichte. Das Spez. Gewicht des Gas-Wassergemisches ist um so kleiner, je größer sein volumprozentueller Gasgehalt ist. In inkompressiblen Medien nimmt der statische Druck wegen der Konstanz des Spez. Gewichtes proportional der Tiefe zu; die graphische Darstellung der Druck-Tiefenfunktion ist eine Gerade, deren Neigungswinkeltangente zur Vertikalen das Spez. Gewicht ausdrückt. Das Gas-Wassergemisch ist kompressibel. Das gesamte Gasvolumen nimmt nach dem MARIOTTESchen Gesetz verkehrt proportional dem Druck ab, überdies geht davon, nach dem HENRYSchen Absorptionsgesetz ein immer gleiches Volumen (nicht Menge!) pro Liter Wasser in Lösung. Daher wächst das Spez. Gewicht des Gemisches mit dem Drucke, nimmt also mit der Tiefe zu und mit ihm der Neigungswinkel der Drucklinie. Bei Gas-Flüssigkeitgemischen ist daher die statische Druck-Tiefenlinie eine Kurve; ihre Neigung zur Vertikalen nimmt nach aufwärts ab. In gasführenden Quellen nimmt der Druck gegen die Tiefe langsamer zu als im Wasser. Ein und derselbe Druck vermag daher in der gasführenden Quelle eine höhere

¹ R. KAMPE: Zur Mechanik gasführender Quellen. Ing.-Zeitschr. Teplitz-Schönau, 1922.

Flüssigkeitssäule zu tragen als in der gasfreien, und bei gleich hohen Säulen infolge des größeren Überdruckes eine größere Geschwindigkeit zu erzeugen bzw. Wassermenge zu bewegen.

Unter bestimmten vereinfachenden Voraussetzungen läßt sich die Gleichung der statischen Drucklinie, gleichsam als „Normalfall“, wie folgt ableiten¹: Es sei

G das Gewicht der die Gewichtseinheit Wasser begleitenden Gasmenge,
 η das Spez. Gewicht des Gases beim Drucke 1 und der herrschenden Temperatur,

λ die OSTWALDSche Löslichkeitszahl des Gases im Wasser bei der herrschenden Temperatur,

p der jeweilige spezifische Druck,

h die Tiefe des Fließquerschnittes unter dem Auslauf,

b der atmosphärische Luftdruck.

Dann ist das Spez. Gewicht des Gas-Wassergemisches beim Drucke p

$$\gamma = \frac{\text{absolutes Gewicht}}{\text{Volumen}} = \frac{1 + G}{1 + \frac{G}{\eta \cdot p} - \lambda}.$$

Das G im Zähler kann mit Rücksicht auf seine geringe Größe vernachlässigt werden. Für $\frac{G}{\eta}$ setzen wir die Konstante r , d. i. das Volumen der Gasmenge G , gemessen beim Drucke = 1, und erhalten

$$\gamma = \frac{1}{1 + \frac{r}{p} - \lambda}. \quad (1)$$

Innerhalb eines Höhendifferentials $d h$ lassen wir Proportionalität des Druckes mit der Tiefe gelten, da der hierbei begangene Fehler bei der Integration verschwindet. Es ist also der unendlich kleine Druckzuwachs von der Tiefe h zu $h + d h$

$$d p = \gamma \cdot d h. \quad (2)$$

Wir lösen nach $d h$ auf und setzen den Wert für γ ein:

$$d h = \frac{d p}{\gamma} = d p - \lambda d p + r \frac{d p}{p}.$$

Integriert man zwischen den Grenzen $p = p$ und $p = b$:

$$\int d h = \int d p - \lambda \int d p + r \int \frac{d p}{p} + \text{const}$$

oder

$$h = p - b - \lambda \cdot (p - b) + r \cdot \log \text{nat} \frac{p}{b}. \quad (3)$$

Die Gleichung $h = p - b$ entspräche der Drucklinie im reinen Wasser; die Glieder $r \cdot \log \text{nat} \frac{p}{b} - \lambda \cdot (p - b)$ besagen, um wieviel tiefer erst derselbe Druck in der gasführenden Quelle auftritt.

Bei einem bestimmten Mindestdruck P („Grenzdruck“) ist alles Gas vom Wasser absorbiert; unterhalb der Grenzdruckzone nimmt der statische Druck wie in gewöhnlichen Wasserquellen, d. i. proportional der Tiefe zu. Der Grenzdruck rechnet sich aus der Gleichung: Gasvolumen = Absorptionsvolumen, also

$$\frac{G}{\eta P} = \lambda \quad \text{mit} \quad P = \frac{G}{\eta \lambda}. \quad (4)$$

in Abb. 20 sind die Druck- und Ergiebigkeitsverhältnisse einer durch unterirdischen Wasserlauf gespeisten gasführenden Quelle dargestellt. $A-B$ ist der

¹ R. KAMPE: Zur Mechanik gasführender Quellen. Ing.-Zeitschr. Teplitz-Schönau, 1922.

Luftdruck im Quellorte, $A, B-W$ die Gerade der statischen Druckzunahme im Wasser, $B-E$ die Drucklinie im ruhend gedachten Gas-Wassergemisch. In der Tiefe T herrscht der Grenzdruck P ; hier ist noch alles Gas in Lösung, die Drucklinie geht tangentiell in eine Gerade über. $U-D$ sei der Innendruck in der Tiefe U , da $U-D$ kleiner als $U-W$, würde er zum Antrieb einer gewöhnlichen aufsteigenden Quelle nicht hinreichen; diese würde mit negativem piezometrischen Niveau bei S stagnieren. Durch Pumpen gehoben gäbe sie bei Absenkung bis M bzw. R die Ergiebigkeiten e_2 und e_1 , welche, die Speisung durch unterirdischen Wasserlauf vorausgesetzt, als Ordinaten einer Parabel mit D als Scheitel erfüllen müssen.

Machen wir die Fußpunkte dieser Ordinaten zu Ausgangspunkten der Drucklinien der gasführenden Quelle, so ergeben deren obere Endigungen die zu den betreffenden Schüttungsmengen gehörenden Spannungshöhen, also die „Ergiebigkeitshöhenkurve“ der Quelle, in diesem Falle auch eine Parabel.

In der fließenden Quelle folgt der Druck einer dynamischen Druckfunktion (Linie $D-B$), in welcher das allmähliche Verzehren des Überdruckes $E-D$ durch die Bewegungswiderstände Ausdruck findet. Ihre Gestalt ist von den Schlotverhältnissen abhängig und entzieht sich der Berechnung.

In Gleichung (3) fehlt eine Querschnittsgröße; die statische Druckfunktion in gasführenden Quellen müßte demnach — wie bei reinen Flüssigkeiten — unabhängig von der geometrischen Form des Fließquerschnittes sein. Die Natur lehrt uns jedoch anderes: Die Querschnittsverhältnisse des Quellweges üben tatsächlich auf das Verhalten der gasführenden Quelle einen weitgehenden Einfluß. Die Ursache dieses Widerspruches ist

die bisher und insbesondere bei Entwicklung der Gleichung (1) gemachte Voraussetzung gleicher Geschwindigkeiten von Gas und Wasser, welche Bedingung in der Natur nur in besonderen Fällen annähernd erfüllt ist.

Im allgemeinen besitzt das Gas eine relative Geschwindigkeit gegenüber dem Wasser. Die Ursache ist der Auftrieb, den die Gasblasen im Wasser erleiden. Das Gas-Wassergemisch stellt ein Massensystem dar, dessen Teile geometrische Verschiebungen gegeneinander dulden. Bei solchem herrscht unter dem Einfluß der Schwerkraft so lange Bewegung, bis der Schwerpunkt die tiefstmögliche Lage einnimmt. Nicht mischbare Flüssigkeiten schichten sich daher nach abnehmenden Spez. Gewichten übereinander. Auch in Gas-Wassergemischen ist diese Schichtung beständig im Gange, indem die leichteren Gasblasen emporsteigen. Die Blasen vollführen demnach zwei gleichgerichtete Bewegungen: mit dem Wasser und relativ gegenüber dem Wasser, daher als Resultierende die Summe beider Bewegungen.

Denkt man in jedem Horizontalschnitte durch den Quellschlot die Schnittflächen der Gasblasen zu einem Gasquerschnitt summiert, so bilden diese kontinuierlich aufeinanderfolgenden Querschnitte einen idealen Gasschlot, der von einem gedachten Wasserschlot so begleitet ist, daß beide die Quellader

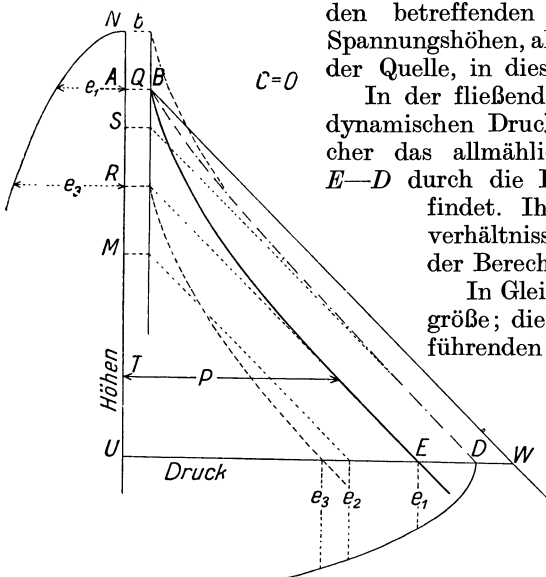


Abb. 20. Druck- und Ergiebigkeitsverhältnisse einer gasführenden Quelle.

restlos ausfüllen. Es ändert an dem Ergebnis nichts, wenn man diese gedachten Verhältnisse den Überlegungen über die Gewichts- und Druckverhältnisse zugrunde legt. Bei Vernachlässigung des Gasgewichtes ist das Spez. Gewicht des Quellgutes im Querschnitt f der Quellader, bestehend aus der Gasfläche f_g und der Wasserfläche $f-f_g$

$$\gamma = \frac{f-f_g}{f}. \quad (5)$$

Für jeden der beiden Schlote gilt die Fließgleichung: Querschnitt mal Geschwindigkeit ist gleich dem sekundlichen Volumen; je größer die Geschwindigkeit bei gleicher Menge, um so geringer der Querschnitt. Die Voreilgeschwindigkeit des Gases vermindert also den Gasquerschnitt und vergrößert mithin nach Gleichung (5) das Spez. Gewicht; je größer die Voreilgeschwindigkeit, um so größer das Spez. Gewicht, um so geringer die günstige Wirkung des Gases in den Quellen. Bei der theoretischen Relativgeschwindigkeit $c = \infty$ des Gases gegenüber dem Wasser müßte sich der Gasschlot zum Querschnitt $f_g = 0$ zusammenschnüren, also die Verhältnisse wie in gasfreiem Wasser herrschen, bei $c = 0$ hingegen treten die im vorausgehenden erörterten Verhältnisse [Gleichung (3)] als günstigster Grenzfall ein.

Die Größe der Voreilgeschwindigkeit wird durch die Querschnittsverhältnisse des Schlotes erheblich beeinflusst. In einem Schlote mit kreisförmigem Querschnitt von 150 mm Durchmesser wurde sie vom Verfasser mit durchschnittlich 0,40 m/Sek. ermittelt. In weiteren Quellwegen nimmt sie rasch zu, in engeren nähert sie sich dem Werte Null. (Über die Größe von c siehe ¹⁻⁶.)

Unter Berücksichtigung der Voreilgeschwindigkeit c fand Verfasser ⁷ den Ausdruck für das Spez. Gewicht des Gemisches

$$\gamma = \frac{1}{2n} \cdot \left(n + \frac{r}{p} - 1 \right) \pm \sqrt{\left[\frac{1}{2n} \cdot \left(n + \frac{r}{p} - 1 \right) \right]^2 + \frac{1}{n}}. \quad (6)$$

Hierbei ist $n = \frac{f \cdot c}{Q}$, worin f der (konstante) Querschnitt und Q die Ergiebigkeit der Quelle. Die Gleichung zeigt, daß neben dem Schlotquerschnitt auch die Ergiebigkeit für das Gewicht von Einfluß ist. Diese partiellen Abhängigkeiten sind in Abb. 21 graphisch dargestellt. Eine durch Substitution des Ausdruckes (6) in die Differentialgleichung (2) und Integration erhaltene Druck-Höhenfunktion in gasführenden Quellen mit Gasvoreilung eignet sich wegen ihres komplizierten Baues und großen Umfanges nicht für die praktische Verwertung. Verfasser entwickelte ein graphisches Verfahren zur Konstruktion bestimmter Drucklinien.

Gesetze vom Optimum des Querschnittes und Minimum der Schüttung bei gasführenden Quellen.

Die Untersuchung der zuletzt erwähnten Funktion liefert einige Ergebnisse, die für das Verständnis des Mechanismus der gasführenden Quellen sowie für deren Fassungstechnik von Wert sind. Es zeigt sich vor allem der nach obigem zu erwartende Einfluß des Schlotquerschnittes auf die Ergiebigkeit. Je kleiner

¹ ALLEN: The motion of a sphere in a viscous fluid. Philos. Magazine 1900, 50.

² G. BISCHOF: Lehrbuch der chemischen und physikalischen Geologie, Bd. I. Bonn 1863.

³ F. HENRYCH: Theorie der kohlenäureführenden Quellen. Zeitschr. Berg-, Hütt.- u. Salinenw. 1902/03.

⁴ DARAPSKY: Berechnung der Preßluftpumpen. DINGLERS polytechn. Journ. 1913.

⁵ K. HÖFER: Untersuchungen über die Strömungsvorgänge im Steigrohr eines Druckluft-Wasserhebers. Mitt. Forsch.-Arb., H. 138. Berlin 1913.

⁶ F. EXNER: Über die Aufstiegggeschwindigkeit von Luftblasen im Wasser. Physikal. Zeitschr. 1927.

⁷ R. KAMPE: Zur Mechanik gasführender Quellen. Ing.-Ztschr. Teplitz-Schönau, 1922.

der Querschnitt, um so steiler die Druckkurve, daher um so größer die Ergiebigkeit. Da andererseits der abnehmende Querschnitt den Bewegungswiderstand vermehrt, also die Schüttung herabsetzt, gibt es für jede gasführende Quelle, genau genommen in jeder Tiefenlage derselben, ein Optimum des Querschnittes hinsichtlich der Ergiebigkeit. Es empfiehlt sich daher, bei Hochführung gasreicher Quellen den günstigsten Steigrohrquerschnitt empirisch zu ermitteln.

Die Konstruktion der Ergiebigkeitshöhenkurve ergibt eine besondere Eigentümlichkeit der gasführenden Quellen. Sie besitzen ein Ergiebigkeitsminimum; während man eine gewöhnliche aufsteigende Quelle durch Erhöhen ihres Spannungsniveaus oder Drosselung des Auslaufes alle Zwischenwerte der Ergiebigkeit bis zu 0 durchlaufen lassen kann, bricht die Schüttungsmenge der gasführenden Quelle bei einem der Quelle eigentümlichen Werte unstetig ab und der Ruhespiegel stellt sich in ein Niveau ein, das tiefer liegt als das der letzten Schüttung. Hierdurch findet auch die Tatsache Erklärung, daß manche erbohrten gasführenden Quellen erst eines einmaligen Ansaugens bedürfen, um dann immerwährend zu fließen. Auch der bei

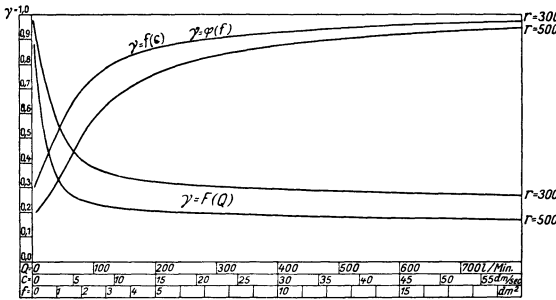


Abb. 21. Das Spez. Gewicht des Quellgutes gasführender Quellen als Funktion des Querschnittes, der Vorellung und der Ergiebigkeit.

gewissen Heilquellen durch Aufpumpen einer Süßwassersäule künstlich hervorgerufene Ruhezustand („Zudecken“ während der Winterzeit) beruht auf der geschilderten Erscheinung.

Die Rolle, welche die Voreilbewegung des Gases im Mechanismus der gasführenden Quellen spielt, wurde vielfach verkannt; während sie — wie wir gesehen haben — die günstige Wirkung des Gases je nach ihrer Größe, mehr oder weniger herabsetzt, wurde sie von manchen Autoren direkt als die Ursache dieser Wirkung angesehen, und die oben erklärten Mehrleistungen der gasführenden Quellen auf eine hebende Wirkung, welche die Gasblasen auf das Wasser infolge des Auftriebes und des Voreilens üben sollen, zurückgeführt ¹.

d) Erbohrte Mineralquellen.

Eine große Zahl wertvoller Mineralquellen wurde durch Tiefbohrung erschlossen. Häufig erbohrte man sie an Orten, wo bereits natürlich ausfließende Mineralquellen bestanden. Aber auch zufallsweise wurden sie bei Bohrungen auf Minerale, Naphtha oder Nutzwasser erschroten. Eine in der Nähe von natürlichen Mineralquellausläufen richtig angesetzte Bohrung kann, wenn sie fründig wird, in quantitativer und qualitativer Hinsicht wesentliche Vorteile zeitigen.

Zumeist bieten die natürlichen Quellwege dem aufsteigenden Mineralwasser sehr große Bewegungswiderstände. Selbst in klaffenden Spalten findet man den Quellweg durch Gesteinsdetritus und Quellsedimente auf einen dünnen Schlot eingengt, und diese „Quellader“ nimmt, gleich den auf ebener Talsohle strömenden Flüssen, aus ähnlichen mechanischen Ursachen, „mäandrierend“, einen vielfach gekrümmten und geschlungenen Weg, der durch die rauhe Wandung, die beständigen Richtungs- und Querschnittsänderungen sehr viel Druckgefälle ver-

¹ R. KAMPE: Irrtümer im Gebiete der Quellenkunde. Balneologie und Balneotherapie. Jena 1923.

zehrt. Je tiefer man diese Quellader mit der Bohrung trifft, eine um so längere Strecke des widerstandsreichen Weges ersetzt man durch das glatte gerade Rohr des Bohrloches. Die Quelle setzt das hierdurch gewonnene Druckgefälle in Geschwindigkeit um, d. h. sie gewinnt an Ergiebigkeit. Dieser Gewinn kann zum Teil auch auf Kosten unbekannter wilder Austritte zählen, die auf das verminderte Druckgefälle abnehmend reagieren. In Abb. 22 ist die Wirkung der Bohrung schematisch dargestellt. Die Quelle besitzt das piezometrische Niveau N . Beim natürlichen Auslauf in Q bildet sich in der Quellader der dynamische Druckabfall $U-w-Q'$. Im Bohrloch $B-X$ schwenkt die Drucklinie wegen

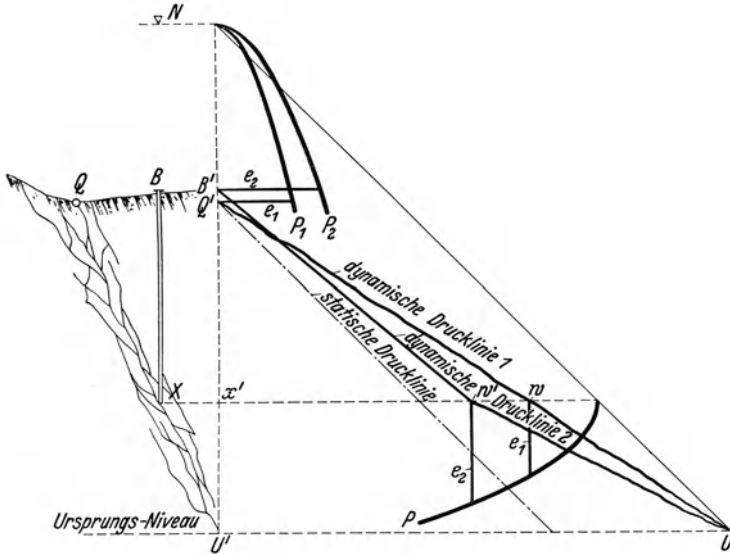


Abb. 22. Ergiebigkeitsvermehrung einer aufsteigenden Mineralquelle durch Bohrung. Die Quelle Q schüttete die Ergiebigkeit e_1 . Das Bohrloch B liefert nach Absperrung von Q infolge geringerer Widerstände die Menge e_2 . Das piezometrische Niveau N bleibt erhalten. Die Ergiebigkeitsparabel P_1 schwenkt nach P_2 aus.

der geringen Widerstände trotz der höheren Geschwindigkeit nach $B'-w'$, so daß die neue Drucklinie in w' einen Knick macht und das Druckgefälle unterhalb zunimmt ($U-w'$ steiler als $U-w$!). Die Bohrung bewirkt also ein Ausschwenken der Ergiebigkeitshöhenlinie im Sinne größerer Schüttungen; das piezometrische Niveau bleibt unverändert. Neu erbohrte Quellen benötigen eine gewisse Zeit, bis sich der Beharrungszustand im Fließen einstellt. Die Bodenwässer antworten auf die durch die Anzapfung bewirkte Druckentlastung zunächst mit einem heftigen Schüttungsschwall. Allmählich bildet sich das Druckgefälle zu dem neuen Entnahmeort und nähert sich mit der Zeit asymptotisch einem stabilen Zustande.

Auch qualitativ kann die Quelle durch Bohrung verbessert werden, da diese das Mineralwasser durch die Zone süßen Grundwassers nahe der Oberfläche ohne Berührung mit demselben führt. Bei Thermen ist die Ergiebigkeitsvermehrung meist mit Erhöhung der Temperatur verbunden.

Die Erfahrung lehrt, daß mit jeder Neuerschrotung eine Ergiebigkeitsabnahme der schon bestehenden Quellen einhergeht und die Gesamtzunahme mit der Anzahl der Bohrungen sinkt. Es ist daher eine gewisse Sparsamkeit am Platze, und der Drosselschieber, ein Armaturstück, das bei Quellen, die durch Schürfen gefaßt sind, verpönt sein muß, kann bei Tiefbohrquellen nützliche Dienste leisten. Badeorte mit ausgesprochener Sommersaison, welche einige Monate des Jahres

einen Spitzenbedarf an Mineralwasser haben, können, wenn die Erfahrung ein gewisses Speicherungsvermögen der Bohrquellen ergeben hat, durch Abdrosseln oder „Zudecken“ in der Zwischenzeit die Quellen erholen lassen.

Dieser Brauch wird beispielsweise in Bad Nauheim gehandhabt. Die Nauheimer Quellen waren schon in prähistorischer und römischer Zeit bekannt und zur Salzgewinnung benützt worden. 1816 wurde die erste Tiefbohrung angesetzt, der dann eine Reihe weiterer mit wechselndem Ergebnis folgten (Abb. 23). Interessant ist die Eruption des Bohrloches VII im Jahre 1846,

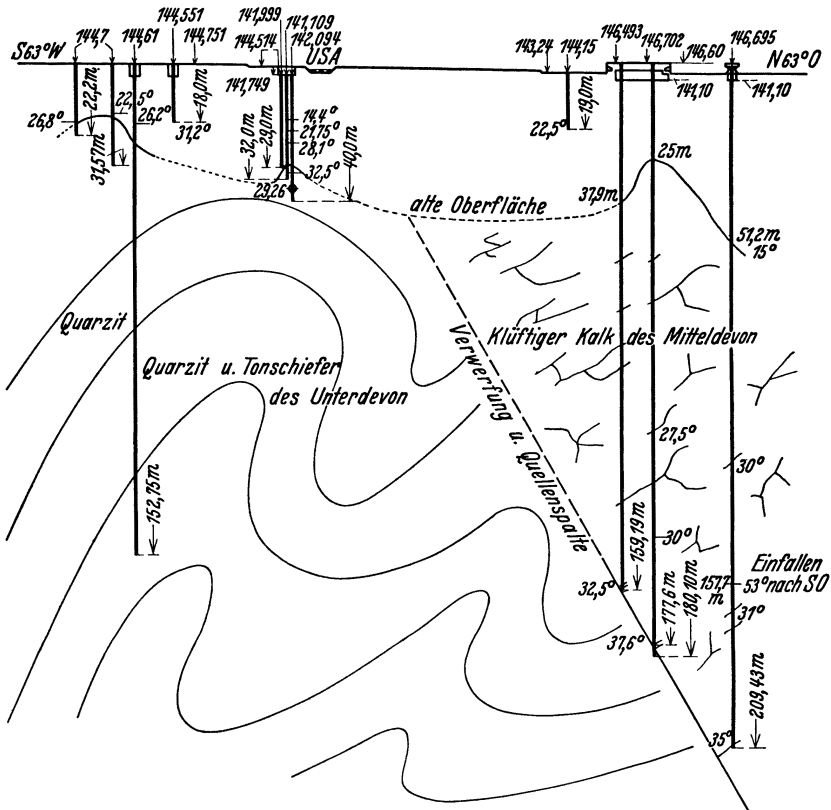


Abb. 23. Geologisches Profil (WSW—ONO) von Bad Nauheim (enthaltend die Mehrzahl der Bohrungen). Die Verwerfung zwischen mitteldevonischem Kalk und Quarzit und Tonschiefern des Unterdevons ist sehr wahrscheinlich Hauptquerspalte. Ihr Ausbiß ist von Talanschwemmungen der Usa überlagert; daher die dort in geringer Tiefe erbohrten Thermalquellen. (Aus „Grundwasser- und Mineralquellen-Tagung der Deutschen geologischen Gesellschaft in Frankfurt a. M., 1933“.)

d. i. 5 $\frac{1}{2}$ Jahre nach dem Aufgeben der Bohrung infolge eines außerordentlich tiefen Luftdruckes¹. 1899 stieß LEPSIUS das Bohrloch XIV ab, welches in 209,4 m Teufe, ohne den Hauptverwurf selbst anzufahren, wasserfündig wurde².

e) Mineralquellen und süßes Bodenwasser.

Viele aufsteigende Mineralquellen durchqueren in der Nähe der Oberfläche eine Zone süßen Bodenwassers. Besteht ein Kontakt zwischen den beiden Wässern,

¹ A. STEUER: Die Nauheimer Quellen und die Geologie der Wetterau. Verhandl. deutsch. Naturforsch. 1920.

² R. LEPSIUS: Festschrift zur Weihe des neuen Solsprudels zu Bad Nauheim. Darmstadt 1900.

z. B. durch Ausbeißern von Seitenspalten im Grundwasserstauer, so sind zwei Fälle möglich: In der Verbindungsspalte herrscht Druckgefälle vom Quellschote zum Bodenwasser, oder es ist das Umgekehrte der Fall. Im ersten Falle geht beständig Mineralwasser ins Bodenwasser verloren, anderenfalls dringt süßes Wasser in den Quellschot ein und vermindert die Konzentration des Mineralwassers oder auch sonst seine Qualität. Es steht gleichsam der statische Druck des Bodenwassers mit dem dynamischen Druck in der Quellader im Kampfe. Da der Fließdruck infolge des Druckgefälles immer größer ist als der rein statische Druck, so bleibt die Quelle immer noch Sieger, wenn ihre Auslaufhöhe im Spiegelniveau des Bodenwassers liegt. Die Auslaufhöhe, in welcher Gleichgewicht herrscht, kann um so tiefer liegen, je tiefer die Verbindungsstelle beider Wässer im Quellschot liegt (Abb. 24). In der Natur können sich die Verhältnisse durch Abzweigungen in verschiedener Höhe sehr verwickelt gestalten.

Bei gasführenden Quellen (s.S.450) nimmt der Druck mit der Tiefe langsamer zu, die Gefahr des Zusitzens von Süßwasser ist daher größer. Viele Mineralquellen

üben einen gewissen Selbstschutz gegen diese Vermischung mit Süßwasser, indem sie durch ihre Sedimente, Sinter, Ocker usw., deren Ablagerung durch die Berührung mit dem Bodenwasser gefördert wird, eine Trennungswand zwischen beiden Wässern aufbauen, die den weiteren Kontakt verhindert. So z. B. die Karlsbader Thermen, die Thermen von Baden bei Wien u. a.

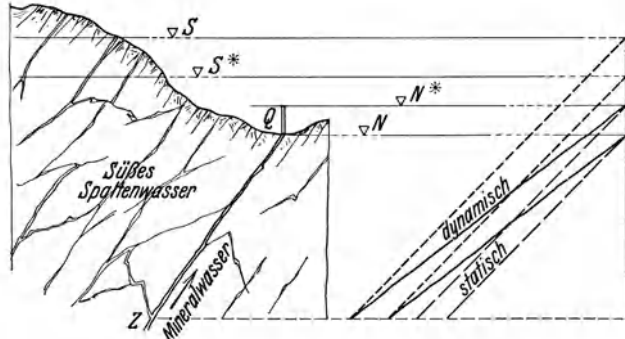


Abb. 24. Beziehung zwischen Mineralwasser und süßem Bodenwasser. Im Auslaufniveau N sitzt der Quelle Q süßes Spaltenwasser bei Z zu. Der Spiegel des Spaltenwassers S müßte bis S^* abgesenkt oder der Quellauslauf bis zum Niveau N^* erhöht werden, um gegenseitiges Gleichgewicht herzustellen.

II. Mineralquellentechnik.

1. Die Fassung der Mineralquellen.

„Fassung“ ist die künstliche Veränderung des natürlichen Quellauslaufes, welche vorwiegend folgende Zwecke verfolgt:

1. Die maximale Menge des Quellgutes zu erschließen, welche die Natur dauernd spenden kann; jeden Verlust an Mineralwasser (Gas) zu verhindern.
2. Jede vermeidbare Änderung des natürlichen chemischen und physikalischen Charakters der Quelle auf dem Wege vom natürlichen Quellschote zur Verwendungsstelle des Mineralwassers zu verhindern.
3. Dem Ausfluß des Quellgutes eine für die Verwendung zweckdienliche Form zu geben.

Für die Fassungsbearbeitung lassen sich nur allgemeine Grundsätze aufstellen. Im übrigen erheischt jeder besondere Fall individuelle Behandlung. Sie erfordert neben allgemeiner Fachkenntnis und Erfahrung die genaue Kenntnis des im Einzelfalle vorliegenden Quellmechanismus. Fehlen diese Voraussetzungen, so kann dies schwere materielle Verluste für den Quellenbesitzer und selbst Schädigungen der Quelle zur Folge haben. Andererseits darf die Quellentechnik nicht als eine nur von wenigen Eingeweihten beherrschte Geheimwissenschaft

gepflegt werden. Dahinter verbirgt sich gern eine schablonenhafte Behandlung der verschiedenen Fälle, die individuelle Lösungen ausschließt.

a) Fassungen absteigender Mineralquellen.

Die Fassungen aufsteigender und absteigender Mineralquellen sind grundsätzlich voneinander verschieden; ein Hauptgrund für dieses Einteilungsprinzip. Die Fassung der aufsteigenden Quelle stellt immer eine — je nach der Notwendigkeit kürzere oder längere — Fortsetzung des natürlichen Quellweges dar, wobei am Übergange sowohl wie im künstlichen Wege jede Störung des Druck- und Fließkontinuums zu vermeiden ist. Die Fassung der absteigenden Quelle bildet ein Auffanggefäß, mit oder ohne Speicherung, aus welchem die

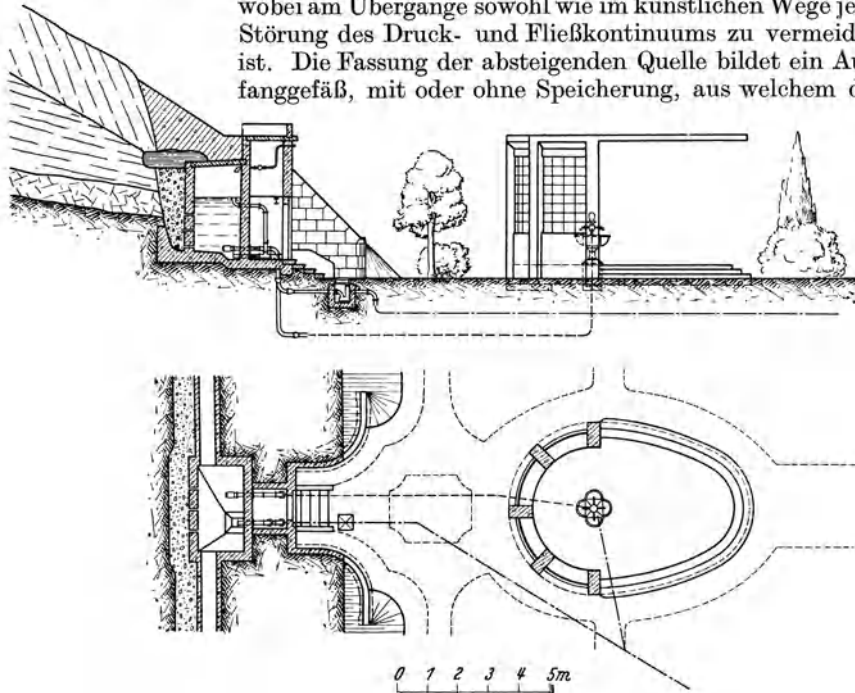


Abb. 25. Fassung einer absteigenden Mineralquelle. (Nach I. HRÁSKÝ: Balneotechnika. Prag 1929.)

Quelle unter dem Druck des Gefäßspiegels, eventuell als Überlauf, abläuft. Da die meisten Mineralquellen aufsteigende Quellen sind, finden sich nur selten Fassungen absteigender Mineralquellen. Die Form der letzteren ähnelt jener der häufig für Süßwasserquellen in Anwendung kommenden (Abb. 25). Um das Zusitzen von Tag- und anderem Süßwasser möglichst auszuschließen, geht man bei absteigenden Schichtquellen dem Mineralwasserstrom mit dem Fassungs-aufschluß tunlichst weit entgegen, eventuell mittels Stollen, die auf dem undurchlässigen Liegenden gegen das Einfallen der Schichten vorgetrieben werden. Am Hange ober der Fassung wird durch Drainagen für raschen Ablauf des Oberflächenwassers gesorgt und durch Lettendichtungen sein Eindringen verhindert. Als Material wird vorwiegend Beton in Anwendung kommen, Metall nur für Überlauf- und Ableitungsrohre. Über die Wahl des Materials mit Rücksicht auf die chemische Eigenart des Mineralwassers gilt das später hierüber Gesagte (s. S. 464).

b) Fassung der aufsteigenden Mineralquellen.

Aufsteigende Quellen können durch Schürfen, Schachtteufen oder Bohren gefaßt werden. Welche dieser Methoden empfohlen werden soll, ist

die erste und wichtigste Entscheidung des Quellentechikers. Sie kann nur auf Grund der genauen Kenntnis des Quellmechanismus, in geologischer und hydrologischer Richtung, getroffen werden.

Die Fassung ersetzt einen Teil des natürlichen Quellweges durch einen künstlichen Schlot. Die Übergangsstelle zwischen beiden, die „Fassungsbasis“, muß mindestens so tief gewählt werden, daß das Mineralwasser dortselbst noch seinen ursprünglichen, nicht durch äußere Einflüsse veränderten Charakter besitzt und womöglich noch keine Ergiebigkeitseinbuße durch abzweigende Adern erlitten hat. Die über der Fassungsbasis liegende Zone, in der solche Einflüsse — insbesondere durch den Kontakt mit süßem Bodenwasser — drohen, soll die Quelle künftig innerhalb des schützenden Mantels der Fassung durchströmen.

In manchen Fällen bietet sich in geringer Tiefe unter Ablagerungen alluvialen Charakters oder anderer Herkunft die Oberfläche eines im Untergrunde anstehenden Gesteins, auf welcher sich der Ausbiß der Quellspalten verfolgen läßt. Erscheint dasselbe genügend fest, um den Fassungskörper anschließen zu können, und wasserdicht, so daß eine „Umgehung“ der Fassung durch das Mineralwasser nicht zu befürchten ist, so kann dieses Gestein zur Fassungsbasis gewählt werden. Eventuell muß man die durch Verwitterung mürbe und durchlässig gewordene Schichte desselben abheben, um die geeignete Anschlußfläche für die Fassung und den anschließenden Dichtungskörper zu schaffen. Man bezeichnet diese vorwiegend horizontal ausgedehnte Fassungsweise mit verhältnismäßig geringer Tiefenerstreckung als Fassung durch Schürfen.

Wenn die Überlagerung tief hinabreicht, oder sich das zwar seicht anstehende Gestein bis in größere Tiefen hinab als mürbe und zerklüftet erweist, wird es Gegenstand einer Kostenberechnung und abhängig von den verfügbaren Mitteln, ob die Fassung noch durch Schürfung, also völlige Aufdeckung der Fassungs- und Dichtungsfläche bewerkstelligt werden soll, oder besser durch Abteufen eines Fassungsschachtes. Bei der Wahl dieser Fassungsart verzichtet man zumeist auf größere Flächendichtungen. Da die näher dem Quellaustritte gelegenen Verlust- und Infiltrationsadern wahrscheinlich in geringerer Tiefe vom Hauptwege abzweigen, die entfernteren in größerer Tiefe, so ersetzt der Fassungsschacht eine um so größere Dichtungsfläche, je tiefer er der Quellader entgegengeteuft wird.

Die Vorteile der Schachtfassung in vielfach erhöhtem Maße, aber in Verbindung mit Nachteilen, die man nicht übersehen darf, bietet das Bohren. Ein in der Tiefe wasserfündiges Bohrloch ersetzt einen sehr langen Teil des natürlichen Quellweges durch die Bohrverrohrung. Der Widerstand dieses fast geradlinigen Rohres von gleichmäßig kreisförmigem, also günstigstem Querschnitt mit glatter Wandung ist verschwindend klein gegenüber dem der natürlichen Quellader mit ihren vielfachen Krümmungen, Querschnittsänderungen und rauhen Wänden. Auf den durch den kleineren Widerstand im Bohrloche bedingten geringeren Druckverlust antwortet die Quelle mit erhöhter Fließgeschwindigkeit, also höherer Ergiebigkeit; mit dieser Erhöhung der Schüttung ist bei Thermen fast stets eine Zunahme der Temperatur verbunden. Eine Flächendichtung kommt in Wegfall, da durch die allgemeine Herabsetzung des Druckes im Quellgebiet die Wassersäulen der wilden Austritte unter ihr Auslaufniveau absinken. Dies kann bei Quellsystemen, die durch ein weit verzweigtes Kluftsystem mit ausgedehnten alluvialen Überlagerungen in Kommunikation stehen, und wo eine gründliche Abdichtung zu kostspielig oder überhaupt undurchführbar wäre, sehr willkommen sein.

Diesen unstreitbaren Vorteilen des Bohrverfahrens stehen leider gewichtige Nachteile gegenüber. Vor allem die Unsicherheit, das „Lotteriespielmäßige“, das an dem Entschluß zum Bohren haftet. Selbstverständlich muß das Bohr-

programm in den geologischen Verhältnissen begründet sein. Fast mit Sicherheit bohrt man in Fällen, bei denen es sich um das Anfahren einer mineralwasserführenden Bodenschicht handelt, wie z. B. bei vielen kohlenstoffhaltigen Salzsolen. Geringer schon ist die Sicherheit auf Bohrerfolg, wenn man den Quellweg in der Tiefe auf einer Dislokation (Verwerferspalte) sucht, deren Streichen und Fallen annähernd bekannt ist. Wohl trifft man dann mit Gewißheit die Dislokation, annähernd in der gewünschten Tiefe, aber es bleibt dem Bohrglück vorbehalten, daß man auf der Quellspalte einer Quellader genügend nahe kommt. Manchmal ist jedoch nur der ungefähre Verlauf des Spaltenausbisses durch eine Quelllinie markiert und das Einfallen muß durch eine eventuell verlorene Bohrung festgestellt werden. Entschließt man sich daher zum Tiefbohren, so rechne man mit mehreren Bohrungen und schließlich mit möglichem Mißerfolg.

Es kann auch einen Nachteil bedeuten, daß das Bohrergebnis oft ein in chemisch-physikalischer Hinsicht von den bisher gefaßten Quellen verschiedenes Mineralwasser ist. Es könnte z. B. bei Thermen, die sich aus mehreren verschiedenen mineralisierten Komponenten zusammensetzen, oder die bei mäßiger Temperatur hohen Gehalt an gelöster Kohlensäure aufweisen, unerwünscht sein, eine konzentrierte bzw. hoch temperierte Quelle zu erbohren. Man wählt daher bei Thermen, die zur Trinkkur Verwendung finden und über deren therapeutischen Wert reiche Erfahrungen bestehen, gern die vorsichtige, vor Überraschungen schützende Schürfmethode.

Bohrt man in einem engeren Quellensystem, so muß man gewärtig sein, daß eine erfolgreiche Tiefenerschotung das in der Verteilung des Mineralwassers bestehende Gleichgewicht und die damit in Zusammenhang stehenden Eigenschaften der Einzelquellen (Temperatur, Chemismus, Gasführung) völlig umwirft; ja es kann die Steigfähigkeit in den alten Fassungen derart nachlassen, daß diese bei ungedrosselter Bohrung versiegen.

Die Wahl einer der drei Fassungsverfahren ist ein bedeutsamer Entschluß; der Ingenieur kann erst nach gründlicher Erwägung aller besonderer örtlicher Umstände mit gutem Gewissen Vorschläge erstatten. In besonderen Fällen kann auch eine Kombination, z. B. von Schurf- und Schachtfassung oder Schurffassung mit seichten Bohrungen von Vorteil sein. Gänzlich zu verurteilen ist jedenfalls die unterschiedslose Anwendung einer bestimmten Methode bei allen vorkommenden Fällen.

Das Fassungsprojekt. Oft stellt das geologische Kartenblatt der Gegend die einzige verwendbare Vorarbeit dar. Mangelt es an genauen geologischen Unterlagen, so ist ein Fachgeologe beizuziehen. Er hat den Aufbau des Untergrundes der Landschaft in großen Zügen und der engeren Umgebung der Quelle bis ins kleinste Detail zu erforschen; alle vorkommenden Gesteine und Bodenarten zu charakterisieren. Das Ergebnis ist in einer geologischen Detailkarte mit zugehörigen Profilen und einer Beschreibung niederzulegen. Die Untersuchung ist auch auf die Morphologie der Gegend zu erstrecken. Da die aufsteigenden Quellen gern an der tiefsten Stelle des Spaltenausbisses zutage treten, finden wir sie in der Sohle der Erosionstäler, wo sie auch nach Verschüttung des alten Tales und Verlegung seines Wasserlaufes weiterbestehen können. Durch das Aufsuchen solcher verlassener Täler und Anfahren des Schnittpunktes ihrer Achse mit dem Spaltenausbiß durch einen Schacht können namhafte Erfolge erzielt werden.

Für die Arbeit des Geologen kann die Anlage von Schurfschlitzten und Sonden nötig werden. Man legt diese so an, daß sie gleichzeitig Unterlagen für die Wahl der Fassungsverfahren, für die räumliche Ausdehnung der künftigen Fassung und Dichtungsfläche, über das Ausmaß der nötigen Massenbewegung, für die günstigsten Ansatzpunkte eventueller Tiefbohrungen usw. liefern.

Diese Sonden können auch über das vorhandene süße Grundwasser bzw. das diesem aus wilden Austritten zuzitzende Mineralwasser aufklären (Beobachtung des Grundwasserspiegels, Temperaturmessungen, einfache chemische Kontrollproben).

Gestützt auf diese Vorstudien kann unter Berücksichtigung der verfügbaren Geldmittel die Fassungsmethode gewählt werden. Bei größeren Fassungsarbeiten, insbesondere bei Quellsystemen und größerer Ausdehnung des Quellgebietes, ist eine genaue topographische Aufnahme, wenigstens im Maßstabe 1:1000, besser 1:500, unentbehrlich. Die beabsichtigten Arbeiten werden in einem

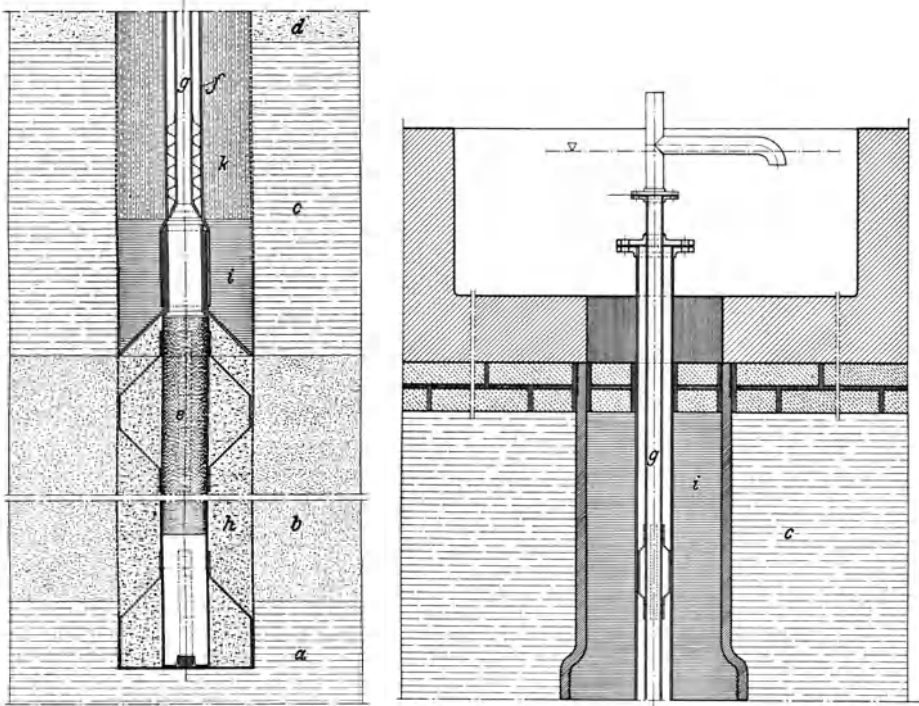


Abb. 26. Bohrfassung eines Sauerlings, erbohrt im Jahre 1933 in Böhmen (G. Rumpel A.-G.). Das Mineralwasser strömt in 18 m Tiefe aus feinen Quarzsanden in das Bohrloch. Der Verschlämmungsgefahr steuert ein Kiesfilter und Hermannfilter; überdies wurde das (bronzene) Steigrohr zwecks Reinigung ausziehbar eingerichtet. *a, c* undurchlässige Mergel; *b* wasserführender Quarzsand; *d* Sand; *e* Filterkorb; *f* äußere Verrohrung; *g* inneres Steigrohr, ausziehbar; *h* Filterkies; *i* Dichtungsletten; *k* versteinertes Sand.

schriftlichen, mit Karten und Plänen belegten Projekt dargestellt. Dasselbe soll dem Quellenbesitzer ein ungefähres Bild der Arbeiten geben ; es dient ferner zur ungefähren Kostenberechnung und zur Einreichung bei den Behörden zur Genehmigung der Arbeiten. Das Projekt kann nur ein Schema für die bei der Durchführung anzuwendenden Prinzipien darstellen, nicht ein im einzelnen einzuhaltendes Vorbild. Die wirkliche Ausführung muß sich den Ergebnissen des Bodenaufschlusses anpassen. Erst der vollendete Aufschluß zeigt bei Schurfassungen die geeignetsten Fassungsstellen und die abzudichtenden Flächen. Bei Schachtfassungen kann man nur den Ansatzpunkt des Schachtes, seine Querschnittsdimensionen, die Art des provisorischen und definitiven Ausbaues vorher angeben; bei Tiefbohrungen zudem die Bohrmethode.

Teufen und Bohren. Fassungen durch Schachtteufung sind bergmännische Arbeit. Hinsichtlich ihrer Einzelheiten: Teufarbeit, provisorischer und definitiver

Schachtausbau, Wasserhaltung, Fahrung, Bewetterung usw. wird auf das bezügliche Fachschrifttum verwiesen. Auch das Tiefbohren bildet ein umfangreiches technisches Sondergebiet. Mit der Ausführung von Tiefbohrungen beauftragt man nur Unternehmungen, welche auf diesem Gebiete reiche Erfahrungen gewonnen haben und den vielen bei dieser Arbeit möglichen Zwischenfällen gewachsen sind. Daß eine seichte Bohrung gegebenenfalls mit viel geringeren Kosten Gleiches leisten kann wie eine teure Schurf- oder Schachtfassung, zeigt die gelungene Ausführung einer 18 m tiefen Bohrfassung eines Säuerlings im Sudetengau im Jahre 1933 (Abb. 26). Das Mineralwasser zirkuliert hier in



Abb. 27. Elisabethquelle in Bad Borsec, Rumänien, nach vollendetem Aufschluß.
(Ausgeführt von der G. Rumpel A.-G.)

Quarzsanden, deren Eindringen in die Fassung durch einen sog. HERMANNschen Filterkorb verhindert wurde. Da das Wasser stark sedimentiert, gelangte ein doppeltes Steigrohr zur Anwendung, dessen innere Rohrtour zwecks Reinigung gezogen werden kann. Die Abdichtung zwischen der Bohrlochwandung und der äußeren Rohrtour erfolgte durch Sand, der nach dem JOOSTENSchen Verfahren (s. S. 466) gedichtet wurde.

Schurffassungen. Aufschluß und Wasserhaltung. Der Aufschluß legt die in Aussicht genommene Fassungsbasis frei und schafft Raum für die Fassungs- und Dichtungskörper. Er beginnt zumeist bei der Quelle und folgt schrittweise den vorgefundenen Klüften und Adern. Während dieser Beräumung der Fassungsbasis und auch für die Fassung selbst ist eine störungslos arbeitende Wasserhaltung von größter Wichtigkeit. Steht eine genügend leistungsfähige Hochdruckwasserleitung zur Verfügung, so verwendet man hierfür mit Vorteil Wasserstrahlpumpen. Sie sind sehr betriebssicher, bedürfen fast keiner Wartung und lassen sich rasch versetzen. Für Quellen mit Schüttungen von mehreren Hundert Minutenlitern kommen Pumpen, am besten mit elektrischem Antrieb, zur Anwendung. Versagt im ungünstigen Moment (z. B. beim Einbringen des Fassungsbetons) die Wasserhaltung, so kann dies den Erfolg der gesamten Arbeit beeinträchtigen.

Stehen der Ausbreitung des Aufschlusses Baulichkeiten im Wege, so können diese unterfahren und auf Substruktionen gestellt werden, oder man dichtet unter ihnen mittels eines Injektionsverfahrens (s. S. 466). Im Notfall kann auch die nachträgliche künstliche Stauung des Grundwasserspiegels zur wenigstens teilweisen Abdichtung unterirdischer Quellaustritte dienen.

Von dem zur Basis gewählten Gestein ist nötigenfalls soviel abzuräumen, daß eine gesunde Anschlußfläche für den Fassungskörper geschaffen wird. Je unebener diese, um so dichter der Anschluß (Abb. 27).

Beurteilung der Mineralwasserzuflüsse. Während des fortschreitenden Aufschlusses werden die einzelnen Mineralwasserzutritte getrennt beobachtet. Man verzeichnet die jeweilige Höhe des Austrittes, seine Ergiebigkeit, das Ergebnis einer raschen chemischen Untersuchung (Soleprozente, Alkalinität oder Kohlensäuregehalt usw.), bei Thermen die Temperatur. Man trachtet im weiteren Baufortschritt die einzelnen Wasseraustritte nach Temperatur, Konzentration und eventuellem Konnex zu gruppieren und trennt die einzelnen Gruppen durch kleine Lettendämme mit Überlaufröhren zur weiteren Beobachtung. Vor allem scheidet man die süßen Austritte vom Mineralwasser. Durch wechselndes Aufstauen einzelner Austrittsgruppen bei Beobachtung der anderen lassen sich Zusammenhänge feststellen und die Zahl der unabhängigen oder nur in geringem Zusammenhange stehenden Gruppen vermindern. Schließlich werden alle kommunizierenden und nach ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften zusammengehörenden Austritte in einer Fassung vereinigt. Reine Süßwasserquellen sind gesondert zu fassen.

Man vereinigt tunlichst nur solche Quelladern in einer Fassung, welche gleiche Steigfähigkeit, d. h. gleiches piezometrisches Niveau besitzen; anderenfalls liefe man Gefahr, über das piezometrische Niveau der einen Komponente zu spannen, d. h. in den Bereich, in welchem ihre Ergiebigkeit negativ wird, wo sie also Wasser der anderen Komponente verschluckt. Diese Gefahr besteht besonders bei verdünnten Zuströmungen, die sich aus einer schwachen Mineralwasserader und ergiebigem Süßwasserzuströmung zusammensetzen. Abb. 28 zeigt diesen Fall.

Austritt Q_1 spendet konzentriertes Mineralwasser mit dem piezometrischen Niveau PNm . Er schüttet auf Fassungsbasis die Menge E_1 . Austritt Q_2 setzt sich aus dem Mineralwasserzulauf M und der Süßwasserader W zusammen; ersterer hat dasselbe piezometrische Niveau wie Q_1 , W aber habe die geringere maximale Steighöhe PNw . Auf Fassungssohle schüttet Q_2 die Ergiebigkeit $E_2 = m + w$. Die Ergiebigkeitslinien sind als Parabeln angenommen. Spannt man Q_1 und Q_2 vereinigt bis zur Höhe N' , so schüttet Q_1 die Menge E'_1 , bei Q_2 überwiegt der Verlust, er schluckt die Menge E'_2 , so daß im ganzen nur die Menge e geschüttet wird. Bei N_0 , dem piezometrischen Niveau der vereinigten Austritte, wäre die Gesamtschüttung Null. Aus diesem Grunde ist die Sonderung in Gruppen nach der Konzentration wichtig.

Die Fassung besteht im wesentlichen aus vier Teilen: 1. dem Fassungskörper, 2. dem Steigschlot (Steigrohr) der Fassung, 3. dem Quellauslauf mit

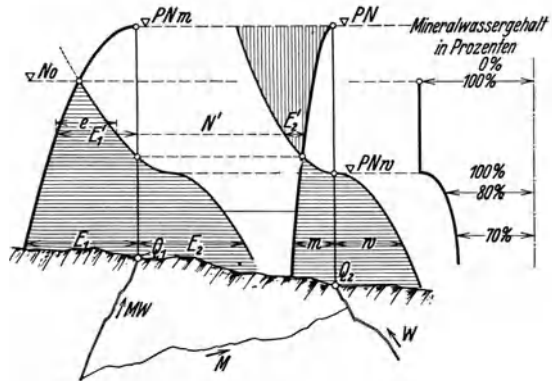


Abb. 28. Koppelung von Quellzuflüssen verschiedener Steigfähigkeit und Konzentration.

allem Zubehör und 4. den Dichtungsanlagen. Der vom Fassungskörper umschlossene Hohlraum vermittelt den Übergang aus dem natürlichen Quellwege in den Steigschlot. Handelt es sich nur um einen einzigen Quellaustritt oder nebeneinander auf einem Spaltenausbisse liegende Austritte, deren gute Kommunikation die Fassung an einer einzigen Stelle erlaubt, so bedient man sich der Rohrfassung, d. h. man setzt ein entsprechend bemessenes Rohr (es muß dem Saugrohr der Wasserhaltung ohne Berührung Platz bieten) in die Austrittsstelle und umschließt es mit dichtem Beton oder Klinkerziegel-Mauerwerk in Zement.

Ist hingegen eine Gruppe von Austritten in einer Fassung zu vereinigen, so muß sich der Fassungshohlraum über alle Austritte verbreiten und diese, sich nach aufwärts verengend, dem Steigschlotte zuführen. So entstanden die Trichter-, Glocken-, Kasten- und Flaschenformen des Fassungskörpers, die uralter Herkunft sind. Aufsteigende Quellen in Form von Schachtbrunnen zu fassen, ist unbedingt fehlerhaft. Infolge des großen Querschnittes steigt das Wasser in solchen Brunnen sehr langsam; der lange Aufenthalt im Brunnen bringt die Gefahr chemischer Veränderungen des Mineralwassers (z. B. Entgasung, Eisenausfällung). Besonders zu verwerfen ist die Verwendung solcher Schachtfassungen als Speicher wegen der beständigen Spannungsänderungen der Quelle beim Füllen und Entleeren. Bei gasführenden Quellen begünstigt der weite Brunnenschacht das Voreilen der Gasblasen, das Quellgut entmischt sich und die Wassersäule des Brunnens übt den vollen hydrostatischen Druck auf die Quelle. Auch die noch in einigen Ländern bestehende Gepflogenheit, direkt in der zu einem Bassin erweiterten Thermenfassung zu baden, ist aus den angeführten und auch aus anderen Gründen zu verwerfen.

Aber auch der Hohlraum der Trichter und Glocken wirkt bei gasführenden Quellen in diesem Sinne als schädlicher Raum und ist daher tunlichst klein zu halten. Abgesehen davon, daß manchmal in völliger Verkenntung des eigentlichen Zweckes der konischen Form des Fassungskörpers über einem einzigen Quelladermund eine mächtige Fassungs-glocke gestülpt wird, ist die Glockengestalt wegen ihres unnötig großen Raumes überhaupt zu verwerfen; ist ein Verjüngungskörper nötig, so kommt nur die Trichterform in Betracht. Hierunter ist nicht unbedingt ein Kreiskegel zu verstehen, sondern eine konische Fläche mit einer durch die Lage der Quellaustritte bestimmten unregelmäßigen Leitlinie und geraden Erzeugenden. Der Übergang zum Steigrohr sei nicht scharfkantig, sondern abgerundet. Um jeden schädlichen Raum zu vermeiden, gestaltet man den Kegel möglichst flach; eine Steigung der Erzeugenden 1:10 genügt.

Um den schädlichen Raum der Trichter noch zu verringern und bei gasführenden Quellen das Voreilen des Gases möglichst einzuschränken, füllt man den Hohlraum des Trichters mit Steingrus von Erbsen- bis Haselnußgröße; hierfür eignet sich am besten Quarz oder ein anderes indifferentes Material.

Für die Wahl des Materials der Fassungskörper und Steigrohre ist der chemische Charakter des Mineralwassers ausschlaggebend; aus Gründen der Hygiene und der Beständigkeit der Fassung darf kein Material verwendet werden, das vom Wasser oder Gas angegriffen werden könnte. Besondere Vorsicht erheischen in dieser Hinsicht Quellen mit Schwefelwasserstoff. Vollkommen indifferent sind Glas, Porzellan und glasiertes Steinzeug. Ihre Verwendung ist aber durch die Schwierigkeit der dichten Verbindungen an den Stoßstellen beeinträchtigt, und zwar besonders bei Thermen. Bei kalten Quellen leistet Gußasphalt treffliche Dienste. Man wählt daher für Trichter und Steigrohre der Thermen gern Metall. Ist Sparsamkeit geboten, kann man, besonders für Badequellen, in vielen Fällen Gußeisen verwenden. Es ist, wenn die Gußhaut

nicht verletzt wurde, z. B. gegen kohlenensäureführendes Mineralwasser widerstandsfähig. Bei aggressiven Wässern und insbesondere bei Trinkquellen hat sich bleifreies Zinn als besonders haltbar bewährt. Bronze (sog. Phosphorbronze) widersteht dem Angriff vieler Mineralwässer; für Schwefelwässer ist sie ungeeignet. Feuerverzinnnes Kupfer eignet sich wegen der leichten Formgebung besonders für komplizierte Rohrformen. Der beste Lehrmeister für die Materialwahl bleibt die örtliche Erfahrung. Fehlt solche, so wende man sich an die Verwaltungen von Quellen gleichen oder ähnlichen chemischen Charakters. Sinternde Quellen überziehen die frischen Oberflächen der Fassungs Hohlräume bald mit einer schützenden Sinterschicht, so daß sie nicht mehr vom Mineralwasser gespült werden, gegenüber den vielen Nachteilen des Sinterns ein nicht zu unterschätzender Vorteil. Als Material für die Umhüllung der Fassungskörper und für die Dichtungen kommen in Betracht: Sandbeton, hartgebrannte Ziegel oder Steinplatten in Zementmörtel oder in Gußasphalt, Tonstampfung. Eingemauerte Metallbleche haben sich für größere Flächendichtungen nicht bewährt. Nach den Erfahrungen des Verfassers ist Beton auf nicht nachgebender, anbindungsfähiger Unterlage das beste Material, und zwar Sandbeton, nicht magerer als 1:4. Zementbrei ohne Sand bildet Schwindrisse und ist zum Dichten nicht geeignet. Es ist immer besser, eine nur wenige Zentimeter dicke sorgfältig ausgeführte Dichtungsschicht mit magerem, nicht wasserdichtem Beton zu beschweren, als nur dicke Schichten Beton von mittlerer Mischung aufzutragen. Sandbeton ist an und für sich weder wasserdicht noch gegen den chemischen Einfluß, z. B. kohlenensäureführender Wässer widerstandsfähig. Er wird aber durch gewisse Zusätze wasserdicht. Verfasser hat in seiner Praxis mit den Zusätzen Ceresit, Tricosal und Sika befriedigende Resultate erzielt.

Ton, Letten werden von manchen Fachleuten mit Vorliebe zur Dichtung angewendet und bei kohlenäurereichen Mineralwässern dem Beton vorgezogen. Auf nachgebender weicher Unterlage, an die der Beton nicht anbinden kann, dürfte eine Lettenstampfung die besten Dienste leisten; auf harter Gesteinsfläche zieht der Verfasser einen wasserdichten Beton vor. Bei größeren Dichtungsflächen sprechen auch die Kosten mit. Man verwende nur fetten Ton mit geringem Sandgehalt. Das Eindrücken von hartgebrannten Ziegeln in die Tonschicht erhöht deren Güte und vermindert die Reißbildung. Vorteilhaft wird Letten zu Beschwerungen der Betondichtung und Ausfüllen verwendet. Das Ausfüllen von Hohlräumen mittels flüssigem, aufgeschwemmtem Ton führt nicht zum Ziele, da sich der Ton hierbei nur langsam setzt und große Hohlräume unausgefüllt bleiben. In der Tiefbohrpraxis findet Ton als Absperrungsmaterial vielfach Verwendung. Endlich leistet er gute Dienste zur provisorischen Isolierung von Quellaustritten zur Messung, Probeentnahme usw.

Die Ausführung der Beton- und Mauerwerksteile der Fassung und die Lettenstampfung hat im Trockenem zu geschehen. Wo die Fassungsstellen gleichzeitig Pumpsümpfe bilden, führt man die Pumpsaugrohre durch die Rohranschlußstutzen der Fassungstrichter. Bei den Pumpsümpfen, welche nicht Fassungsstellen sind, führt man einfache Rohrfassungen aus, welche später verschlossen werden; hierzu dienen am besten weite, gußeiserne Flanschenrohre. Derartige Rohrfassungen erhalten auch alle Süßwassererschrotungen; bei den Stauversuchen wird ermittelt, ob dieselben später zu verschließen sind oder ob man sie besser dauernd ablaufen läßt.

Bei gasführenden Quellen müssen die einzelnen trockenen Gasaustritte in Rohren gefaßt werden; sie werden zumeist später verschlossen. Oft lassen sie sich nur durch Bedeckung der Dichtungsbasis mit einem seichten Wasserstau erkennen. Bei großer Zahl benachbarter Gasaustritte kann man zunächst ihre Zahl durch Verstopfen mit rasch bindendem Zementmörtel vermindern. Sie werden

zu diesem Zwecke vorher schwalbenschwanzförmig erweitert. Übersieht man solche Gasausströmungen, so schaffen sie später im abbindenden Beton Austrittskanäle, die man nach dem Erhärten in gleicher Weise schließt. Sehr rasch bindenden Zement erhält man durch Zusatz von Kaliumwasserglas (kieselsaures Kalium) zum Anmachwasser des Zementes oder Verwendung von Spezial-

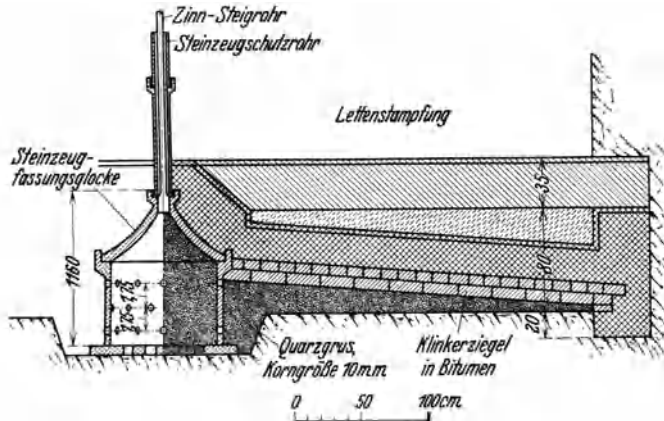


Abb. 29. Fassung der gasführenden Mineralquellen in Konstantinsbad, Sudetengau, im Jahre 1934. (G. Rumpel A.-G.)

zusätzen, z. B. „Sika“ (Kaspar Winkler & Co., Altstetten-Zürich), „Tricosal“ (Landshoff & Meyer, A.-G., Berlin) u. a. m. (Abb. 29).

Dichtung durch Injektionen. Wasserdurchlässige Böden können auch durch künstliches Schließen ihrer Poren mittels des Injektionsverfahrens abgedichtet werden. Durch Bohrungen, deren Entfernung und Zahl sich nach den Bodenverhältnissen richten muß und durch Versuche bestimmt wird, preßt man Zementbrei aus Rührkesseln mittels Luftdruck in den Boden. Auch das chemische Verfestigungsverfahren nach Dr. JOOSTEN, das auf der Ausscheidung von kolloidaler Kieselsäure in den Bodenporen beruht, hat sich vielfach bewährt¹.

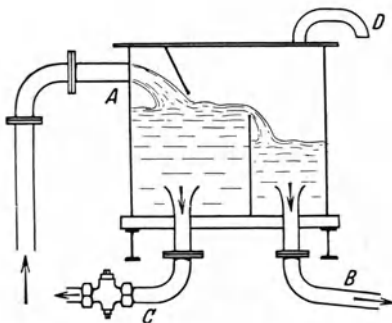


Abb. 30. Stoßkasten. A Einlauf von der Fassung; B Ablauf zum Brunnen usw.; C Meßleitung; D Gasableitung und Notüberlauf.

Die Quellspannung. Nach Fertigstellung der Fassung läßt man den niedergesümpften Quellspiegel wieder allmählich ansteigen („Spannen“ der Quelle). Die Spannungserhöhung ist tunlichst stufenweise durchzuführen. Für die Ermittlung der zweck-

mäßigsten definitiven Spannungshöhe ist es vorteilhaft, in jeder Stufe den Beharrungszustand abzuwarten, um die jeweilige Ergiebigkeit, Temperatur und Konzentration zu bestimmen („Spannungsversuch“).

Da die Schüttung der Quelle mit abnehmender Spannungshöhe zunimmt, läge es nahe, dem Auslauf das tiefstmögliche Niveau zu geben, d. i. jenes, in welchem unter Berücksichtigung der für die Ausnützung (Füllung von Gefäßen, Einleitung in die Bäder usw.) nötigen Höhe noch Vorflut zum nächsten Gewässer besteht. Je niedriger aber das Niveau, um so größer die Gefahr, daß an Kontaktstellen im Boden der Druck süßen Grundwassers überwiegt und eine Versüßung

¹ INDRA: Über die Abdichtung einer wild ausgebrochenen Mineralquelle in Franzensbad. Int. Mineralqu.-Ztg. 1930.

eintritt. Übermäßiges Heben des Auslaufes hingegen kann Mineralwasserverluste an das Grundwasser oder die Entstehung unsichtbarer wilder Austritte hervorrufen. Ein gewissenhaft durchgeführter Spannungsversuch läßt diese Gefahren erkennen und liefert die Unterlagen für die Wahl der besten endgültigen Auslaufhöhe der Quelle. Zur Absenkung unter den natürlichen Vorfluter entschließt man sich nur im äußersten Notfalle; sie zwingt zum Einbau einer dauernden Wasserhaltung im Fassungsraum.

Hatte man sich wegen der Lage der einzelnen Quellaustritte oder der Unterschiede in der Konzentration usw. zur Anlage mehrerer Fassungen entschieden, so muß der erste Anstau bei diesen gleichzeitig erfolgen; dies gilt auch für eventuell mitgefaßte Süßwassertastritte. Man unterwirft zunächst alle Fassungen gleichzeitig und parallel den gleichen stufenweisen Hebungen und beobachtet die Verteilung von Ergiebigkeit und Konzentration. Hat man hierüber ein Bild gewonnen, so kann man durch einzelne Niveauänderungen Verschiebungen zwischen den Fassungsstellen erzielen. Hierbei stellt sich auch heraus, ob die Süßwasserfassungen vorteilhafter geöffnet bleiben oder versperrt werden sollen.

Der Quellauslauf. Der Auslauf der Quelle ist dadurch charakterisiert, daß Änderungen des Fließ- oder Druckzustandes des Quellwassers hinter dem Auslauf keinerlei Einfluß mehr auf den Quellmechanismus üben können; geschieht dies doch, so ist der Auslauf nur ein scheinbarer. Beim „freien Überlauf“ sind Auslaufhöhe der Quelle und Spannungsniveau identisch. Liegt der Auslauf tiefer als dieses, so läuft das Mineralwasser unter Druck aus („Gedrosselter Auslauf“). Die Quelle kann auch neben dem freien Überlauf noch gedrosselte Ausläufe speisen („Anzapfungen“). Dann ist die Summe aller Auslaufmengen immer gleich und auch gleich der Menge, welche die Quelle am freien Überlauf allein schütten würde. Für den Quellmechanismus und seine Schüttung ist also nur die Spannungshöhe von Bedeutung, nicht die Auslaufhöhe. Die Spannungshöhe bedingt die Schüttungsmenge.

Der Auslauf im quellentechnischen Sinne muß mit dem „offiziellen“ Auslauf für Trink- und Füllzwecke nicht übereinstimmend sein. Es bietet gewisse Vorteile, dieselben hintereinander zu schalten. Die Quelle fließt dann zunächst in einen Behälter („Stoßkasten“, Auslauf im quellentechnischen Sinne) und unter dem Druck des freien Spiegels in diesem zum offiziellen Auslauf (Abb. 30). Die Überlaufftürme der großen Sprudel in Karlsbad z. B. stellen im Prinzip solche Stoßkästen dar (Abb. 31). Für die Einschaltung des Stoßkastens sprechen folgende Gründe: 1. Bei stark intermittierenden Quellen bildet er ein Puffergefäß und bewirkt gleichmäßigeres Fließen am offiziellen Auslauf. 2. Er kann zum Vereinigen mehrerer einzeln gefaßter Quelladern dienen. 3. Bei gasreichen Quellen dient der Stoßkasten zur Abscheidung des mechanisch beigemengten Gases zwecks Gewinnung desselben. 4. Vom Stoßkasten kann eine absperrbare Meßleitung zur Meßstation führen. Diese ist den Augen des Publikums entrückt;

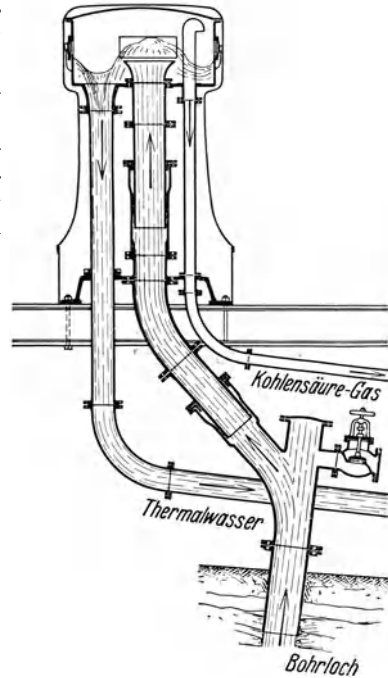


Abb. 31. Überlauffturm einer der großen Sprudelquellen in Karlsbad.

ihre Bedienung bedeutet keine Spannungsänderung der Quelle. 5. Böswillige Veränderungen am offiziellen Auslauf, z. B. Verstopfen desselben, können der Quelle keinen Schaden zufügen.

Bei gasarmen oder gasfreien Quellen kann man die Verbindungsleitung vom Stoßkasten zum Auslauf im Gefälle verlegen. Bei gasreichen Quellen führt man diese zunächst vertikal abwärts und dann durchwegs ansteigend zum Quellauslauf, wodurch sich ein Wasserverschluß für den Gasraum im Stoßkasten bildet.



Abb. 32. Brunnenvase der Glaubergequelle III zu Franzensbad. (Ausgeführt von der G. Rumpel A.-G.)

Gasreiche Quellen benötigen einen entsprechenden Gasraum im Stoßkasten; die durch stoßweises Einstromen hervorgerufenen Druckschwankungen dürfen nur wenige Millimeter Wassersäule betragen. Auf diese Forderung ist auch bei der Querschnittsbemessung der Gasableitungsrohre Rücksicht zu nehmen. Bei einigen neueren Quellfassungen vereinigte man den Stoßkasten mit dem offiziellen Auslauf (Brunnenvasen usw.) (Abb.32).

2. Beobachtung der Mineralquellen.

Die den individuellen Charakter einer Mineralquelle formenden chemischen und physikalischen Eigenschaften sind nicht konstant, sondern regelmäßigen und unregelmäßigen Veränderungen unterworfen. Auch diese Schwankungen sind nach ihrer Art und Intensität individuell und gehören zur Charakteristik der Quelle. Ihre Beobachtung und Messung ist aus mehr als einem Grunde von Bedeutung und die Organisation und Überwachung der richtigen Durchführung sowie die Auswertung der Beobachtungsergebnisse eine wichtige Aufgabe des Quellentechnikers. Vor allem muß der Balneologe, dem die Dosierung des als Heilmittel verordneten Mineralwassers obliegt, die möglichen Schwankungen in der chemischen Zusammensetzung und Temperatur kennen. Oft erlauben die Beobachtungsergebnisse Rückschlüsse auf den Quellmechanismus, aber auch auf den Zustand der Fassungs- und Dichtungsanlagen und lassen den Zeitpunkt erkennen, in welchem eine Sanierung dieser Anlagen erforderlich wird. Haben die durch Jahre fortgesetzten Beobachtungen ein charakteristisches Bild der normalen Schwankungen geschaffen, so macht sich eine abnorme durch Störungen von außen her bewirkte Änderung deutlich bemerkbar und gibt ein Warnungssignal zur Inanspruchnahme von Maßnahmen des Quellenschutzes. Deshalb sind heute bei den meisten Heilquellen Beobachtungsstationen eingerichtet, ausgestattet mit den erforderlichen Meßinstrumenten und Laboratorien, denen die laufende Beobachtung der Quellen obliegt.

Die Beobachtung soll sich auf alle meßbaren Eigenschaften der Quelle erstrecken, d. i. Ergiebigkeit des Quellgutes a) an Mineralwasser, b) an Begleitgasen. Temperatur. Spannung (wo diese veränderlich ist!).

Chemismus (einschließlich Radioaktivität, Leitfähigkeit, Gefrierpunkt, katalytische Wirkung). Gehalt an organischen Keimen (wenn solche vorhanden sein sollten).

Außer auf diese die Quelle direkt betreffenden Eigenschaften soll sich die Beobachtung auch auf alle Umstände ausdehnen, welche auf diese Eigenschaften Einfluß nehmen oder mit ihnen in irgendeinem Zusammenhang stehen können. Gegenstand dieser Beobachtungen können z. B. sein: Luftdruck, Lufttemperatur, Bodentemperatur, Niederschlagsmenge, Pegelstand der benachbarten Gewässer, Grundwasserstände in der Umgebung der Quelle und im vermutlichen Einzugsgebiete.

a) Ergiebigkeitsmessung.

A. Wasserergiebigkeit.

Die Quellen zeigen individuelle Änderungen ihrer Schüttungsmenge, regelmäßig periodische oder unregelmäßige in wechselnden Zeiträumen. Bei der ungestörten Quelle haben sie den Charakter von \pm -Schwankungen; die Ergiebigkeit von Quellen, die durch äußere Einflüsse gestört werden, zeigt überdies eine fallende oder steigende Tendenz. Gasführende Quellen unterscheiden sich von gasfreien oder gasarmen immer durch eine gewisse Unruhe der Schüttung. Das perzentuelle Ausmaß dieser kurzperiodischen Schwankungen (Intermittenz) wächst erfahrungsmäßig mit der Erhöhung der Quellspannung. Die zeitliche Periode der Schwankungen kann Sekunden, aber auch Stunden, Tage und längere Zeiträume messen.

Ist Q_t das von der Quelle in der Zeit t gespendete Wasservolumen, so stellt der Quotient $\frac{Q_t}{t} = E$ die Ergiebigkeit während dieses Zeitraumes dar, d. i. jene gedachte konstante Schüttungsmenge pro Zeiteinheit, welche in der Zeit t die gleiche Menge geliefert hätte wie die schwankende Quellergiebigkeit; beispielsweise die „mittlere Tagsergiebigkeit“.

Läßt man die Zeit t und mit ihr die Menge Q_t allmählich Null werden, so strebt der Quotient beider Größen einem für jeden Zeitpunkt bestimmten Grenzwert $e = \frac{dQ_t}{dt}$ zu. e ist die augenblickliche Ergiebigkeit im Zeitpunkt t . Die Bestimmung der Augenblicksergiebigkeit einer Quelle, fortlaufend durch einen Zeitraum, liefert die Quellergiebigkeit als Funktion der Zeit, charakterisiert demnach die Quelle hinsichtlich dieser Eigenschaft erschöpfend. Solche Messungsmethoden werden vorwiegend für wissenschaftliche Zwecke angewendet, insbesondere wenn der Einfluß eines äußeren Faktors untersucht werden soll, dessen Größe selbst kurzperiodischen Änderungen unterworfen ist. Diesen Zwecken dienen die registrierenden Momentmeßapparate.

Handelt es sich um die Bestimmung der für den Kurbgebrauch oder für die Versendung von Heil- oder Tafelwässern verfügbare Menge oder um die Untersuchung des Einflusses von Faktoren, die sich selbst nur langsam ändern, z. B. Messungen aus Gründen des Quellenschutzes, so ist die Bestimmung von Durchschnittsergiebigkeiten zweckmäßiger. Man bedient sich dann meist der volumetrischen Messung oder verwendet Summenmeßapparate (nichtregistrierende Wassermesser).

Volumetrische Methode. Die volumetrische Methode bestimmt zwei zusammengehörende Werte von Schüttungsvolumen und Zeit (Q_t und t). Es kann hierbei das Volumen konstant beibehalten werden, gleich Inhalt des Meßgefäßes: Vollmessung; oder es wird die Zeit und das Volumen gemessen: Pegelmessung. Die einfachste und gebräuchlichste Methode ist die der Vollmessung. Ein Gefäß von bekanntem Inhalt J wird bis zur Eichmarke (oder Rand) gefüllt

und die nötige Füllzeit mit der Stoppuhr gemessen. Bei der Pegelmessung ist das Gefäß mit einer Volumskala versehen, welche den jeweiligen Inhalt nach Beruhigung des Spiegels abzulesen gestattet oder die Schüttung wird in ein derartiges Gefäß überfüllt. Der Quotient $E = \frac{J}{t}$ gibt die Durchschnittsergiebigkeit während der Meßdauer t . Die Ergiebigkeit von Mineralquellen wird meist in Minutenlitern angegeben. Da die Stoppuhr Sekunden und Bruchteile derselben angibt, rechnet man

$$\frac{J \text{ (Liter)} \cdot 60}{t \text{ (Sekunden)}} = E \text{ (Minutenliter)}.$$

Die Gleichung $E \cdot t = J$ (konstant) stellt eine Hyperbel dar. Für jedes J (Meßgefäß) gilt eine solche Hyperbel; dieselbe kann — auf Millimeterpapier genau gezeichnet — bei langen Meßreihen mit Vollmessungen zum raschen und genügend genauen Abgreifen der Ergiebigkeiten dienen. Noch bessere Dienste leistet eine Tabelle der Ergiebigkeiten für um $\frac{1}{10}$ Sekunde fortschreitende Zeiten, erstreckt über den bekannten Schwankungsbereich der Quelle.

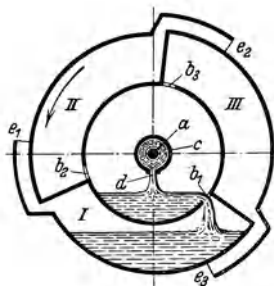


Abb. 33. Trommelzähler.
(Nach SIEMENS.)

Voraussetzung für richtige volumetrische Messung ist die genaue Eichung des Meßgefäßes bzw. der Pegelskala. Die Eichung muß unter gleichen Verhältnissen erfolgen wie die Messung, insbesondere bei derselben Temperatur. Je massiver die Konstruktion des Meßgefäßes, um so weniger sind Volumsänderungen durch Deformation zu befürchten. Große Gefäße werden zur Dämpfung der Spiegelwellen mit durchlochten Scheidewänden versehen.

Nur beim Auffangen der gesamten Schüttung erhielt man absolut richtige Zahlen der Durchschnittsergiebigkeit der Quelle, doch ist dies wegen der Nutzung der Mineralquellen nicht durchführbar. Ähnliche Genauigkeit erzielt man mittels Summenwassermesser, durch welche die gesamte Schüttung läuft. Doch scheiden hierbei alle Mineralquellen aus, welche die Metallteile der Wassermesser angreifen und die sinternden Wässer. Abb. 33 zeigt den „Trommelzähler“ von Siemens, dessen Wirkungsweise aus dem Bild hervorgeht. Er arbeitet mit $\pm 1\%$ Fehler. Eine Spezialausführung für 15 Liter/Min. Maximalschüttung mit $\pm 0,2\%$ Höchstfehler. Doch genügen im allgemeinen in regelmäßigen Zeitabschnitten angestellte stichprobenartige Messungen kürzerer Dauer. Es ist zweckmäßig, möglichst große stabile Meßgefäße nahe dem Quellauslauf einzubauen (Meßstationen). Sie erhalten Einrückvorrichtungen für den Abflussstrahl der Quelle in Form von Schwenkrohren oder Rinnen. Für die Durchführung von Reihenmessungen ist die rasche Entleerungsmöglichkeit wichtig. Für gasfreie Mineralquellen genügt eine Messung täglich mit einem der Schüttungsmenge angepaßten Meßvolumen.

Je größer das Meßvolumen, um so geringer der Einfluß des Fehlers bei der Betätigung der Stoppuhr. Er beträgt nach Erfahrung des Verfassers maximal etwa 0,4 Sekunden. Um die Auswirkung des Fehlers im Meßresultat auf 1 bzw. $\frac{1}{2}\%$ zu beschränken, muß man das Meßvolumen in Litern 0,67- bzw. 1,3mal der Ergiebigkeit in Minutenlitern wählen.

Auch um den Einfluß der kurzperiodischen Intermitenz gasführender Quellen möglichst auszuschalten, wählt man das Meßgefäß möglichst groß. Bei Meßreihen in diesem Falle ist zu vermeiden, daß die Periode der Füllzeiten mit der Ergiebigkeitsperiode zusammenfällt. Abb. 34 zeigt den Einfluß des Meßvolumens auf die Genauigkeit des Resultates. Zugrunde gelegt ist das Schüttungsbild einer idealen Quelle mit regelmäßigen Schwankungen zwischen 40 und

70 Minutenlitern in einer Periode von 10 Minuten. Die Linien *a* und *b* drücken das Meßresultat bei wachsendem Meßvolumen aus, bei *I* bzw. *II* beginnend. Die durch Kreise markierten Werte sind Einzelmessungen mit einem 100-Litergefäß, vorgenommen mit Entleerungspausen von 78 Sekunden. Die gebrochene Linie *m* zeigt die arithmetischen Mittel aus diesen Messungen.

Da die Ergiebigkeit der aufsteigenden Quellen eine Funktion der Spannungshöhe ist (s. S. 447), hat eine Schüttungsziffer nur im Verein mit der Angabe der Spannungshöhe, bei welcher die Messung erfolgte, wissenschaftlichen und praktischen Wert. Man vergesse daher nie, in den Messungsprotokollen die Spannungshöhen und deren Änderungen zu vermerken. Bei der Verwendung alter Messungs-

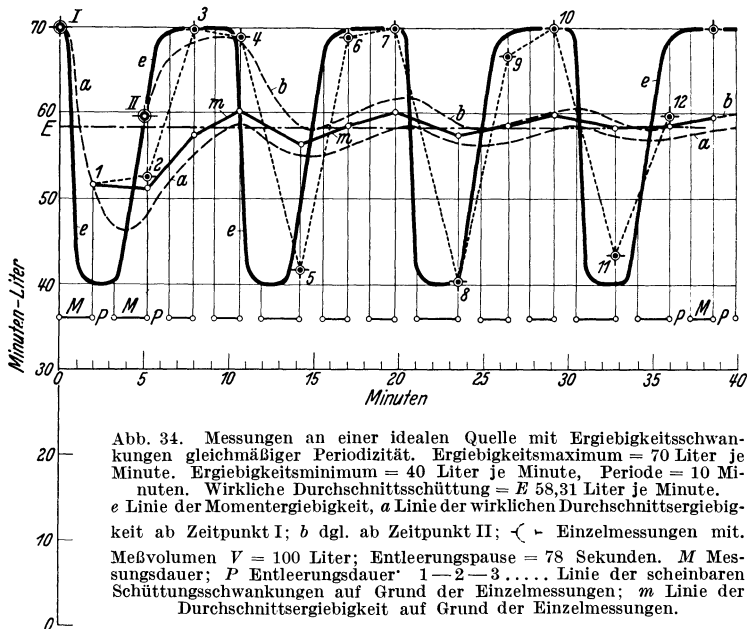


Abb. 34. Messungen an einer idealen Quelle mit Ergiebigkeitsschwankungen gleichmäßiger Periodizität. Ergiebigkeitsmaximum = 70 Liter je Minute. Ergiebigkeitsminimum = 40 Liter je Minute. Wirkliche Durchschnittsschüttung = E 58,31 Liter je Minute. *e* Linie der Momentergiebigkeit, *a* Linie der wirklichen Durchschnittsergiebigkeit ab Zeitpunkt *I*; *b* dgl. ab Zeitpunkt *II*; (•) Einzelmessungen mit Meßvolumen $V = 100$ Liter; Entleerungspause = 78 Sekunden. *M* Messungsdauer; *P* Entleerungsdauer 1—2—3.... Linie der scheinbaren Schüttungsschwankungen auf Grund der Einzelmessungen; *m* Linie der Durchschnittsergiebigkeit auf Grund der Einzelmessungen.

ziffern ist Vorsicht am Platze. Neufassungen und Änderungen in der Ableitung des Mineralwassers sind oft mit Änderungen der Spannungshöhe verbunden. Die Auslaufhöhe muß mit der Spannungshöhe nicht identisch sein (s. S. 467).

Messung der Augenblicksergiebigkeit. Registrierende Meßapparate. Hierfür versagt die volumetrische Methode, da sie nur die Durchschnittsergiebigkeit während der Meßdauer, also an Stelle der stetigen Schüttungskurve eine — in den Entleerungspausen unterbrochene — Stufenlinie liefert. Man bedient sich für solche vorwiegend wissenschaftlichen Zwecken dienende Messungen registrierender Momentmeßapparate.

Danaiden. Diese Apparate besitzen ein Retentionsgefäß für die Quellschüttung, die durch eine oder mehrere Bodenöffnungen wieder abläuft. Je größer die Ergiebigkeit, um so höher stellt sich der Spiegel im Retentionsgefäß ein. Die Spiegelbewegung erfolgt proportional der Quadratwurzel der Ergiebigkeit. Die Ergiebigkeitskurve muß daher aus der Spiegelhöhenkurve durch Rechnung oder graphisch bestimmt werden. Wegen der Verzögerung durch das Füllen und Leeren des Retentionsgefäßes ist an das Ergebnis eine Korrektur anzubringen.

¹ PRINZ-KAMPE: Hydrologie II. Berlin 1934.

die Spannungshöhe H , so daß die Quelle normal die Menge E schüttet. Die in der Abbildung nicht dargestellte Widerstandshöhe kann bei langen Leitungen und besonders bei sinternden Thermen mit der Zeit beträchtliche Werte annehmen. Das Öffnen des Meßventils M bewirkt ein Absinken des Spannungsniveaus mit allmählicher Annäherung an H_f mit der Ergiebigkeit E_f . Wirkt die Meßleitung als Heber, so sinkt der Spiegel sogar bis H_f' mit der Ergiebigkeit E_f' .

Bei gedrosselten Quellen, bei welchen Auslauf- und Spannungshöhe nicht identisch sind (s. S. 467), geben die Messungen das Bild der Ergiebigkeitsschwankungen in verkleinertem Maße verzerrt, da sich mit jeder Schüttungsänderung ähnlich wie bei einer Danaide (s. S. 471) ein neues Spannungsniveau einstellt.

Die richtige Auswertung der Mengemessungen sowie aller Beobachtungen überhaupt, wird wesentlich erleichtert und gefördert durch die graphische Darstellung der Beobachtungsergebnisse. Man vereint die Schaulinien jener beobachteten Größen, zwischen welchen man Beziehungen vermutet, die man studieren will, in einem Graphikon (z. B. Abb. 38).

Ursachen der Ergiebigkeitsänderung. Einfluß der Niederschläge. In der Ergiebigkeit der vadosen Quellen spiegeln sich oft die Niederschlagsverhältnisse des Ursprungsgebietes wieder. Hierbei ist der unmittelbare Einfluß auf die Speisung von dem mittelbaren zu unterscheiden, der ohne Speisung durch die Hebung des Bodenwasserspiegels wirkt (s. das nächste Kapitel). Letzterer Einfluß tritt gewöhnlich rasch in Erscheinung; hingegen verlaufen zwischen Niederschlag und speisender Wirkung auf die Quellergiebigkeit oft lange Zeiträume. JOOS CADISCH¹ berichtet über streng gesetzmäßige Beziehungen zwischen den Niederschlägen im Jura-gebirge und der Ergiebigkeit der Thermen in Baden im Aargau, nachgewiesen von F. MÜHLBERG (Abb. 36). Die Maxima und Minima der Quellenergiebigkeit hinken hier 12 Monate hinter den Extremen der Niederschlagskurve nach. Diese Gesetzmäßigkeit ist so streng, daß H. PETER die Ergiebigkeit der Badener Thermen auf 1 Jahr voraus mit 6% Fehlergrenze berechnete. Man bezieht deshalb die Registrierung der Niederschläge in der Umgebung der Quelle und im mutmaßlichen Einzugsgebiete in den Aufgabenkreis der Beobachtungsstationen ein.

Einfluß des Bodenwassers. Bei der Fassung von Mineralquellen, deren Muttergestein von Alluvionen überlagert ist, ist man oft trotz sorgfältigster Arbeit nicht in der Lage, alle Ausbisse von Seitenspalten abzudichten. Verlegt man dann die Auslaufhöhe der Quelle nach obertags, so bilden sich unsichtbare „wilde“ Austritte im Untergrund. Liegen diese Verluststellen unter Grundwasserspiegel, so haben sie dessen Druckhöhe zu überwinden, was ihrer Spannung auf Grundwasserspiegel gleichkommt. Steigender Grundwasserspiegel vermindert dann die wilde Austrittsmenge zugunsten der gefaßten. Tatsächlich wird häufig beobachtet, daß die Quellergiebigkeit mit steigendem Grundwasserspiegel oder steigendem Pegel des benachbarten Gewässers zunimmt, ohne daß

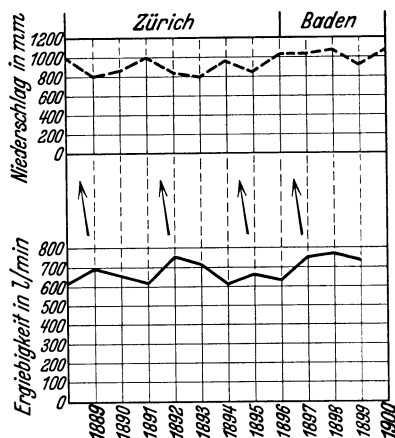


Abb. 36. Beziehung zwischen Niederschlagsmenge und Ergiebigkeit bei der Therme von Baden im Aargau. (Nach E. MÜHLBERG.)

¹ J. CADISCH: Zur Geologie der Schweizer Mineral- und Thermalquellen. Verhandl. naturforsch. Ges. Basel 1931, 42.

die Konzentration nachläßt. Durch zweckmäßige Wahl des Auslaufniveaus oder Regulierung des Bodenwasserspiegels hat man es in der Hand, das Zusitzen von Süßwasser oder den Verlust von Mineralwasser einzuschränken. Die Wirkung der Bodenwasserschwankungen auf die Quellergiebigkeit äußert sich zeitlich sehr rasch, oft momentan. Man zieht die in Betracht kommenden Pegelstände und möglichst an einigen Punkten den Grundwasserstand in den Kreis der Beobachtungen. Für letzteren Zweck können, wenn die Anlage eigener Beobachtungsrohrbrunnen untunlich ist, die Spiegel wenig beanspruchter Hausbrunnen dienen.

Wilde Austritte. Zumeist liegen die Quellorte in der Schnittzone der Quellspalte mit Erosionstälern, d. i. an den tiefsten Stellen des Spaltenausbisses. Auf der Gesteinsbasis dieser Täler lagern gewöhnlich Alluvionen, welche den Spaltenausbiß verdecken, ohne ihn zu schließen. Führen diese Überlagerungen Grundwasser, so erscheinen hier alle wilden Mineralwasseraustritte bis zu dessen Spiegel gespannt. An den Talhängen jedoch, wo der Ausbiß der Spalte oder von Seitenspalten, die sich mit ihr scharen, von Schotter oder Gehängeschutt überdeckt sein kann, finden die Austritte keinerlei Widerstand. Solche wilde Austritte können sich mit der Zeit auf Kosten der gefaßten Quelle vergrößern. Das Ergiebigkeitsbild zeigt dann einen allmählichen Abfall der Schüttungsmenge. Diese Gefahr besteht besonders bei Quellen, deren Spannungshöhe aus kurstechnischen Gründen verhältnismäßig hoch gewählt wurde. Hieraus ergeben sich die Maßnahmen zur Abhilfe: Aufsuchen und Abdichten der Spalten und Seitenklüfte, tunlichst Herabsetzung der Spannungshöhe, soweit dies die anderen maßgebenden Umstände erlauben.

Einfluß des Sinterns. Sinternde Quellen verengen allmählich den Fließquerschnitt ihrer Adern durch die abgesetzten Sedimente. Die Umstände, welche die Sinterabscheidung begünstigen, Temperaturabfall, Druckabnahme, Gasentbindung, verstärken sich mit der Annäherung an die Oberfläche. Daher sind die Ausgänge der Quellschote und -adern unterhalb der Fassung und diese selbst dem Sintern besonders ausgesetzt. Die Querschnittsverminderung bewirkt eine Vergrößerung der Fließgeschwindigkeit, also einen Druckverlust, die Quelle wird durch den Sinter „gedrosselt“. Es hängt von der Eigenart des Quellmechanismus ab, ob diese Drosselung bis zur völligen Erwürgung der Quelle führen könnte. Der Sinter wächst um so rascher, je langsamer das Mineralwasser fließt; ruft die zunehmende Drosselung eine stetige Erhöhung der Geschwindigkeit hervor, so schränkt sie daher selbst das Sintern ein. Ein derartiger Quellmechanismus wird durch Versintern kaum zum Versiegen kommen. Wenn jedoch die Möglichkeit des Auslaufes und damit der Druckentlastung an anderer Stelle besteht, z. B. bei einem Quellsystem, kann durch das Sintern die Verteilung des Mineralwassers auf die einzelnen Individuen empfindlich gestört werden. Dabei sinkt die Gesamtschüttung, weil der Gesamtquerschnitt abnimmt, und noch mehr, weil sich meistens auch wilde Austritte auf Kosten der versinternden Fassung vergrößern. Doch können solche Veränderungen bei gewissenhafter Quellbeobachtung rechtzeitig erkannt werden.

Es ist auch möglich, daß durch Versinterung der Ausgänge der Druck in den Quelladern derart wächst, daß sich die Quelle an irgendeiner Stelle geringeren Widerstandes explosionsartig einen Ausweg schafft. So erklärte man die in früheren Zeiten vorgekommenen „Sprudelausbrüche“ in Karlsbad. In Bohrquellen läßt sich der Sinter durch den Bohrer entfernen.

Vielfach setzt sich der Sinter zunächst in Form eines weichen Schlammes ab, der erst nach und nach erhärtet. Diese Schlamm- und Ockerbeläge lösen sich leicht, wenn die Fließgeschwindigkeit stoßweise erhöht wird. Deshalb fließen ockernde Quellen nach plötzlichem Herabsetzen der Spannungshöhe eine Zeit

trübe. Solche Quellen werden zur Erhaltung ihres Fassungsbestandes vorteilhaft ein- oder zweimal jährlich durch Verminderung ihrer Spannungshöhe „gereinigt“.

Einfluß des Luftdruckes auf die Ergiebigkeit. Viele Quellen zeigen eine deutliche Beziehung zwischen Luftdruck und Ergiebigkeit. Bei rein juvenilen Quellen müsste ein Steigen des Barometers um n mm Quecksilbersäule die gleiche Schüttungsabnahme zeitigen wie die Hebung des Auslaufniveaus um $13\text{mal } n$ mm und umgekehrt. Bei gasführenden Quellen ist der Einfluß des Luftdruckes besonders stark und findet in der eigentümlichen Druckzunahme im Schlote mit der Tiefe seine Erklärung (s. S. 452). In Abb. 37 stelle L_o den obersten Teil der Drucktiefenlinie ab Auslauf und L_u den Teil unterhalb des Grenzdruckes dar. Steigt der Luftdruck über dem Auslauf von b zu $b + db$, so verschiebt sich die gesamte Drucklinie um die Höhe dh nach aufwärts und gelangt in die Lage $L'_u-L'_o$. Da $db = dh \cdot \text{tg } \alpha$ und $dp = dh \cdot \text{tg } \beta$, gilt

$$\frac{dp}{db} = \frac{\text{tg } \beta}{\text{tg } \alpha}.$$

Die Neigungswinkeltangenten der Drucklinie sind aber den Spez. Gewichten des Quellgutes proportional. Führt die Quelle z. B. am Auslauf gleiche Volumina von Wasser und Gas, so ist $\frac{dp}{db}$

= 2, d. h. eine Veränderung der Quecksilbersäule des Barometers um n mm hat die gleiche Wirkung wie eine Verlegung der Spannungshöhe um 2mal 13,6mal n mm. Die Wirkung ist also um so größer, je gasreicher die Quelle ist.

Abb. 38 zeigt den Einfluß des Luftdruckes auf die gasreiche Schloßbrunnquelle in Karlsbad. Vielfach wurde von der Beeinflussung der Ergiebigkeit von Mineralquellen durch Erdbeben berichtet¹. Sie kann sich in Vermehrung oder Abnahme der Ergiebigkeit bis zum Versiegen äußern; auch in Temperaturänderung und Neubildung von Austritten. Die Wirkung ist meist vorübergehend, seltener dauernd.

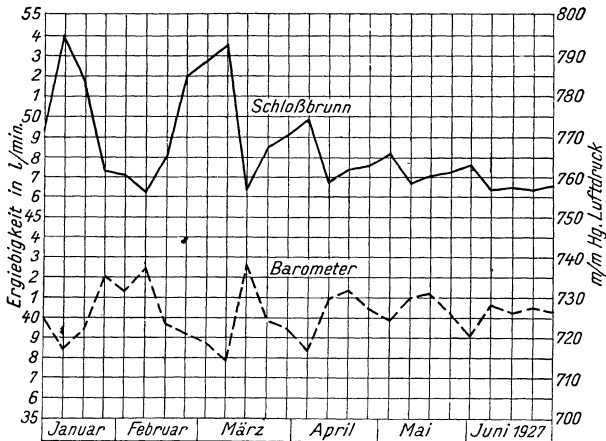


Abb. 37. Einfluß des Luftdruckes bei gasführenden Quellen.

Abb. 38. Einfluß des Luftdruckes auf den Schloßbrunn zu Karlsbad.

B. Ergiebigkeitsmessung der Quellgase.

Die Messung der Gasmenge (sowie ihre Gewinnung) setzt eine entsprechende Konstruktion der Quellfassung voraus. Die Quelle darf nicht frei in die atmosphärische Luft ausfließen, der Auslauf muß in einem hermetisch geschlossenen

¹ R. HOERNES: Zeitschr. Baln. 1910/11, 3.

Raum liegen („Stoßkasten“), wo sich das Quellgut mechanisch in seinen gasförmigen und flüssigen Teil trennt. Das bei dem herrschenden Druck absorbierte, für die balneologische Verwertung des Mineralwassers wichtige Gas bleibt in Lösung. In die vom Stoßkasten abzweigende Gasleitung wird der Meßapparat eingeschaltet. Sein Widerstand bedeutet eine Spannungserhöhung der Quelle. Er kann durch ein „offenes“ Manometer am Stoßkasten beobachtet werden. Die Gasschüttung der Quellen erfolgt oft stoßweise; dies bildet besonders bei Momentgasmessern eine Fehlerquelle, die man durch die Pufferwirkung eines tunlichst großen Stoßkastens ausschaltet.

Das der Quelle entströmende Gas ist entsprechend seiner Temperatur mit Wasserdampf gesättigt. Daher führt besonders die den Thermen entströmende Kohlensäure ansehnliche Wassermengen, welche in der Ableitung, entsprechend der Temperaturabnahme, kondensieren. Die zur Abscheidung des Kondenswassers dienenden Wasserabscheider müssen so angeordnet werden, daß das Kondenswasser die freie Bewegung des Gases nicht behindert. Die Gasleitungen verlegt man in Gefällsstrecken mit vertikalen Übergangsstrecken, also mit sägeförmigem Längsprofil; an die tiefsten Punkte setzt man die Wasserabscheider und erzielt so fast durchwegs Bewegung des Gases und Kondenswassers im gleichen Sinne.

Für einzelne approximative Gasmessungen von Mengen bis zu 100 Liter/Min. kann man sich behelfsweise einer Vorrichtung ähnlich der pneumatischen Wanne bedienen. Sonst verwendet man die erhältlichen Summen- oder Momentgasmesser (z. B. die „nassen“ und „trockenen“ Summenmesser der Fabriken Elster, „Stationsgasmesser“ und Flügelradmesser „Rotary“ von Schirmer, Richter & Co., Momentgasmesser, z. B. „Rotamesser“ der deutschen Rotawerke, Aachen). Die Reduktion von Gasmengen, die beim Drucke p und der Temperatur t gemessen wurden, auf $p = 1$ und $t = 0^0$ erfolgt nach der Gleichung

$$V_0 = \frac{p \cdot v_t}{1 + 0,003663 \cdot t}.$$

b) Temperaturmessung.

Bei allen Mineralquellen, insbesondere aber bei Thermen, sollte täglich einmal zur gleichen Stunde die Temperatur gemessen werden. Man mißt diese immer an derselben, im Quellstrom am weitesten zurückliegenden noch zugänglichen Stelle, um alle äußeren Einflüsse möglichst auszuschalten. Außerdem bestimmt man auch den Wärmegrad des öffentlichen Auslaufes der Quelle, dessen Temperatur besonders bei Trinkthermen für den Kurgebrauch wichtig ist. Da die Thermometereichung für völlig eingetauchten Quecksilberfaden gilt, verwendet man bei Auslaufstrahlen ein Tauchgefäß zum Versenken des Thermometers.

Für die genaue Aufzeichnung der Temperaturschwankungen von Thermen kommen elektrische Widerstandsthermometer mit Schreibvorrichtung in Betracht, die auch als Fernthermometer eingerichtet werden können. Über solche Instrumente geben alle größeren Apparatebaufirmen Auskunft (z. B. Siemens & Halske, W. C. Heraeus, Hanau; Klinkhoff, Berlin, usw.).

Die Temperatur der Thermen zeigt häufig eine periodische Schwankung mit der Jahreszeit; selbst bei juvenilen Thermen wirken sich die Temperaturschwankungen des Bodens aus. Bei vadosen Quellen kann auch die wechselnde Temperatur des Speisewassers im Einzugsgebiete Einfluß nehmen. Bei Ergiebigkeitszunahme der Thermen steigt im allgemeinen auch die Temperatur. Das Quellgut hat dann infolge der größeren Fließgeschwindigkeit weniger Zeit zum Abkühlen. Sinkender Wärmegrad bei zunehmender Schüttung deutet auf zusitzendes Fremdwasser.

c) Kontrollanalysen.

Eine der wichtigsten Aufgaben der Quellenbeobachtung bildet die Kontrolle der Schwankungen in der chemischen Beschaffenheit. Sie hat einerseits die Schwankungen der Gesamtkonzentration zu verfolgen, andererseits die Verschiebungen im Verhältnis der Bestandteile. Bezüglich der vom Präsidenten des RFV erlassenen Normativbestimmungen über Kontrollanalysen siehe das Kapitel: Systematik, Charakterisierung, Untersuchung und Beurteilung der Mineral-, Heil- und Tafelwässer.

Zur täglichen Kontrolle der Konzentration kann man das Spez. Gewicht mittels Aräometer oder genauer mit dem Pyknometer bestimmen, oder man kontrolliert die Lichtbrechung mittels des Refraktometers. Auch die Änderung

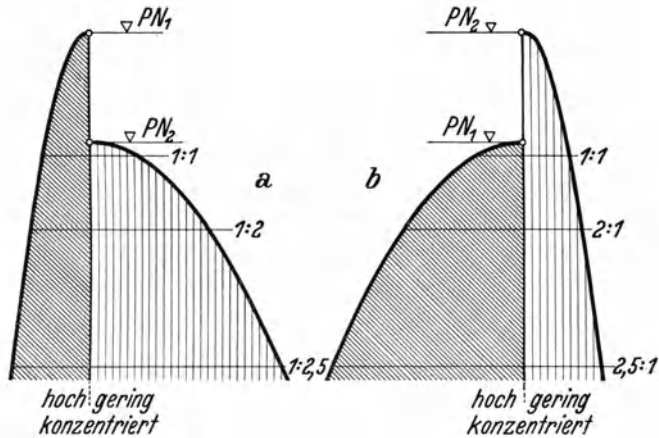


Abb. 39. Die Konzentration als Funktion der Spannungshöhe bei Quellkomponenten verschiedener Konzentration.

der elektrischen Leitfähigkeit gibt ein Bild der Gehaltsschwankungen. Es lassen sich daher registrierende Leitfähigkeitsmesser zur fortlaufenden Aufzeichnung der Konzentration benutzen (z. B. der registrierende Leitfähigkeitsprüfer von Siemens & Halske, mit Temperaturkompensation).

Praktische Methoden für die rasche quantitative Bestimmung einzelner wichtiger Stoffe in Mineralquellen haben unter anderem Dr. WAGNER, Salzbrunn, ZÖRKENDÖRFER-DIETEL^{1, 2} ausgearbeitet. Für die näherungsweise, aber immerhin recht genaue Ermittlung der freien Kohlensäure besitzt man in dem REICHARDT-HAERTLSchen Schüttelapparat („Schüttelrohr Karat“ von Lieberg, Kassel) ein geeignetes Instrument.

Bisweilen beeinflussen Änderungen im Fließzustande der Mineralquellen ihre chemische Zusammensetzung. Die Ursache kann im Kontakt mit süßem Bodenwasser liegen. Solange der Druck im Quellschlot gegenüber dem des Bodenwassers überwiegt, besteht nur ein Verlust von Mineralwasser an das Bodenwasser. Verkehrt sich jedoch das Verhältnis, z. B. durch Tiefersetzen der Quellspannung, „Überanstrengen“ der Quelle durch Abpumpen, außergewöhnliches Ansteigen des Grundwasserspiegels, so dringt Süßwasser in die Quelladern und verdünnt das Mineralwasser. Die Veränderung betrifft dann nur die Konzentration.

In einzelnen Fällen entsteht der chemische Charakter der Quelle durch Vermischen von zwei oder mehr Komponenten. Diese können sich durch ihre

¹ B. WAGNER: Zeitschr. Baln. 1909, 2, Nr 15; 1911, Nr 9.

² A. DIETL: Veröff. Zentralst. Baln. III, Nr 24; V, Nr 7 u. 23.

Konzentration unterscheiden, aber auch qualitativ unterschiedliche Zusammensetzung besitzen. Ihr Mischungsverhältnis ist von der Quellspannung abhängig; in solchen Fällen kann man mit dem Fließzustand der Quelle auch den chemischen Charakter ändern. Abb. 39 stellt die Ergiebigkeitskurven zweier Quellen dar, die sich je aus einer hochkonzentrierten und einer Komponente geringeren Gehaltes zusammensetzen. Links besitzt die höher konzentrierte, rechts die

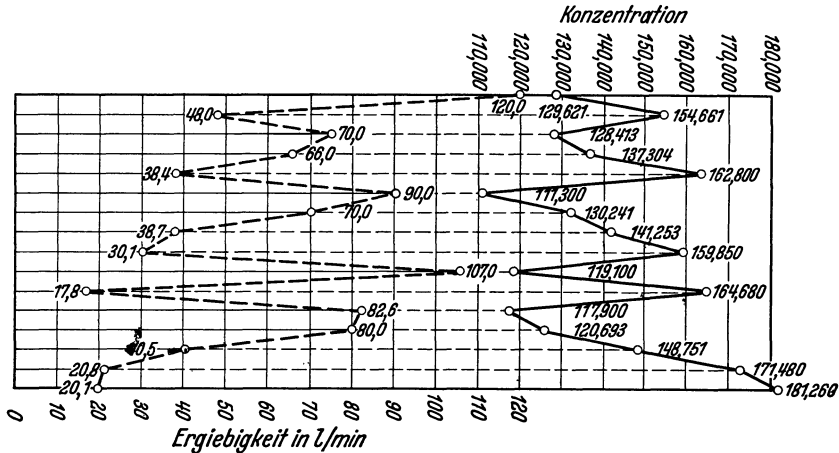
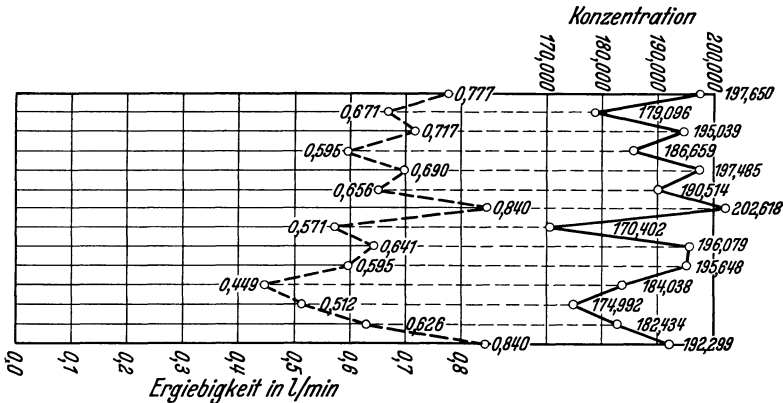


Abb. 40. Ungleich gerichtete Konzentrations- und Ergiebigkeitsschwankungen am Ferdinandsbrunnen zu Marienbad. (Nach B. WINTER.) Konzentration = Summe der Anionen der Milligrammäquivalente. Proben in Intervallen von 3 Minuten.

schwächere Komponente das höhere Piezometerniveau und kleineren Änderungswert. Im ersten Falle nimmt mit der Ergiebigkeitsvermehrung die Konzentration ab, im zweiten steigt sie. Beide Fälle konnte B. WINTER¹ bei den Marienbader



Während man früher von der absoluten Unveränderlichkeit der chemischen Zusammensetzung der Mineralquellen überzeugt war, erklärte FRESSENIUS im Jahre 1894⁵, daß man bei allen Mineralquellen auf Gehaltsschwankungen gefaßt sein müsse. Doch zeigen einzelne Quellen bemerkenswerte Konstanz. So schwankte der SO₄-Gehalt des Karlsbader Sprudels im Jahrzehnt 1924/1933 maximal um 0,96%, der Gehalt an Halogenen im Kochbrunnen von Wiesbaden von 1847—1908 um 0,82%¹.

III. Quellenschutz.

1. Rechtliche Grundlagen.

Die Bedeutung vieler Mineralquellen als wertvolle, zum Teil unersetzliche Volksheilmittel rechtfertigt es, daß ihnen im öffentlichen Interesse ein Schutz gewährt wird, der über den allgemeinen Schutz des Eigentums hinausgeht. Dieser Schutz ist um so mehr begründet, da heute den Mineralquellen durch Veränderungen an der Erdoberfläche sowohl wie durch Eingriffe in den Boden vielseitig Störungen ihres natürlichen Mechanismus und Schädigung ihres Quellgutes in quantitativer und qualitativer Beziehung drohen.

Die Notwendigkeit des Heilquellenschutzes ist heute in allen europäischen Staaten anerkannt. Einige derselben stützen sich bei seiner Handhabung auf allgemeine Rechtsgrundsätze, andere haben eigene Quellenschutzgesetze erlassen. Schon im Jahre 1661 schützte der Kurfürst von Sachsen das Bad Wolkenstein, indem er im Umkreise von 150 Lachter (= 300 m) Schürfungen und Bergbau untersagte. Die Gesetzgebung zum Schutze der Heilquellen hat insbesondere zwei schwierige Probleme zu lösen: a) Die scharfe Definition des Begriffes der zu schützenden „Heilquelle“, und b) die Lösung der Frage des Schadenersatzes.

a) Zahlreiche Mineralquellen können Anspruch darauf erheben, Heilquellen zu sein, doch rechtfertigen sich nicht bei allen Schutzmaßnahmen, die große volkswirtschaftliche Werte ausschalten. Diese Frage ist kaum allgemein lösbar und ist die individuelle Entscheidung in jedem Falle wohl am besten.

b) Jede Schutzmaßnahme ist mit einer Beschränkung des Eigentumsrechtes dritter Personen verbunden. Die Frage, ob hierfür ein Ersatz zu leisten ist, und wer ersatzpflichtig ist, wird von den Gesetzen verschieden beantwortet. Die alte, noch gültige Nassauische Verordnung über die Erhaltung der Mineralquellen vom 7. 7. 1860 kennt z. B. keinen Schadenersatz. Das preußische Quellenschutzgesetz vom 14. 5. 1908 verpflichtet den Eigentümer der Quelle zur Ersatzleistung. Der den Heilquellen gewährte besondere Schutz schließt die selbstverständliche Folge ein, daß die Staatsbehörden auf die Bewirtschaftung und Erhaltung derselben durch den Eigentümer Einfluß nehmen.

2. Der präventive Quellenschutz.

Die Maßnahmen des Quellenschutzes kommen in Verboten, seltener in Vorschreibungen, zum Ausdruck, mit welchen bestimmte Gebiete, die Schutzrayone, belegt werden.

Verbot und Geltungsbereich desselben sind zwei voneinander abhängige Begriffe, und es ist nicht gerechtfertigt, an einen Bereich (Schutzrayon) Verbote zu knüpfen, die vor den verschiedensten Gefahren schützen sollen. Der Bereich z. B., innerhalb dessen eine Felssprengung mutmaßlich der Quelle Schaden zufügen könnte, wird im allgemeinen nicht mit dem Gebiete zusammenfallen,

¹ R. FRESSENIUS: Jahrb. nass. Ver. Naturk. 1894.

in welchem tiefere Grabungen eine Gefährdung der Quelle befürchten lassen müssen. Es müßte daher theoretisch für jedes Verbot ein eigener Geltungsbezirk geschaffen werden. Dies würde jedoch die Einsetzung der Schutzrayone und die Handhabung des Quellenschutzes äußerst erschweren; um so mehr, als für manche Verbote und deren Geltungsbereiche noch gewisse Abstufungen durchzuführen sind, z. B. Grabungen überhaupt — Grabungen über eine bestimmte Tiefe — Grabungen über diese Tiefe in bestimmten Gesteinen u. a.

Gegen eine zu weitgehende Anpassung von Schutzmaßnahme und Geltungsbereich spricht zudem der Umstand, daß die Ermittlung der Grenzen der Bereiche nicht durch mathematisch genaue Verfahren geschieht. Wohl müssen die zur Lösung dieser Aufgabe herangezogenen Fachleute die Bestimmung der Schutzgebietsgrenzen auf die geologischen und hydrologischen Verhältnisse und die fallweisen Besonderheiten des Quellmechanismus stützen; doch bleibt die Beurteilung der verschiedenen Gefährdungsmöglichkeiten und ihrer Wahrscheinlichkeit immer das Resultat einer Schätzung und des auf Wissen und Erfahrung beruhenden persönlichen Ermessens. Deshalb auch die oft widerstreitenden Ansichten der Fachleute bei der Bemessung der Schutzbezirke und die großen Unterschiede zwischen den bestehenden Schutzrayonen; endlich die Tatsache, daß viele bisher ermittelte Schädigungsursachen außerhalb der Schutzbezirke lagen.

Angesichts dieser Unsicherheit wäre die detaillierte Formgebung und Bemessung von Schutzgebieten für jedes einzelne Verbot übertrieben. Bei den heute bestehenden Schutzgebieten mangelt es allerdings vielfach an der nötigen Übereinstimmung zwischen Schutzmaßnahmen und Rayon. Eine bezügliche Richtigstellung mit dem Ziele der Einführung mehrerer, den Verboten angepaßter Schutzräume und einer Abstufung der Strenge der Verbote wäre wohl fast überall am Platze. Auch wäre das Anlegen eines einheitlicheren Maßstabes bei der Schätzung der Gefährdungsmöglichkeiten wünschenswert.

Soll man zweckdienliche Schutzmaßnahmen für eine Heilquelle vorschlagen, so muß man sich zunächst über alle Möglichkeiten der Gefährdung Rechenschaft geben. Die Gefahren können sowohl die Ergiebigkeit als auch die Beschaffenheit des Quellgutes bedrohen.

Die Ergiebigkeit einer Quelle kann gefährdet werden:

Im Einzugsgebiet durch Herabsetzen des Grundwasserstandes, unmittelbar durch Entnahme und Ableitung, mittelbar durch Abholzung, Verlegen von Wasserläufen, Auflassen von Teichen und Wehren usw.

Am Quellwege durch Anzapfen des Weges oder von Spalten, die sich mit ihm scharen durch Grabungen aller Art, Unterkellerungen, Steinbrüche, Tagbaue, Tiefbaue, Bohrungen usw., mittelbar durch Störungen des Quellweges, verursacht z. B. durch heftige Bodenerschütterungen bei Felssprengung, Torpedieren von Bohrungen usw.

In Quellsystemen kann durch die Erhöhung der Ergiebigkeit einer Quelle, z. B. bei Neufassungen, ein schädlicher Einfluß auf die Schwesterquellen ausgeübt werden.

Gasführende Quellen können sowohl durch die Entziehung von Wasser als auch durch Gasverluste gefährdet werden. Im letzteren Falle wird das Spez. Gewicht des Quellgutes vergrößert und hierdurch die Ergiebigkeit vermindert. Im Umkreis der gasführenden Quellen stehen alle Spalten und Klüfte unter Gasdruck; dieser pflanzt sich infolge des geringen Gewichtes des Gases bis über das Spannungsniveau der Quelle fort. Daher kann das Anschlagen von Klüften oder das Absenken von Grundwasser, welches gasführende Spalten

verschlossen hielt, hoch über dem Auslauf der Quelle noch schädlichen Einfluß üben. Da der Strömungswiderstand bei Gasen sehr gering ist, und verhältnismäßig sehr kleine Querschnitte große Gasmengen fördern können, reicht die Gefährdungsmöglichkeit und -wahrscheinlichkeit bei gasführenden Quellen viel weiter als bei gasfreien und verlangt dieser Umstand ausgedehntere Schutzgebiete.

Die Qualität des Quellgutes kann durch die vorgenannten Störungen ebenfalls in Mitleidenschaft gezogen werden, wenn sich die Quelle aus zwei oder mehr im chemischen Charakter nicht identischen Komponenten zusammensetzt und die Störung nur eine dieser Adern schädigt. Sie ist ferner bedroht durch Veränderungen an der Oberfläche oder im Boden, welche das Eindringen von Fremdstoffen in die Quellwege zur Folge haben. Die Immission solcher Stoffe kann nur in flüssiger Gestalt geschehen. Sieht man von außergewöhnlichen Fällen ab (z. B. Eindringen von Benzin in den Boden infolge eines undichten Behälters), so bildet meist das Bodenwasser den Träger dieser Fremdstoffe. Es kann sich um Abfallstoffe aller Art, Dungstoffe, Industrieabfälle usw. handeln, welche mit dem Niederschlagswasser, insbesondere bei Hochwasser, in den Boden eindringen und bei mangelnder Filterwirkung desselben, z. B. durch Spaltenwasser, in die Quellwege gelangen. Wo dies ehemals nicht möglich war, kann eine Veränderung an den Oberflächengewässern, eine Erhöhung des Grundwasserspiegels, das Eindringen hervorrufen.

Aus den vorhandenen Gefährdungsmöglichkeiten leiten sich die zum Schutze der Heilquelle zu erlassenden Verbote und Verpflichtungen und ihre Geltungsbereiche ab. Verbote und Vorschreibungen können auch in bedingter Form erlassen werden, d. h. ihre Wirksamkeit kann an das Eintreten bestimmter Voraussetzungen geknüpft werden, welche erst die Gefährdungsmöglichkeit anzeigen, z. B. höhere Bodentemperatur in der Nähe von Thermen, Überschreiten einer gewissen Wassermenge in Tiefbauten oder die Erschrotung von Kohlen-säuregas in solchen usw. Im Einklang hiermit kann die Pflicht zur Meldung dieser Erscheinungen und ihre Beobachtung vorgeschrieben werden. Katastrophalen Wassereintrüben kann durch die Verpflichtung zum Vorbohren beim Streckenvortrieb und durch Sicherungsbohrungen in der Bausohle vorgebeugt werden.

Die Form und Größe der Schutzgebiete muß mit den innerhalb ihrer Grenzen geltenden Schutzmaßnahmen im Einklang stehen und in den geologischen und hydrologischen Verhältnissen begründet sein. Nur von diesen Gesichtspunkten soll sich der Fachmann bei seinen bezüglichen Vorschlägen leiten lassen. Ist das Einzugsgebiet der Quelle bekannt, so ist es in seiner Gänze als Schutzgebiet zu erklären. Die hier zur Anwendung kommenden Verbote sollen Änderungen des hydrologischen Zustandes verhindern und qualitative Schädigungen des Quellgutes vermeiden. Hier ist es einigermaßen begründet, die Größe des Schutzraumes mit der Schüttungsmenge in Einklang zu bringen in der Annahme, daß jedem Minutenliter der Quellergiebigkeit eine bestimmte Niederschlagsfläche zukommt.

Kennt man den Quellweg, z. B. als Spaltenausfluß, so wird man das Gebirge beiderseits gegen Bodeneingriffe und Erschütterungen, den Ausfluß selbst auch gegen qualitative Schädigungen der Quelle schützen. Spalten und Verwürfe, die sich mit der Hauptdislokation scharen, werden womöglich in den Schutz einbezogen. Der einziehende Schichtausfluß einer Schichtquelle sowie ein entsprechendes Gebiet oberhalb desselben ist zu schützen.

Endlich verlangt die Umgebung des Quellortes selbst einen Schutz. Ohne jede Kenntnis des Quellmechanismus müßte man, da dann die Wahrscheinlichkeit

einer Schädigung mit der Entfernung in jeder Richtung gleichmäßig abnimmt, dem Schutzgebiete Kreisform, mit der Quelle als Zentrum geben. Tatsächlich war dies bei den ältesten Schutzgebieten der Fall, und die Bezeichnung „Schutzkreis“ für Schutzgebiet geht hierauf zurück. Je genauer die Kenntnis des Quellmechanismus und der geologischen Verhältnisse, um so individueller wird sich das Schutzgebiet gestalten lassen.

Da die Schädigungsgefahr im allgemeinen mit der Entfernung von der Quelle und ihrem Weg abnimmt, ist die Abstufung der Strenge der Verbote mit der Entfernung und entsprechend die Schaffung engerer und weiterer bzw. erster, zweiter, dritter usw. Schutzgebiete, welche einander konzentrisch umlagern, berechtigt. Man wird z. B. im ersten Rayon Grabungen (eventuell mit Ausnahme von Hausgründungen, Pflanzungen) überhaupt verbieten, im zweiten dieselben bis zu gewisser Tiefe gestatten, die sich aus den geologischen oder den Grundwasserverhältnissen ergibt, im dritten bedingungsweise gestatten, unter Vorschreibung von Anzeigepflichten und Vorbehalt nachträglicher Verbote. Ähnlich lassen sich auch andere Verbote und Vorschreibungen abstufen, z. B. bei Wasserhebungen hinsichtlich der Menge oder der Absenkungstiefe des Spiegels; bei Sprengungen gänzlich Verbot — Zulassung bestimmter Sprengstoffe und Ladungen — usw. Hierdurch wird die Härte des Quellenschutzes gemildert und die Lösung der Schadenersatzfrage erleichtert, andererseits aber der Schutz durch Ausdehnung seiner Gebiete vergrößert. Es ist jedenfalls sehr zu empfehlen, einen letzten Rayon in großer Ausdehnung nur mit der Anzeigepflicht für größere Wassererschütterungen, Gasausströmungen und (beim Schutze von Thermen) außergewöhnlich hoher Bodentemperatur zu belasten und hier die nachträgliche Vorschreibung weitergehender Maßnahmen im Falle der Notwendigkeit vorzubehalten.

Es ist empfehlenswert, die Grenzen der Schutzbereiche an Linien zu knüpfen, die in der Natur leicht feststellbar sind, wie Wege, Besitzgrenzen, Wasserläufe usw., nicht aber ideelle Linien (Gerade, Kreisbogenstück usw.) auf der Karte festzulegen, die in der Natur durch Vermessung bestimmt und bezeichnet werden müssen.

3. Der reparative Quellenschutz.

Ist eine Mineralquelle durch äußere Eingriffe geschädigt worden, so setzt der reparative Quellenschutz zur Wiedergutmachung des Schadens ein. Seine Hauptaufgaben sind

1. die eheste und einwandfreie Feststellung der schädlichen Wirkung an der Quelle,
2. die Erforschung der schädigenden Ursache und der klare Nachweis des ursächlichen Zusammenhanges,
3. die bestmögliche Behebung des Schadens und Herbeiführung des früheren Zustandes.

Zu 1. Ogleich auch Fälle bekannt sind, in welchen eine Ergiebigkeitsschädigung so plötzlich wirkte, daß die Quelle binnen kurzer Zeit gänzlich versiegte, äußern sich doch die Mehrzahl der Schädigungen zunächst ganz allmählich, so daß sie sich in der Nutzung der Quelle verhältnismäßig spät bemerkbar machen. Deshalb ist die gewissenhafte Quellenbeobachtung auch aus Gründen des Quellenschutzes dringend geboten. Bei regelmäßiger richtiger Beobachtung wird ein störender Einfluß sehr bald erkannt. Man ist mit dem Bild der normalen Schwankungen vertraut, ist zum Teil auch den Ursachen mit Erfolg nachgegangen; eine von diesem Bild abweichende Verminderungs- bzw. Verschlechterungstendenz wird zum Warnungssignal.

Zu 2. Die Erforschung der Schädigungsursache und die Führung des zwingenden Beweises für ihre Schuld bereitet oft erhebliche Schwierigkeiten; insbesondere bei indirekten Störungen. Der Nachweis kann jahrelanges Erforschen der hydrologischen Verhältnisse und Änderungen der Umgebung erfordern. Dabei muß man oft auf die Hilfe jener Stellen verzichten, welche in der Lage wären, wertvolle Aufklärungen zu geben.

Der Nachweis des vermuteten schädigenden Einflusses, den man mit der Unterstützung der berufenen Quellenschutzbehörde führt, läuft bei Ergiebigkeitsstörungen zumeist auf den Beweis des Zusammenhanges eines Wasseraustrittes oder eines in größerer Menge gehobenen Bodenwassers mit der Quelle hinaus. Solche Konnexen können durch abwechselndes Aufstauen und Herabspannen

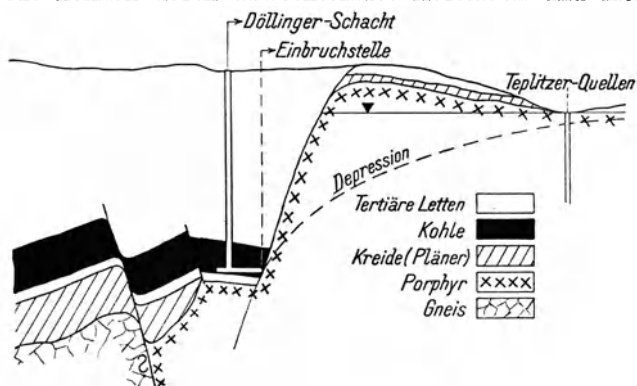


Abb. 42. Schädigung der Teplitzer Thermen durch den Wassereintrich im Döllinger-Schacht.

des verdächtigen Wassers unter gleichzeitiger genauer Beobachtung der Quellergiebigkeit erkannt werden. Man muß hierbei damit rechnen, daß zwischen Ursache und Wirkung oft lange Zeiträume verstreichen können. Auch chemische Untersuchungen und Färbungsversuche können bei der Identifizierung Dienste leisten. Doch ist zu beachten, daß die Wassererschöpfung, in welcher man die Ursache des Schadens vermutet und die Quelle nicht gleichen chemischen Charakter besitzen müssen.

Zwei interessante Schulfälle reparativen Quellenschutzes bieten die Störungen der Teplitzer und Karlsbader Thermen. Die Thermen von Teplitz im Sudetengau ^{1, 2, 3} ergießen sich aus einem Porphyrostock mit Basaltdurchbrüchen, der vom identischen Porphyry im nahen Erzgebirge durch eine in der Tertiärzeit abgesunkene Mulde getrennt ist. In dieser liegen tertiäre Sedimente mit Braunkohle. Als man im Jahre 1879 im Braunkohlenschacht „Döllinger“ mit einer Strecke dem Hauptverwurfe, in dem die Kohle unmittelbar am Porphyry abstößt, nahekam, erfolgte ein katastrophaler Wassereintrich (Abb. 42). Er setzte binnen 5 Tagen die ausgedehnte Grube unter Wasser. 64 Stunden nach dem Einbruch versiegten die 6 km entfernt liegenden Teplitzer Thermen.

Über den ursächlichen Zusammenhang konnte hier kein Zweifel bestehen; die Schwierigkeit lag in der Wiedergutmachung des Schadens. Dies um so mehr, als man nicht nur die Teplitzer Quellen schützen, sondern auch einen möglichst

¹ H. LÖCKER: Festschrift zum allgemeinen Bergmannstag. Teplitz 1899.

² F. SUESS: Studien über unterirdische Wasserbewegung. I. Jahrb. geol. Reichsanst. Wien 1893.

³ D. STUR: Der zweite Wassereintrich in Teplitz-Osseg. Jahrb. geol. Reichsanst. Wien 1888.

großen Teil des Kohlenvermögens der Mulde retten wollte. Man beginnt im März 1881 einen Schacht auf die Einbruchstelle zu teufen und legt diese im Juni desselben Jahres frei. Gleichzeitig ging man in Teplitz durch Schächte im Porphy dem abgesunkenen Quellspiegel nach und findet diesen etwa 50 m unter der früheren Auslaufhöhe. Die Einbruchstelle wird mittels eines gemauerten Kugeldammes gesichert, der im Mai 1882 geschlossen wird (Abb. 43). Die Teplitzer Quellen steigen hierauf bis 1,60 m unter früheres Niveau. In der Voraussetzung, daß sich die Teplitzer Quellspalte mit dem Döllinger Hauptverwurf

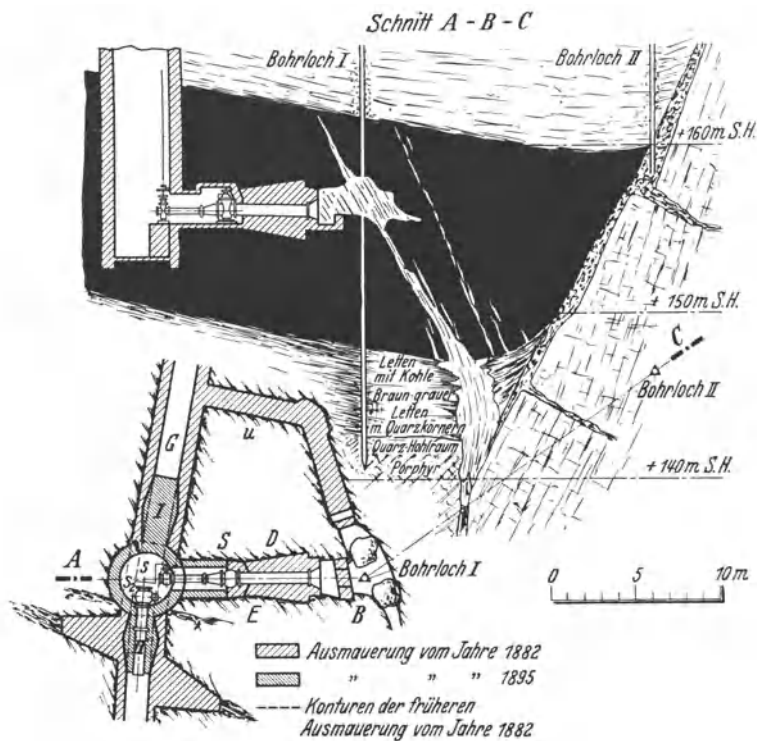


Abb. 43. Die Einbruchstelle im Döllinger-Schacht. (Nach H. LÖCKER.)

schare, schützt man letzteren durch einen unverritzbaren Kohlenpfeiler; das Döllinger Werk wird ganz stillgelegt.

Im November 1887 erfolgt aber ein zweiter Wassereinbruch im benachbarten Viktorinschacht in Gestalt eines Sohlenaufbruches; seine Menge wurde mit 1000 Liter/sec geschätzt. Er bewies, daß sich der Wasserdruck über den Hauptverwurf hinaus auch in den Spalten des Liegenden des Flözes fortpflanzt. Wieder reagierten die Quellen empfindlich. Die Verdämmung des Ausbruches erfolgte subaquatisch durch Verfüllen der Einbruchkammer von Tag aus mit Beton durch vier Bohrlöcher von je 600 mm Durchmesser; sie wurde meisterhaft gelöst. Die Behörde erließ nun weitergehende Schutzvorschriften. Die Einbruchstelle erhielt einen Schutzpfeiler; zur Vermeidung von Sohlenaufbrüchen muß in neuen Abbauen durch Sohlenbohrungen nachgewiesen werden, daß kein Auftrieb vorhanden ist. Trotzdem ereignete sich noch ein dritter Wassereinbruch im Jahre 1892 im Viktorin- und ein vierter 1897 im nahen Giselaschacht.

Bei der Beeinflussung der Karlsbader Thermen durch einen Braunkohlentiefbau zu Anfang dieses Jahrhunderts bereitete die Erforschung der Ursache und der Nachweis des Zusammenhanges große Schwierigkeiten. Vom Jahre 1901 an¹ zeigten die Karlsbader Thermen einen geringen, aber stetigen Ergiebigkeitsrückgang. Der Ursache nachforschend, stellte man einen Einbruch warmen Wassers in eine 15 km entfernte Braunkohlengrube fest. Die von den Oberbehörden zum Studium der Frage eingesetzte Fachkommission erkannte durch Vergleich der Ergiebigkeitsmessungen der Quellen mit den Sumpfungsmengen

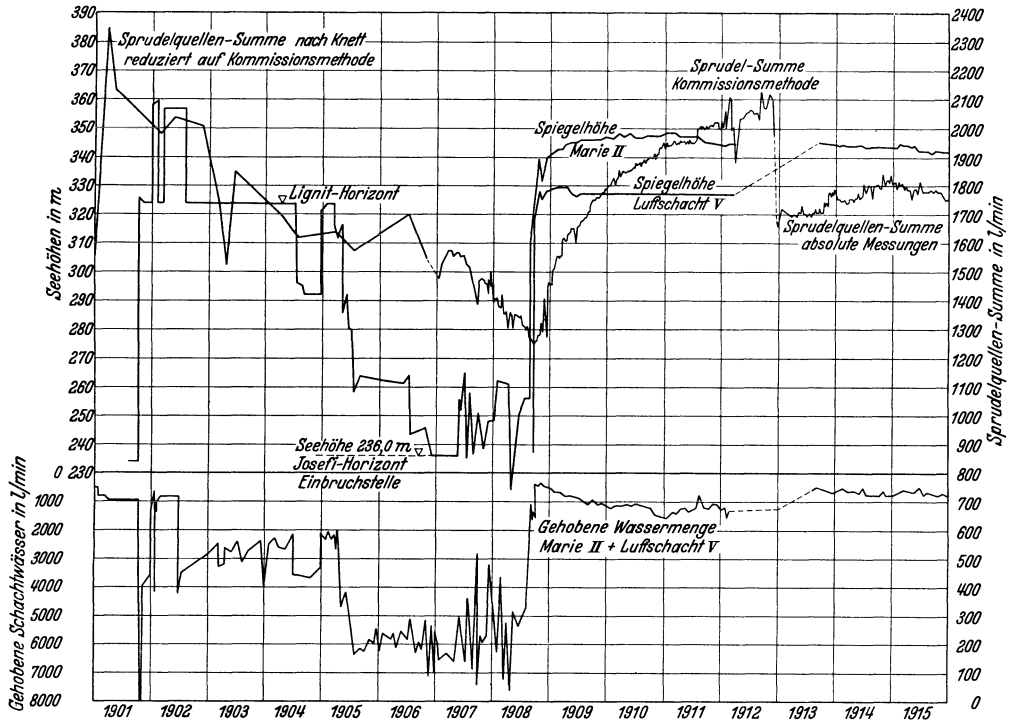


Abb. 44. Reparatur einer durch Grubenwassereinbruch hervorgerufenen Quellstörung. Karlsbad 1908.

der Grube einen bestehenden Parallelismus und beantragte die Verdämmung des Wassereinbruches. Allerdings zeigte sich dieser Parallelismus nur unter Zugrundelegung einer Zeitspanne von 3 Monaten zwischen Ursache und Wirkung. Über die Frage des Konnexes entbrannte ein heftiger Widerstreit der Meinungen zwischen den Fachleuten. Es sprachen nicht nur die chemischen Analysen gegen den Zusammenhang, sondern auch hydrodynamische Untersuchungen und Berechnungen, welche geradezu die Unmöglichkeit des Abfließens von Mineralwasser gegen die Einbruchstelle bewiesen. Verfasser erklärte die Beeinflussung der Quellen durch Gasabströmen infolge der Druckentlastung durch die Sumpfung des Wassereinbruches. Dieser selbst wird durch eine unabhängige, dem Quellsystem „weiteren Sinnes“ der „böhmischen Thermalspalte“ (s. S. 445) angehörenden Therme gespeist. Tatsächlich wurden heftige Kohlensäureausbrüche in der Grube wahrgenommen. Die sodann durchgeführte Verdämmung des Einbruches wurde vom Wasserdruck zerstört. Nun wurde ein Beweisversuch durch Aufstau des Einbruchwassers („Ersäufen“ der Grube) gemacht, der den Zusammenhang

¹ R. KAMPE: Heilquellen und Bergbau. Balneologie und Balneotherapie. Jena. 1924.

einwandfrei bewies (Abb. 44). Die Ergiebigkeit der Karlsbader Thermen begann nach drei Monaten zu steigen und erreichte bald die frühere Ziffer. Der Schacht blieb seither inundiert.

Zu 3. Wie schon aus den zwei angeführten klassischen Beispielen reparativen Quellenschutzes ergeht, müssen sich die Maßnahmen zur Behebung des Schadens den jeweiligen Verhältnissen anpassen, so daß sich hierfür keine allgemein geltenden Grundsätze aufstellen lassen.

Buch-Literatur.

- ¹ Deutsches Bäderbuch. Leipzig 1907.
- ² H. HAAS: Quellenkunde. Leipzig 1895.
- ³ Handbuch der Balneologie, Bd. I. Leipzig 1916.
- ⁴ HÖFER v. HEIMHALT, H.: Grundwasser und Quellen. Braunschweig 1920.
- ⁵ K. KEILHACK: Lehrbuch der Grundwasser- und Quellenkunde. Berlin 1917.
- ⁶ W. KOEHNE: Grundwasserkunde. Stuttgart 1928.
- ⁷ H. LERCH: Hydrophysik. Bonn 1870.
- ⁸ Österreichisches Bäderbuch. Wien 1928.
- ⁹ E. PRINZ: Hydrologie. Berlin 1923.
- ¹⁰ PRINZ-KAMPE: Hydrologie II. Berlin 1934.
- ¹¹ J. STINY: Die Quellen. Wien 1933. Enthält ausführliche Literaturangaben.
- ¹² H. VOGT: Lehrbuch der Bäder- und Klimaheilkunde. Berlin 1940.
- ¹³ A. WINKLER: Mineralquellentechnik. Leipzig 1916.

Luft.

Von

Professor DR. MED. H. LEHMANN †-Berlin und DR. PHIL. A. HELLER-Berlin.

Mit 26 Abbildungen.

A. Einleitung.

(Von H. LEHMANN †, Berlin-Dahlem.)

Die Höhe der die Erde umgebenden Luftschicht ist, wenn wir das Vorhandensein des für das Leben auf der Erde notwendigen Sauerstoffs als Grenze annehmen, auf etwa 60 km zu schätzen. Darüber befindet sich zunächst eine Stickstoff-, dann eine Wasserstoffatmosphäre und schließlich eine Schicht, über deren stoffliche Zusammensetzung noch wenig bekannt ist. Die untere Luftschicht — Troposphäre —, in der sich alle Witterungsvorgänge wie Wolkenbildung, Niederschläge, Gewitter, Winde usw. abspielen, reicht in unseren Breiten bis zu etwa 11 km, in den Tropen bis zu etwa 18 km, an den Polen nur bis zu etwa 8 km Höhe. Über der Troposphäre lagert die Stratosphäre, gekennzeichnet durch das Fehlen jeglicher Kondensationserscheinungen und durch fast gleichbleibende Temperaturen von etwa -50°C über Mitteleuropa. Die bioklimatischen Verhältnisse der Luft in der Vertikalrichtung gewinnen in der Neuzeit durch den gesteigerten Flugverkehr immer mehr auch an hygienischer Bedeutung. Wenn auch die Erforschung dieser Verhältnisse noch im Anfangsstadium sich befindet, sei doch ein solcher Versuch, wie er von PERLEWITZ¹ beschrieben worden ist, in der Tabelle 1 (s. S. 488) wiedergegeben.

Es ist selbstverständlich, daß uns an dieser Stelle die Luft lediglich in den bodennahen Schichten, in denen sich die Lebensvorgänge von Mensch, Tier und Pflanze abspielen, interessiert. Hier stellt die Luft ein in seiner mittleren Zusammensetzung mit Ausnahme des Wasserdampfes praktisch gleichbleibendes Gemisch von Stickstoff, Sauerstoff, Kohlensäure, Wasserdampf und sog. Edelgasen wie Argon, Neon, Krypton, Xenon und Helium dar. Hiervon sind der Stickstoff und die Edelgase als für den menschlichen Organismus „indifferent“ Gase zu bezeichnen. Noch zu den normalen Bestandteilen der freien Luft zählt man Ozon und Wasserstoffsuperoxyd, weil beide nur in Mengen in ihr enthalten sind, die keinerlei hygienische Bedeutung haben. Dort, wo sich die Lebensgemeinschaften von Mensch und Tier auf der Erdoberfläche mehr oder weniger konzentriert abspielen, kann es allerdings zu Beimengungen der Luft an korpuskulären Elementen und gasförmigen Bestandteilen wie Kohlendioxyd, Ammoniak, Salpeter- und Salpetriger Säure, Schwefliger Säure, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffen und Riechstoffen verschiedenster Art kommen, die für die Hygiene nicht gleichgültig sind, und die daher als Verunreinigungen der Luft zu bezeichnen sind.

¹ P. PERLEWITZ: Die Klimastockwerke in der Atmosphäre. Ann. Hydrogr., Berlin 1936, 64, 206. — Der Flugraum in klimatisch-medizinischer Bedeutung. Der Balneologe 1936, 3, 219.

Tabelle 1. Die bioklimatischen Stockwerke in der Atmosphäre.

Höhe km	Grenzen, Stock- werke ¹ und Nr.	Meteorologische Faktoren		Bioklimatische Wirkungsfaktoren ²				Bio- (Medizi- nisches) Klima	Druck % vom Boden	Höhe km	
		Klima und vertikaler Luft- austausch	Wolken- verteilung	Feuchte ³	Sonne ³	Staub ³	Summe				
11 8 5 3,5 2,5 1,9 1,4 1,2 0,7 0,3	11	<i>Durchmischungs-Klima (Troposphäre)</i>	Schicht- Klima (Strato- sphäre)	wolken- arm	0	0	0	0	Todes- klima	22	12
	10		Hoch- klima	Wolken	1	0	0	1	Gefahr- klima	25 29 32	11 10 9
	9			wolkenarm	0	0	0	0	Künstliches Atmungs- klima	37 42 47 53	8 7 6 5
	8		Über- gangs- klima	Wolken	1	1	0	2	Angriffs- klima	61	4
	7			wolkenarm	0	1	0	1	Stärkstes Heilklima	69	3
	6		Wol- ken- klima	Wolken	1	1	0	2	Reizklima	78	2
	5			wolkenarm	1	1	0	2			
	4		Stärkste Wolken- bildung	Wolken	1	1	0	2	Wechsel- klima	88	1
	3			Wolken	2	2	0	4			
	2		Boden- klima ⁴	Wolken	2	2	1	5	Wechsel- klima	88	1
	1			wolkenarm	1	2	2	5			

(Aus: Umschau 1936, H. 40, S. 783.)

Die Luft bzw. die in ihr enthaltenen Verunreinigungen sind aber nicht nur für den Menschen unmittelbar von größter Bedeutung, weil die Luft für ihn ein lebensnotwendiger Stoff, gewissermaßen das notwendigste Lebensmittel ist, sondern spielen auch für die Sauberkeit und Haltbarkeit von Lebensmitteln aller Art (Staub, Gerüche, Bakterien und sonstige Mikroorganismen) eine große Rolle. Gerade in unserem Zeitalter ist die Luft in hygienischer Hinsicht nicht in dem Maße gewürdigt worden, wie dies z. B. für das Wasser als ebenfalls lebensnotwendigen Stoff der Fall war. Dies mag daran gelegen haben, daß insbesondere im Zeitalter der Bakteriologie diese die übrigen Gebiete der Hygiene in den Hintergrund drängte und auch der Nachweis von Krankheitserregern im Wasser leichter gelang als in der Luft. In früheren Jahrhunderten freilich war dies anders. Unter den drei Kardinalumwelteinflüssen des Menschen „Wasser, Boden und Luft“ stand die Luft stets an erster Stelle. Ihrer

¹ Die Stockwerke wechseln mit der Jahreszeit etwas ihre Höhe.² Ohne Wind, Temperatur und Druck.³ 0 = trocken, sonnig, staubarm; 2 = feucht, wenig Sonne, staubreich.⁴ Bodenklima = Lokalklima, Turbulenzklima, Wirbelklima, Winddrehung und -zunahme, Tagesperioden.

Erforschung in hygienischer Hinsicht galt schon das erste Lehrbuch der öffentlichen Gesundheitspflege des HIPPOKRATES „*περὶ ἀέρων, ὑδάτων, τόπων*“, ferner z. B. das im Jahre 1240 ergangene Medizinedikt Kaiser Friedrichs II: „*De conservacione aeris*“, die Arbeiten der deutschen Bergwerksärzte des 15. und 16. Jahrhunderts ULRICH ELLENBOG in Augsburg, GEORGIUS AGRICOLA in Joachimsthal, SAMUEL STOCKHAUSEN in Goslar, MARTIN PANSA in Annaberg, die von deutschen Medizinalbeamten zu Anfang des 19. Jahrhunderts wieder ins Leben gerufenen hygienischen Ortsbeschreibungen (Topographien) und schließlich auch die ersten Arbeiten eines M. v. PETTENKOFER, der nach seiner Berufung zum Professor der medizinischen Chemie in München (1847) sich zunächst eingehend mit den Beziehungen der Luft zur menschlichen Gesundheit beschäftigte und Vorlesungen über diätetisch-physikalische Chemie, d. h. über Nahrungsmittel, Luft, Wasser, Wohnung und Kleidung, Gebiete, die er später unter dem Namen Hygiene zusammenfaßte, hielt¹.

Wir haben also zu unterscheiden zwischen Fragen der Lufthygiene in gewerblichen Räumen oder — in weiterem Sinne — in Räumen, in denen der Mensch seiner Berufsarbeit nachgeht, und solchen im Freien und in Räumen, die ihm als Aufenthalt außerhalb seiner Berufsarbeit dienen. Im ersteren Falle handelt es sich um entsprechende Fragen der Gewerbe- (Arbeits-) Hygiene, die als Teilgebiet der gesamten Hygiene in besonderen Lehr- und Handbüchern der Gewerbehygiene und Arbeitsmedizin², sowie in toxikologischen Werken³ behandelt ist, in letzterem Falle um allgemeine Lufthygiene.

Während seitens der Gewerbehygiene der Luft in den Arbeitsräumen des Menschen die ihr zukommende Beachtung geschenkt wurde, war dies — wie erwähnt — für die allgemein lufthygienischen Fragen nicht der Fall. Erst in jüngerer Zeit wendete man — im Zusammenhang mit der industriellen Entwicklung und mit dem Anwachsen der Städte — der Lufthygiene erhöhte Aufmerksamkeit zu, und es ist ohne Zweifel ein Verdienst Preußens gewesen, in Erkenntnis der Bedeutung dieser Fragen die Bearbeitung derselben im Jahre 1923 einer Zentralstelle, der jetzigen Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene in Berlin-Dahlem, übertragen und diese Anstalt mit den entsprechenden wissenschaftlichen Arbeitskräften, die sich aus hierfür notwendigen Medizinern, Chemikern, Biologen, Botanikern, Zoologen und Technikern zusammensetzen, ausgestattet zu haben⁴.

Die Bedeutung selbst geringster Mengen der gegebenenfalls in der Luft vorhandenen körperfremden Beimengungen gasförmiger Natur für die menschliche Gesundheit geht schon aus der Tatsache hervor, daß der Mensch — da er keine natürlichen Schutzeinrichtungen gegen solche besitzt — in 24 Stunden (1 Atemzug = 500 ccm, 16 Atemzüge in 1 Minute vorausgesetzt) rund 12 cbm = 14,4 kg Luft zwangsläufig einatmet, daß die Oberfläche seiner Lungen-

¹ Vgl. H. LEHMANN: Entwicklung, Zweck und Ziel der Lufthygiene im Hinblick auf die menschliche Gesundheit und die öffentliche Gesundheitspflege. Kleine Mitt. Landesanst. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1932, 8, 308. — Geschichtliche Hinweise auf die Entwicklung der Lufthygiene. Kleine Mitt. Landesanst. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1934, 10, 254.

² Vgl. unter anderem FR. KOELSCH: Handbuch der Berufskrankheiten. Jena: Gustav Fischer 1935. — Lehrbuch der Gewerbehygiene. Stuttgart: Ferdinand Enke 1937.

³ Vgl. unter anderem F. FLURY u. F. ZÄNGGER: Lehrbuch der Toxikologie. Berlin: Julius Springer 1928. — L. LEWIN: Gifte und Vergiftungen. 4. Aufl. Berlin: G. Stilke 1929. — E. STARKENSTEIN, E. ROST u. J. POHL: Toxikologie. Berlin u. Wien: Urban & Schwarzenberg 1929. — F. FLURY u. F. ZERNIK: Schädliche Gase. Berlin: Julius Springer 1931.

⁴ Vgl. H. LEHMANN: Das Wasser- und Abwasserwesen in Deutschland und die Preußische Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene in Berlin-Dahlem. Kleine Mitt. Landesanst. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1936, 12, 1.

bläschen (Alveolen) etwa 100 μ m groß ist, wovon allerdings unter gesunden Verhältnissen nur etwa $\frac{1}{7}$ beansprucht wird, und daß schließlich die Verbreitung solcher Stoffe im Körper auf dem Blutwege sehr rasch möglich ist, weil bei einer Gesamtblutmenge von 5,5 Litern eine einmalige Umwälzung im Organismus in $1\frac{1}{2}$ Minuten erfolgt. Zur Abwehr korpuskulärer Elemente in der Atemluft hingegen hat der Mensch natürliche Abwehreinrichtungen (Filtration der Atemluft in den oberen Atemwegen, Abwehrreflexe in den oberen und tieferen Atemwegen, Flimmerepithel und sog. Staubzellen in den tieferen Atemwegen)¹, die ihn bis zu einem gewissen Grade vor dem Angriff der eingedrungenen Mikro-fremdkörper bewahren.

Selbstverständlich hängt der Luftverbrauch des Menschen in starkem Maße von seiner körperlichen Bewegung ab. HALDANE² gibt hierfür bei einem Manne mittlerer Größe und mittleren Gewichts — bei 0° C und 760 mm Druck — die in Tabelle 2 verzeichneten Werte an.

Tabelle 2.

	Zahl der Atemzüge in Minuten	Inhalt eines Atemzuges in l	Luftverbrauch l/Min.	Sauerstoffverbrauch l/Min.	Kohlensäureentwicklung l/Min.
Ruhend: liegend	16,8	0,457	7,7	0,237	0,197
stehend	17,1	0,612	10,4	0,328	0,264
Gehend: 3,2 km/Std.	14,7	1,27	18,6	0,780	0,662
4,8 „	16,2	1,53	24,8	1,065	0,922
6,4 „	18,2	2,06	37,3	1,595	1,395
7,2 „	18,5	2,52	46,5	2,005	1,788
8,0 „	19,5	3,14	60,9	2,543	2,386

Über den Sauerstoff- und Kohlensäurestoffwechsel der tierischen und pflanzlichen Lebewesen auf der Erde macht LIESEGANG³ nähere Angaben.

B. Die normalen Bestandteile der Luft.

(Von H. LEHMANN †, Berlin-Dahlem.)

1. Zusammensetzung der Luft.

Die trockene atmosphärische Luft, wie sie in Wirklichkeit nur selten vorkommt, ist folgendermaßen zusammengesetzt:

	Stickstoff	Sauerstoff	Argon	Kohlensäure
Nach Volum-%	78,03	20,99	0,93	0,03
Nach Gewichts-%	75,5	23,2	1,29	0,04
Spez. Gewicht.	1,2507	1,4293	1,780	1,9772

Die volumprozentige Zusammensetzung der feuchten Atmosphäre unter 48° Breite ist: 77,33% Stickstoff, 20,80% Sauerstoff, 0,92% Wasserdampf, 0,92% Argon, 0,03% Kohlensäure. Außerdem finden sich Spuren von Neon, Krypton, Xenon und Helium.

¹ Vgl. H. LEHMANN: Die Wirkung des Staubes auf den menschlichen Organismus usw. Kleine Mitt. Landesanst. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1934, 10, 272.

² J. S. HALDANE: Die Bedeutung des Sauerstoffs und der Kohlensäure für die Atmung. Colliery Guardian, 23. Jan. 1914. Ref. Zentralbl. Gewerbehyg. 1915, 3, 100.

³ W. LIESEGANG: Die Reinhaltung der Luft. In: Erg. angew. physik. Chemie, Bd. III. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1935.

Nach A. v. WEINBERG¹ ist die Luftzusammensetzung an der Erdoberfläche folgendermaßen (s. folgende Tabelle).

Stickstoff und Sauerstoff sind in der freien Atmosphäre in konstanten Verhältnissen vorhanden, Wasserdampf und Kohlensäuregehalt sind — je nach den vorhandenen Verhältnissen — veränderlich.

2. Stickstoff.

Der Stickstoff — N₂, spezifisches Gewicht 0,96737, Litergewicht 1,2504 g — der atmosphärischen Luft hat als für den menschlichen und tierischen Organismus indifferentes Gas keinerlei hygienische Bedeutung;

das gleiche gilt vom Argon. Lediglich bei stark erhöhtem Druck (Arbeiten in Preßluft u. dgl.) kann vom Blute soviel von diesen Gasen aufgenommen werden, daß es bei plötzlicher Druckverminderung zu lebensgefährlichen Gasembolien kommen kann.

3. Sauerstoff.

Der Sauerstoff — O₂, spezifisches Gewicht 1,10535 (Luft = 1), Litergewicht 1,4292 g, in Wasser wenig löslich — kommt in der atmosphärischen Luft überall in fast der gleichen prozentischen Menge vor. Die Unterschiede — REGNAULT z. B. fand in Paris Extreme von 20,91 und 21,00, CARPENTER² in Durham solche von 20,926 und 20,948, in Baltimore von 20,909 und 20,957, in Boston von 20,931 und 20,947 — sind so gering, daß sie praktisch vernachlässigt werden können. Auch die Wald- und Gebirgsluft zeigt keinen vermehrten Sauerstoffgehalt. Aber der Sauerstoff ist für den Menschen lebensnotwendig, denn er verbindet sich lose mit dem Hämoglobin der roten Blutkörperchen zu Oxyhämoglobin. Dennoch vermag der Mensch ganz erhebliche Schwankungen des Sauerstoffgehaltes der Atemluft zu ertragen, enthält doch die Ausatemluft nur noch 16% Sauerstoff. Erst bei einer Verminderung des Sauerstoffgehaltes der Luft auf 11—12 Vol.-% treten alarmierende Erscheinungen (Atembeschwerden), der Tod erst bei etwa 7,2 Vol.-% ein. Es ist weniger der verminderte Sauerstoffgehalt der Luft als vielmehr die Anreicherung derselben mit anderen, körperschädlichen Gasen, die die Lebensvorgänge ernstlich bedrohen.

Bekanntlich nimmt der Sauerstoffgehalt der Luft bei steigender Höhe ab (vgl. Tabelle 3).

	Atom- bzw. Molekulargewicht	Gewichts-%
Stickstoff	N ₂ 28	75,039
Sauerstoff	O ₂ 32	23,037
Argon	Ar 39,9	1,288
Wasser	H ₂ O 18	0,500 (Mittel)
Kohlensäure	CO ₂ 44	0,045
Krypton	Kr 32,9	0,028
Neon	Ne 20,2	0,008
Xenon	X 130,2	0,005
Helium	He 4	
Niton	Nt 222,4	

(Radium-Emanation)

Tabelle 3.

Barometerstand in mm Hg	Seehöhe in m	Gehalt an O ₂ berechnet auf 760 mm und 0° in Vol.-%
760	0	20,93
716	500	19,72
674	1000	18,56
598	2000	16,47
530	3000	16,60
470	4000	12,95
417	5000	11,48
370	6000	10,19
328	7000	9,04
291	8000	8,02
258	9000	7,11
229	10000	6,31

¹ Vgl. A. v. WEINBERG: Die Atmosphäre. 54. Bericht der Senckenbergischen Naturforschenden Gesellschaft, 1924, 25.

² TH. M. CARPENTER: The constancy of the atmosphere with respect to carbon dioxide and oxygen content. Journ. Amer. Chem. Soc. 1937, 59, 358.

Immerhin ändert sich die prozentuale Zusammensetzung der Luft in der Troposphäre mit steigender Höhe nur wenig. Infolge des geringeren Druckes sinkt in erster Linie der absolute Gehalt jedes gasförmigen Bestandteiles der Luft, also auch des Sauerstoffs, so daß der Mensch in der Höhe mit jedem Atemzuge weniger Sauerstoff aufnimmt als in der Erdnähe. In weitestgehendem Maße vermag sich der Organismus dem verminderten Sauerstoffgehalt durch Erhöhung der Atemfrequenz und der Herztätigkeit anzupassen.

In geschlossenen Räumen hingegen kann der Sauerstoffgehalt der Luft stark vermindert werden, so daß die Gefahr tödlicher Unfälle infolge Sauerstoffmangels nicht von der Hand zu weisen ist. Weiße Mäuse — als Prüfobjekte vor dem Betreten solcher Räume verwendet — werden bereits bei einem Sauerstoffgehalt der Luft von 16% stark unruhig, ein Licht erlischt bei einem solchen von 14—15%.

4. Kohlendioxyd (Kohlensäure).

Das Kohlendioxyd — CO_2 , spezifisches Gewicht 1,5197, Litergewicht 1,966 g — als ein im Körper des Menschen gebildetes Gas gehört bis zu gewissen, geringen Mengen zu den normalen Bestandteilen der Atemluft. Soweit es diese Mengen in besonderen Fällen überschreitet, wird es aber auch als eine Verunreinigung der Atemluft zu betrachten und als solche abzuhandeln sein (vgl. S. 503).

Schon aus der Tatsache, daß das Kohlendioxyd im menschlichen Körper gebildet wird und vor seiner Ausscheidung folglich eine geraume Zeit im Organismus verweilen muß, geht hervor, daß das Gas in bestimmten Konzentrationen nicht schädlich sein kann, sondern für das Lebensgeschehen als solches bis zu einem gewissen Grade eine Notwendigkeit sein wird. Die Physiologie der Atmung lehrte, daß das Kohlendioxyd im Blute nicht als freies Gas, also physikalisch absorbiert, sondern größtenteils chemisch gebunden ist, und zwar einestils im Blutplasma an Natrium als Natriumbicarbonat und in geringerer Menge auch an Calcium als Calciumbicarbonat, sowie andernteils in kleinerer Menge an das Hämoglobin der roten Blutkörperchen. Alle im Körper gebildeten Verbindungen des Gases dissoziieren wieder leicht, geben also das Kohlendioxyd ohne Schwierigkeiten wieder frei. Der Gaswechsel, d. h. der Austausch des im Körper gebildeten Kohlendioxyds gegen den zum Leben notwendigen Sauerstoff, geht durch Sauerstoffaufnahme und Kohlendioxydabgabe in den Lungen und zwar ausschließlich in deren tiefsten Teilchen, den Bronchioli respiratorii und den Alveolen, vor sich (Lungenatmung oder äußere Atmung), die Sauerstoffabgabe und die Beladung des Blutes oder der Blutbestandteile mit Kohlensäure findet in den Geweben des Körpers (Gewebeatmung oder innere Atmung) statt. Einzelheiten hierüber vgl. H. LEHMANN¹.

In den Lungenalveolen also sammelt sich das gasförmige Kohlendioxyd, so daß in ihnen etwa 5,5% des Gases vorhanden sind. Von hier aus wird der größte Teil des Kohlendioxyds mit der Ausatemungsluft an die Außenwelt abgegeben. Die trockene Einatemungsluft enthält bei gleicher Temperatur 20,92% O_2 und 0,03% CO_2 , die trockene Ausatemungsluft im Mittel 16,4% O_2 und 3,8% CO_2 , so daß also im Intervall der Atembewegung der CO_2 -Gehalt in den Alveolen um etwa 3,8% steigt.

Nimmt man mit LIESEGANG² einen mittleren Sauerstoffverbrauch des Menschen von 0,5 l/Min. an, so braucht der Mensch 720 Liter Sauerstoff je Tag

¹ H. LEHMANN: Die Wirkung der Kohlensäure auf den menschlichen Organismus und ihre Bedeutung für die öffentliche Gesundheitspflege. Kleine Mitt. Landesanst. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1932, 8, 145.

² W. LIESEGANG: Die Reinhaltung der Luft. In: Erg. angew. physik. Chemie, Bd. III. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1935.

und gibt dafür 580 Liter Kohlendioxyd an die Außenluft ab; das gäbe für die auf 1600 Millionen geschätzten Bewohner der Erde einen jährlichen Sauerstoffbedarf von 600 Millionen Tonnen und eine Kohlendioxydproduktion von 675 Millionen Tonnen. Das in der freien Luft vorhandene Kohlendioxyd stammt aber außerdem aus dem Erdinnern, von wo das Gas durch Erdspalten und Risse langsam oder an manchen Orten schnell in die freie Atmosphäre gelangen kann, ferner aus dem Atemprozeß der Tiere, aus den sich in großer Menge in den obersten Bodenschichten mit Hilfe chlorophyllfreier Mikroorganismen abspielenden Gärungsprozessen, bei denen als ein Endprodukt Kohlendioxyd entsteht, und durch die besonders in der Dunkelheit Kohlendioxyd ausatmenden blattgrünen Pflanzen usw. Schließlich enthalten aber auch die Rauchgase aus Fabrik- und Hausbrandfeuerungen, aus Lokomotiven und Schiffen Kohlendioxyd in Mengen von 7 bis 15% (z. B. in Berlin täglich je 1 qm Fläche 2,3 Liter CO₂, London täglich an die Luft abgegebene CO₂-Menge etwa 90000 t, die Weltproduktion an Kohlen — im Jahre 1910 rund 1200 Millionen Tonnen — liefert im Verbrennungsprozeß — bei 70% Kohlenstoffgehalt der Förderkohle — 3000 Millionen Tonnen Kohlendioxyd). Dieser Produktion des Kohlendioxyds steht die Fortschaffung desselben aus der Luft durch die blattgrünen Pflanzen, die im Tageslicht Kohlendioxyd zerlegen, durch Auswaschen mittels der Niederschläge, die etwa 2 ccm CO₂/l enthalten, gegenüber; außerdem wirken die kohlensauren Salze (Bicarbonat) des Meerwassers regulierend, indem sie als Pufferlösung Kohlensäure bzw. deren Anhydrid — Kohlendioxyd — binden oder freigeben.

Bei dem Fehlen exakter und alle Vorgänge restlos umfassender Angaben über die Sauerstoff-Kohlendioxydbilanz der Luft in den erdnahen Schichten wird sich eine solche niemals genau ermitteln lassen. Tatsache und für uns wichtig ist, daß sich diese Bilanz überraschend genau einstellt; denn nach den fast seit 100 Jahren erfolgten Luftanalysen schwankt der Kohlendioxydgehalt der freien Atmosphäre nur minimal und übersteigt 0,05% nur bei Vorliegen besonderer Umstände. Als Mittelwerte ergaben sich etwa 0,04%, wobei auch ein ins Gewicht fallender Unterschied zwischen Landluft und Stadtluft nicht zu verzeichnen ist. Nach den Untersuchungen von REINAU¹ konnten auch wesentliche Unterschiede im Kohlendioxydgehalt der Luft im Gebirge (Davos) und im Flachlande, bezogen auf dieselbe Luftmenge, nicht nachgewiesen werden. RUBNER gibt als Kohlendioxydgehalt vollkommen reiner Luft etwa 0,0268% an. Die Tabelle 4 (s. S. 494), die Untersuchungen der freien Atmosphäre unter normalen Verhältnissen und an Orten etwa unserer Breite wiedergibt, zeigt, daß erhebliche Schwankungen des Kohlendioxydhaltes der Luft in der Tat nicht beobachtet worden sind.

Unter besonderen Verhältnissen kommt es zu — wenn auch nur geringen — Schwankungen bzw. Steigerungen des Kohlendioxydhaltes in der freien Atmosphäre. So schätzt BLOCHMANN² die Differenz zwischen Stadt- und Landluft auf 0,02—0,03⁰/₁₀₀, nach FR. SCHULZE³ soll für Rostock die vom Meere bzw. der See wehende Luft stets etwas weniger Kohlensäure enthalten als die vom Festlande kommende Luft bei nordöstlichen Winden. Auch für die Tag- und Nachtluft fand G. E. ARMSTRONG³ Schwankungen zwischen 0,0296 und 0,0329 Vol.-% CO₂, desgleichen J. REISET und E. WOLLNY³ (0,0289 und 0,0308 Vol.-%). Ebenso sind Schwankungen des CO₂-Gehaltes der Waldluft beobachtet worden (GUT⁴).

¹ E. REINAU: Gerlands Beitr. Geophys. 1930, 25, 178.

² BLOCHMANN: Ann. Chem. 237.

³ Zit. nach KÖNIG: Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. Bd. II, S. 1425. Berlin: Julius Springer 1904.

⁴ R. CH. GUT: Die Kohlensäure in der Waldatmosphäre (franz.). Ref. Forstl. Rundschau 1929, 2, 350.

Tabelle 4. Kohlendioxydgehalt der freien Luft.

Untersucher	Ort und Zeit	CO ₂ -Gehalt Mittelwert in Vol.-%
SAUSSURE ¹	Genf 1830	0,0415
THÉNARD ¹	Paris 1813	0,04
BOUSSIGNAULT ¹	Paris 1835	0,04
FR. SCHULZE ¹	Rostock 1868/71	0,0292
HENNEBERG ¹	Göttingen	0,0332
FITZBOGEN ¹	Dahme bei Jüterbog	0,0292
REISET ¹	Dahme bei Dieppe	0,0298
SMITH ¹	London (größere Parks)	0,0301
SMITH ¹	„ (Straßen)	0,0475
SPRING-ROLAND ¹	„ (bei Nebel)	0,072
HALDANE ¹	„ (bei Nebel)	0,050—0,065
HALDANE ¹	„ (an nebelfreien Tagen)	0,040
SMITH ¹	Bei Madrid	0,0450
SMITH ¹	In Madrid	0,0516
FODOR ¹	Budapest	0,03885
WILLIAMS ²	Sheffield (Vorstadt)	0,0327
WILLIAMS ²	Sheffield (Mittelpunkt)	0,0390
CARPENTER ³	Durham	0,027—0,035
CARPENTER ³	Baltimore	0,028—0,060
CARPENTER ³	Boston	0,026—0,035
		Durchschnitt aller Proben 0,031

Zu Steigerungen des Kohlendioxydgehaltes in der freien Luft kommt es naturgemäß in Städten, namentlich wenn ungünstige meteorologische Faktoren wie Nebelbildung die rasche Verteilungsmöglichkeit des Gases in der Atmosphäre behindern. So war die Luft auf freiem Felde nach UFFELMANN⁴ in den Jahren 1886/87 um 0,033^{0/100} CO₂-ärmer als die des Hofes der Universität Rostock. WOLPERT⁵ fand in Berlin, nahe dem Zentrum, im Mittel 0,0343 %, im Nordosten der Stadt, Nähe der Peripherie, in den Heizmonaten 0,0325—0,0343 % CO₂, HAEHNEL⁶ in der Nähe des Potsdamer Platzes, 20 m über Straßenhöhe, sogar 0,2 % (?) CO₂. An Nebeltagen betrug nach SPRING und ROLAND der Kohlendioxydgehalt in London 0,072 Vol.-%, nach HALDANE ebendort 0,050—0,065 % (vgl. auch Tabelle 4).

Aber selbst dann, wenn unter besonderen Bedingungen der Kohlendioxydgehalt der freien Atmosphäre über die angeführten Zahlen steigen sollte, wie dies unter ungünstigen meteorologischen Verhältnissen während der winterlichen Heizperiode in großen Städten, in Industriebezirken und in Wäldern bei windstillem Wetter vorkommen mag, kann kaum von einer Gesundheitsschädigung der Menschen, sondern höchstens von einer Belästigung die Rede sein. FLÜGGE-HEYMANN⁷ gibt demzufolge auch an, daß freie Luft von mehr als 0,04 % CO₂-Gehalt als belästigend empfunden wird, wobei allerdings zu bedenken sei, daß wahrscheinlich andere gasförmige Beimengungen zur Luft die größere Rolle spielen. Und auch dann wird der Körper sich durch automatisch

¹ Nach GÜNTHER: Handbuch der Physik. Stuttgart: Ferdinand Enke 1899. — Ähnliche Zusammenstellungen bei UFFELMANN: Arch. Hygiene 1888, 8, 281. Zit. nach RUBNER, v. GRUBER, FICKER: Handbuch der Hygiene, Bd. I, S. 378. Leipzig: S. Hirzel 1911.

² WILLIAMS: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1897, 30, 1450.

³ TH. M. CARPENTER: The constancy of the atmosphere with respect to carbon dioxide and oxygen content. Journ. Amer. Chem. Soc. 1937, 59, 358.

⁴ J. UFFELMANN: Luftuntersuchungen, ausgeführt im Hygienischen Institut der Universität Rostock. Arch. Hygiene 1887/88, 8, 262, 350.

⁵ H. WOLPERT: Über verbrennliche gasförmige Kohlenstoffverbindungen in der Luft. Arch. Hygiene 1905, 52, 151; 1912, 59, 101.

⁶ O. HAEHNEL: Kohlendioxyd- und Schwefeldioxydgehalt der Berliner Luft. Zeitschr. angew. Chem. 1922, 35, 618.

⁷ FLÜGGE-HEYMANN: Grundriß der Hygiene. 10. Aufl. Berlin: Julius Springer 1927.

einsetzende Reaktionen zu wehren versuchen, wobei allerdings die Grenze zwischen physiologischer Anpassung und bereits pathologischem Geschehen, also schon Symptomen der akuten Vergiftung, nicht scharf zu ziehen ist. Übersteigt nämlich der CO_2 -Gehalt der Atemluft die Verträglichkeitsgrenze eines Menschen, so wirkt das Gas zunächst erregend auf die nervösen Zentralorgane wie Atemzentrum, vasomotorisches und regulatorisches Herzzentrum, wodurch es zur zwangsläufigen Vertiefung der Atembreite kommt. Reicht auch dies nicht aus, um das Kohlendioxyd soweit aus dem Körper zu entfernen, daß seine Spannung, bezogen auf den CO_2 -Gehalt der Alveolarluft, annähernd normal bleibt, so nimmt die Atemhäufigkeit zu. Diese physiologisch bedingte Angleichung der Lungentätigkeit an einen erhöhten Kohlendioxydgehalt der Atemluft veranschaulicht HÖBER¹ in der Tabelle 5.

Nach den bisherigen Ergebnissen der lufthygienischen Analysen werden wir also dem Kohlendioxyd in der freien Atmosphäre keine besondere Bedeutung in bezug auf die menschliche Gesundheit zuzuschreiben haben.

Anders zu beurteilen sind jedoch die Verhältnisse, wenn der Kohlendioxydgehalt der Luft Werte erreicht, die zum mindesten den Gehalt des Gases in der Alveolarluft des Menschen, also etwa 5,5%, erreichen oder übersteigen, was in der Regel nur in geschlossenen Räumen der Fall sein wird. Dann aber haben wir das Kohlendioxyd nicht mehr als einen normalen Luftbestandteil, sondern als eine gasförmige Luftverunreinigung zu bezeichnen, worüber auf S. 503 die Rede ist.

Tabelle 5. Kohlendioxydbeimengung zur Atemluft und Lungenventilation.

% CO_2	Atemtiefe in ccm	Atemhäufigkeit	Durchlüftung in % der Norm	% CO_2 in der Alveolarluft
0,04	673	14	100	5,6
0,79	739	14	116	5,5
2,02	864	15	153	5,6
3,07	1216	15	226	5,5
5,14	1771	19	498	6,2
6,02	2104	27	857	6,6

5. Wasserdampf.

Wasserdampf, der sich bei Verdunsten von Wasser bildet, verteilt sich gleichmäßig in der Luft und übt in derselben einen gewissen Druck (Dampfdruck, Dampfspannung, Dunstdruck, Tension) aus, der in Millimeter Quecksilbersäule (neuerdings auch in Millibar: 1 mb = 0,75008 mm Hg oder 1 mm Hg = 1,333 mb) meßbar ist. Man kann den in der Luft vorhandenen Wasserdampf aber auch als absolute Feuchtigkeit in Gramm je 1 cbm Luft bestimmen. Der Dunstdruck entspricht also der absoluten Feuchtigkeit.

Das Fassungsvermögen der Luft für Wasserdampf ist um so größer, je höher die Temperatur der Luft ist; oder je höher die Temperatur der Luft ist, um so größer kann der Dunstdruck des Wasserdampfes bzw. die absolute Feuchtigkeit der Luft sein. Die Aufnahmefähigkeit der Luft für Wasserdampf ist also für die verschiedenen Temperaturgrade der Luft beschränkt. Jedem Temperaturgrad entspricht demzufolge ein Grad der Sättigung mit Wasserdampf, ausgedrückt in Gramm Wasser bzw. maximalen Dunstdruck (Tension), ausgedrückt in Millimeter Quecksilber, wie dies Tabelle 31 auf S. 547 zeigt.

Die bei einem bestimmten Temperaturgrad von der Luft aufnehmbare höchstmögliche (maximale) Wasserdampfmenge nennen wir die maximale Feuchtigkeit (E). Übersteigt die in Wirklichkeit vorhandene Wasserdampfmenge den maximalen Feuchtigkeitsgrad, oder wird, mit anderen Worten, der Taupunkt überschritten, so fällt die überschüssige Wasserdampfmenge in Form von Niederschlägen aus.

¹ R. HÖBER: Lehrbuch der Physiologie. 4. Aufl. Berlin: Julius Springer 1928.

Das Verhältnis der absoluten zur maximalen Feuchtigkeit, also $e : E$, nennen wir die relative Feuchtigkeit (f); sie wird in Prozenten ausgedrückt. Demnach wäre:

$$f = \frac{100 \cdot e}{E}.$$

Unter Sättigungs- oder Spannungsdefizit der Luft verstehen wir die Differenz zwischen maximaler und absoluter Feuchtigkeit, also $E - e$, ausgedrückt in Millimeter Hg oder Gramm Wasserdampf/cbm Luft.

Das Sättigungsdefizit ist bei derselben relativen Feuchtigkeit, aber bei verschiedenen Temperaturen nicht gleich, sondern steigt mit letzteren erheblich an, wie dies die Tabelle 32 auf S. 547 zeigt.

Der Feuchtigkeitsgehalt der Luft hat Bedeutung für die Haltbarkeit von Lebensmitteln. Über die wichtige Frage des zuträglichsten Luftfeuchtigkeitsgrades für Kühlgut ist zu sagen, daß je höher der Feuchtigkeitsgrad der Luft, um so geringer der Gewichtsverlust des Kühlgutes, und je niedriger der Feuchtigkeitsgrad der Luft, um so größer die Haltbarkeit desselben ist. Zahlenmäßig wurden durch Versuche Luftfeuchtigkeitsgrade von etwa 75—100% als zweckmäßig erkannt, wobei die genauere Höhe abhängig ist von der Eigenart des Kühlgutes, der Temperatur der Raumluft und der Stärke des Luftumlafs; näheres hierüber vgl. HIRSCH¹.

Aber auch für die menschliche Gesundheit unmittelbar, also in hygienischer und klimatologischer Hinsicht, spielt in Sonderheit die relative Feuchtigkeit (f) eine Rolle; sie ist nicht nur eine Rechnungsgröße, sondern ein klimatischer Faktor, von dem — außer von der Temperatur — das Wasserbedürfnis und die Wasserdampfabgabe der Lebewesen abhängt. In der Lunge des Menschen wird die eingeatmete Luft auf 32—35° C erwärmt und stets auf fast 100% (nach DORNO² bei 34,8° 95%) relative Feuchtigkeit gebracht; die Grammzahl Wasser in 1 cbm Luft, welche in der Einatemluft noch fehlt, um die Sättigung bei 35°, also nach Tabelle 31 auf S. 547, 39,6 g/cbm, zu bewerkstelligen, nennt man auch das physiologische Sättigungsdefizit. Die Wasserdampf-abgabe des Körpers umgekehrt wird teils durch die Lungen, teils durch die Haut besorgt, und zwar werden von den im Mittel 1300 g in Dampfform ausgeschiedenen Wasser 300 g von den Lungen, der Rest von der Haut abgegeben. Die Ausatemluft wird also eine Temperatur von etwa 35° und eine absolute Feuchtigkeit von etwa 40 g/cbm (s. oben) haben.

6. Ozon.

Das Ozonmolekül (O₃) besteht aus drei Sauerstoffatomen $\left(\begin{smallmatrix} \text{O} & - & \text{O} \\ & \diagdown & / \\ & \text{O} & \end{smallmatrix} \right)$ (Mol.-Gewicht 48,0; Litergewicht 2 g; spezifisches Gewicht 1,624 (Luft = 1). Es ist ein farbloses Gas von eigenartigem Geruch und kräftigem Oxydationsvermögen. 1 Liter Wasser löst bei 0° 0,494 l Ozon, bei 18° 0,454 l. Das Ozon entsteht in der Atmosphäre durch elektrische Entladungen, bei allen in größerem Umfange sich abspielenden Oxydationsvorgängen, sowie bei Verdunstung von Wasser. Ozon ist für Ultraviolett unter 0,29 μ schon in dünnen Schichten undurchlässig; eine von der neueren Forschung angenommene starke Ozonschicht in 45—50 km Höhe (nach GÖTZ³ beträgt die gesamte Ozonschicht, wenn man die ganze Atmosphäre unter Normaldruck bringen könnte, von den hierdurch entstehenden 8 km nur 3 mm) gewährt den Lebewesen einen sehr

¹ M. HIRSCH: Welcher Luftfeuchtigkeitsgrad ist dem Kühlgut am zuträglichsten? Zeitschr. ges. Kälteind. 1929, 36, 238; vgl. auch dort 1927, 34, 97.

² C. DORNO: Grundzüge des Klimas von Muottas-Muraigl. Braunschweig 1927.

³ F. W. P. GÖTZ: Die heilklimatische Bedeutung des Ozons. Der Balneologe 1934, 1, 23.

guten Schutz vor den sonst sehr starken Wirkungen der Ultraviolettstrahlung, wodurch es von wesentlicher bioklimatischer Bedeutung ist¹.

Die hygienische Bedeutung des Ozons („ozonreiche Luft“!) ist wesentlich überschätzt worden; der Geruch der ätherischen Hochwaldluft ist kein Ozongeruch! Auch ein indirekter gesundheitsfördernder Einfluß dieses Gases in der freien Luft als desodorierendes oder desinfizierendes Mittel hat sich nicht bestätigen lassen, denn Gerüche werden erst bei viel höheren Konzentrationen, als sie bei künstlicher Entwicklung entstehen, nur verdeckt oder sehr unvollkommen zerstört, und eine Schädigung empfindlicher Bakterien beginnt erst bei einem auch für Menschen gefährlichen Gehalt von 2 mg/l Ozon nach 48 Stunden, während in der freien Luft im Mittel 2 mg/100 cbm und höchstens 2 mg/cbm gefunden wurden². Das Vorkommen größerer Mengen von Ozon in der freien Luft zeigt lediglich, daß diese frei von organischen Beimengungen und Zersetzungsprodukten ist, da solche das Ozon zersetzen.

Daß andererseits Ozon, in kleinsten Mengen der Atemluft zugefügt, eine heilklimatische Bedeutung haben kann, wie dies seit langem vermutet wurde, findet durch die spektralphotometrischen Messungen von GÖTZ³, BIELING und BLEIBAUM⁴ und anderen eine Stütze. Durch diese Messungen ergab sich mit Bestimmtheit ein, wenn auch äußerst geringer Ozongehalt in der uns umgebenden Luft; er beträgt — auf spektrophotometrischem Wege gemessen durch Abnahme der Intensität des Spektrums eines Quecksilberquarzlichtes in $\frac{1}{2}$, 1 und $1\frac{1}{2}$ km horizontaler Entfernung von der Lichtquelle — an Menge pro Kilometer nur $\frac{1}{100}$ des Ozonbetrages der ganzen Atmosphäre, in Arosa etwas mehr als in der Provence, in Friedrichroda und Cambridge nur den dritten Teil von dem in Arosa gefundenen Wert (0,0029 cm pro Kilometer). GAUZIT⁵ berichtet über die mittels einer von ihm angegebenen photometrischen Schnellmethode seit 1933 in der freien Atmosphäre in Montpellier erhaltenen Ozonwerte.

Über den gesundheitlichen Wert künstlicher Ozonanlagen zur Ozonisierung von Raumluft, wie eine solche z. B. für das Landtagsgebäude in Dresden von KOSCHMIEDER⁶ beschrieben wird, kann man geteilter Meinung sein, zumal ihre Erstellungs- und Betriebskosten zu dem eventuell erzielten Vorteil in keinem Verhältnis stehen dürften. Apparate zur Desinfektion der Raumluft sind aus den oben genannten Gründen abzulehnen.

Umgekehrt ist es eine bekannte Tatsache, daß Ozon als stark wirksames Oxydationsmittel eine unmittelbare Reizwirkung auf die tierischen Gewebe entfalten und zu akuten und chronischen Vergiftungen Anlaß geben kann. Solche Beobachtungen teilen unter anderem mit LEWIN⁷ (Hustenreiz, Reizung der Augen- und Nasenschleimhaut, Beengnis auf der Brust, Stirnkopfschmerz, Schwindel), KONRICH⁸ (Stechen unter dem Brustbein, Speichelfluß und zunehmende Müdigkeit), KIRSTEIN⁹, STARKENSTEIN, ROST und POHL¹⁰ („Ozon-

¹ Vgl. auch J. V. HANN: Handbuch der Klimatologie. 4. Aufl. Bd. I, S. 87. Stuttgart: J. Engelhorns Nachf. 1932.

² FLÜGGE-HEYMANN: Grundriß der Hygiene. 10. Aufl. Berlin: Julius Springer 1927.

³ F. W. P. GÖTZ: Die heilklimatische Bedeutung des Ozons. Der Balneologe 1934, 1, 23.

⁴ BIELING u. J. BLEIBAUM: Bodennahes Ozon im Thüringer Wald. Der Balneologe 1934, 1, 283.

⁵ J. GAUZIT: Studien über den Ozongehalt der Luft mittels einer photometrischen Schnellmethode (franz.). Ref. Zentralbl. ges. Hygiene 1934, 30, 449.

⁶ H. KOSCHMIEDER: Die Ozonanlage zur Unterstützung der Belüftungsanlage im Landtagsgebäude zu Dresden. Gesundh.-Ing. 1930, 53, 499.

⁷ L. LEWIN: Gifte und Vergiftungen. 4. Aufl. Berlin: G. Stilke 1929.

⁸ KONRICH: Zur Verwendung des Ozons in der Lüftung. Zeitschr. Hygiene, Infekt.-Krankh. 1913, 73, 443.

⁹ F. KIRSTEIN: Die Gasvergiftung im Röntgenzimmer. Strahlentherapie 1920, 10, 1113.

¹⁰ E. STARKENSTEIN, E. ROST u. J. POHL: Toxikologie. Berlin u. Wien: Urban & Schwarzenberg 1929.

vergiftungen“ in sehr schlecht belüfteten Röntgenzimmern). FLÜGGE¹ faßt zusammen, daß eine künstlich stark ozonhaltig gemachte Luft zunächst durch ihren chlorähnlichen, keineswegs angenehmen Geruch auffällt, und daß leicht Reizung der Augenbindehäute, später Schläfrigkeit und Symptome einer Reizung der Atemschleimhäute eintreten; von kleineren, aber im Vergleich zum Gehalt der Atmosphäre immerhin bedeutenden Ozonmengen haben Unbefangene keinerlei Empfindung. Nach FLURY und ZERNIK² verursachen 0,001 mg/l (= etwa 0,5 Teile : 1 Million) Ozon bei Menschen schon einen deutlichen Reiz, 0,002 mg/l (= etwa 1 Teil : 1 Million) lösen nach 1½ Stunden Hustenreiz und starke Müdigkeit aus, 0,006 mg/l (= etwa 3 Teile : 1 Million) wirken nach 1 Stunde hustenreizend und schlafmachend, kurz dauernde Einatmung von 0,009—0,019 mg/l (= etwa 5—10 Teile : 1 Million) erzeugen beschleunigten Puls, Schläfrigkeit und anhaltenden Kopfschmerz. Fortgesetzter Aufenthalt in einer Luft, die 0,0035—0,0016 mg/l (= etwa 1,8—0,8 Teile : 1 Million) Ozon enthält, rief chronische Vergiftungserscheinungen (Röntgenpersonal) hervor.

7. Wasserstoffsuperoxyd.

Wasserstoffsuperoxyd (H_2O_2) entsteht in der freien Luft durch dieselben Vorgänge wie das Ozon, ist aber in der Regel in größeren Mengen als dieses vorhanden und leichter in den Niederschlägen nachweisbar. Im Mittel finden sich nach FLÜGGE³ in diesen 0,2 mg/l, in Schnee und Hagel sehr wenig, am meisten im Juni und Juli und bei westlichen Winden. SCHÖNE⁴ fand im Durchschnitt bei 130 Regenwasser- und 29 Schneeproben 0,04—1,0 mg/l H_2O_2 . Die oxydierende Kraft des Wasserstoffsuperoxyds ist nicht so groß wie diejenige des Ozons.

Irgendwelche gesundheitlichen Einflüsse sind dem Wasserstoffsuperoxyd in der freien Luft nach unseren heutigen Kenntnissen nicht bezuzumessen.

8. Die Gesamtwirkung der Luft (Klimawirkung).

Der Feuchtigkeitsgehalt der Luft ist wohl ein wesentlicher, aber nicht der einzige Faktor, der von Einfluß auf das Befinden des Menschen in seiner Umwelt ist. Hierfür bestimmend ist vielmehr die Gesamtwirkung der Luft, die wir als Klima zu bezeichnen pflegen. Unter Klima verstehen wir die Summe aller für einen Ort typischen atmosphärischen und terrestrischen Zustände, durch die das Befinden des Menschen unmittelbar beeinflußt wird (LOEWY⁵). Dies trifft zu, ob wir nun von Meeresklima, Kontinentalklima usw. oder von Kleinklima (in einem engeren Erdräum, z. B. einem Flußtal) oder von Raumklima (geschlossene Räume) reden. Zu den atmosphärischen Elementen, die bestimmend für ein gewisses Klima sind, gehören: Strahlung, Luftdruck, Lufttemperatur, Luftbewegung, Luftelektrizität und Luftfeuchtigkeit.

Hinsichtlich der Auswirkungen der einzelnen klimatischen Elemente im Einzelnen und in ihrer Gesamtheit auf das Befinden des Menschen muß auf die Lehr- und Handbücher der medizinischen Klimatologie oder Bioklimatologie⁶, die zu einer besonderen Wissenschaft geworden ist, verwiesen werden.

¹ FLÜGGE-HEYMANN: Grundriß der Hygiene. 10. Aufl. Berlin: Julius Springer 1927.

² F. FLURY u. F. ZERNIK: Schädliche Gase. Berlin: Julius Springer 1931.

³ FLÜGGE-HEYMANN: Grundriß der Hygiene. 10. Aufl. Berlin: Julius Springer 1927.

⁴ E. SCHÖNE: Über den Nachweis des Wasserstoffsuperoxyds in der atmosphärischen Luft und den atmosphärischen Niederschlägen. Zeitschr. analyt. Chem. 1894, **33**, 137.

⁵ A. LOEWY: Über Klimatophysiology. Leipzig: Georg Thieme 1931.

⁶ Zum Beispiel DIETRICH-KAMNER: Handbuch der Balneologie, medizinischen Klimatologie und Balneographie, Bd. III. Leipzig: Georg Thieme 1924. — Vgl. auch E. BREZINA u. W. SCHMIDT: Das künstliche Klima in der Umgebung des Menschen. Stuttgart: Ferdinand Enke 1937.

Der Feuchtigkeitsgehalt der Luft hat insofern eine besondere hygienische Bedeutung, als von ihm die Möglichkeit der Wasserdampfabgabe und damit der Entwärmung des Körpers abhängt. Die Wärmebildung des menschlichen Organismus ist abhängig von der körperlichen Arbeit, wie dies Tabelle 6 zeigt:

Die Wärmeausfuhr des menschlichen Körpers¹ umgekehrt geschieht zu 88% über die Hautoberfläche, zu 12% über die Lungen, und zwar werden über die Haut durch Strahlung 42%, durch Strömung und Leitung 26%, durch Wasserverdunstung 20% abgegeben, über die Lungen hingegen 20% durch Wasserverdunstung und 2% durch Atmungswärme ausgeschieden (vgl. Abb. 1). Demzufolge kommt der Temperatur der Luft (Trockentemperatur, gemessen mit dem gewöhnlichen Quecksilberthermometer) und dem Feuchtigkeitsgehalt derselben Bedeutung zu. Und zwar ist hierbei wiederum das Unvermögen des Körpers, wegen zu hohen Feuchtigkeitsgehaltes der Außenluft Wasserdampf abzugeben, von weit größerer Bedeutung als starke Wasserdampfabgabe des Körpers wegen geringen Feuchtigkeitsgehaltes der Außenluft. Im letzteren Falle kommt es allenfalls zu Trockenheits- und Durstgefühl, im ersteren Falle jedoch wegen des Unvermögens der Entwärmung des Körpers zu sog. Wärmestau, der bei höheren Außentemperaturen zu lebensbedrohlichen Zuständen führen kann. Naturgemäß sind all diese Vorgänge außer von der erwähnten Muskelleistung abhängig von der Ernährungsweise des Körpers und auch von der Luftbewegung, die den Körper trifft. Man wird also nicht einen für alle Verhältnisse gültigen hygienischen Wert für die relative Feuchtigkeit angeben können. Als Richtungspunkte seien die Angaben von FLÜGGE-HEYMAN² angeführt: hohe Sättigungsprozente erzeugen ein spezifisches Gefühl der Beklemmung und Beängstigung; 70—80% Feuchtigkeit werden oft schon bei 24° schlecht ertragen, vollends bei Muskelarbeit und reichlicher Nahrung; bei 10—20°, Ruhe, gemischter Kost, fehlender Luftbewegung scheinen 40—50% Feuchtigkeit am günstigsten zu sein, bei höheren Temperaturen 30—40%; nur bei niederen Temperaturen unter 15° bewirkt feuchte Luft eine Vermehrung der Wärmeabgabe durch Strahlung und Leitung im Vergleich zu kalter und trockener Luft.

Die Klagen über Trockenheit der Zimmerluft in geheizten Räumen wurden bisher in erster Linie auf das Verschweben von Staubteilchen auf den Heizkörpern (trockene Destillation des Staubes) zurückgeführt. BRÜNINGS³ hingegen weist demgegenüber neuerdings auf die Bedeutung einer ausreichenden Luftfeuchtigkeit in den Räumen hin, weil bei nur 20% relativer Feuchtigkeit

Tabelle 6. Wärmebildung des menschlichen Körpers. [Nach BENEDICT (Carnegie Institution)¹.]

Zustand	Wärmeabgabe in WE/h
Im Bett liegend. . .	60
Sitzend	63
Stehend	66
Lebhaft gehend . . .	180
Höchste körperliche Anstrengung . . .	660

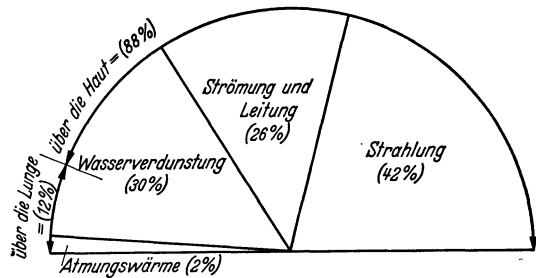


Abb. 1. Die Wärmeabgabe des menschlichen Körpers.

Die Klagen über Trockenheit der Zimmerluft in geheizten Räumen wurden bisher in erster Linie auf das Verschweben von Staubteilchen auf den Heizkörpern (trockene Destillation des Staubes) zurückgeführt. BRÜNINGS³ hingegen weist demgegenüber neuerdings auf die Bedeutung einer ausreichenden Luftfeuchtigkeit in den Räumen hin, weil bei nur 20% relativer Feuchtigkeit

¹ Vgl. W. LIESE: „Gute Luft“ als raumhygienische Forderung in Arbeitsräumen. Gesundh.-Ing. 1937, 60, 374.

² Vgl. FLÜGGE-HEYMAN: Grundriß der Hygiene. 10. Aufl. Berlin: Julius Springer 1927.

³ W. BRÜNINGS: Das Zimmerklima. Deutsch. med. Wochenschr. 1936, 62, 668.

Belästigungen, Katarrhe der oberen Atemwege („Siccopathien“) u. dgl. beobachtet wurden.

Wenn auch die relative Feuchtigkeit einen Anhaltspunkt für die hygienische Bewertung der Luft abgibt, so ist damit die Beurteilung nach klimatischen, insbesondere raumklimatischen Gesichtspunkten nicht erschöpft. Messungen dieser Art sollen die verschiedenen klimatischen Einflüsse in ihrem jeweiligen Zusammenwirken möglichst in einer Zahl ausdrücken, durch welche ein Schluß des Einflusses der Luft auf die Entwärmung des Körpers oder lebloser Gegenstände möglich ist. Eine große Zahl von Meßmethoden ist in dieser Hinsicht in jüngster Zeit mitgeteilt worden; bezüglich der Einzelheiten muß auf das einschlägige Schrifttum der Klimatologie verwiesen werden. Es sei hier nur erwähnt die Messung der Abkühlungsgröße in Innenräumen mit dem Katathermometer nach L. HILL. Unter Erfassung der Einflüsse von Temperatur und Luftbewegung wird der Wärmeentzug, den das Instrument durch die Umgebungsluft erleidet, gemessen und der gewonnene „Katawert“ (vgl. Abschnitt D, S. 553) ausgewertet. Die Normalwerte liegen hierbei zwischen 5,0 und 4,6; über 5,0 ist es zu kalt, unter 4,6 zu heiß.

Derselbe Katawert jedoch kennzeichnet verschiedenartige Luftzustände. Eine Anwendung desselben als Behaglichkeitsmaßstab wird erst möglich, wenn seine Auswertung in engster Verbindung mit der Lufttemperatur erfolgt (LIESE¹). BRADTKE² bezeichnet daher als Behaglichkeitswert „B“ (Zahlenausdruck für Behaglichkeit) den Quotienten aus Lufttemperatur und trockenem Katawert. Für die menschliche Empfindung ergeben sich dann die in der Tabelle 7 aufgeführten Werte, wobei als „Empfindung für Wärme“ die bei gesunden Menschen annähernd konstante und leicht zu messende Stirntemperatur (28° C sehr kalt, 30—31,5° C normal, über 33,5° C heiß) gilt.

Tabelle 7.

		Ruhige Luft	Luftgeschwindigkeit in m/s						
			0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2
Obere Behaglichkeitsgrenze	Lufttemperatur °C . .	22,0	22,6	23,75	25,3	26,2	26,9	27,4	27,8
	Trockner Katawert . .	4,0	4,5	4,8	5,1	5,3	5,4	5,5	5,6
	Behaglichkeitswert „B“	5,5	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
	Stirntemperatur °C . .	32,5	32,5	32,6	32,75	32,8	32,8	32,8	32,8
Größte Behaglichkeit	Lufttemperatur °C . .	18,8	19,0	9,5	21,0	22,0	22,9	23,5	24,0
	Trockner Katawert . .	5,0	5,7	6,4	7,0	7,3	7,6	7,8	8,0
	Behaglichkeitswert „B“	3,75	3,35	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
	Stirntemperatur °C . .	31,5	31,5	31,5	31,5	31,5	31,5	31,5	31,5
Untere Behaglichkeitsgrenze	Lufttemperatur °C . .	15,9	16,0	16,3	17,4	18,4	19,2	19,9	20,5
	Trockner Katawert . .	6,0	6,7	7,6	8,7	9,2	9,6	10,0	10,3
	Behaglichkeitswert „B“	2,65	2,4	2,15	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
	Stirntemperatur °C . .	30,5	30,5	30,5	30,3	30,2	30,15	30,1	30,1

In Tabelle 7 sind für Trockentemperaturen zwischen 16,0 und 27,8° C und Luftbewegungen von 0,1—1,2 m/s die zu erhaltenden Behaglichkeitswerte zusammengestellt worden, deren Bestwert etwa um die Zahl 3 herum und deren Übergang in zu warme oder zu kühle Luftzustände bei den Zahlen 5 bzw. 2 liegt.

Immerhin sind Zweifel laut geworden (F. LINKE), ob sich aus den Katawerten bindende Schlüsse auf das Wohlbefinden der Menschen in einem geschlossenen Raume ziehen lassen, da sich dieses keineswegs mit der physikalischen Abkühlung

¹ W. LIESE: Zeitschr. VDI. 1935, 79, 125; vgl. auch Gesundh.-Ing. 1937, 60, 374.

² F. BRADTKE: In H. RIETSCHEL: Leitfaden der Heiz- und Lüftungstechnik. 10. Aufl. Berlin: Julius Springer 1934.

eines so einfachen Instrumentes erfassen lasse. Man wird sich diesen Einwendungen¹ nicht völlig verschließen können und gerade deshalb den neuerdings aufgestellten Raumklimatabellen größere Bedeutung zumessen müssen, wie sie z. B. in letzter Zeit von E. KÜSTER und H. MEIXNER² aufgestellt wurden, nach denen lediglich aus den Bestimmungen des trockenen und feuchten Thermometers alle übrigen interessierenden Werte rechnerisch zu ermitteln sind. Diese Tabellen sind auch für die Einrichtung von Trockenanlagen von Bedeutung, indem die Aufnahmefähigkeit der Luft für Wasserdampf, der dem Trockengut entzogen wird, sich durch den Begriff des „Wärmefeldes“ berechnen läßt.

Um die Abkühlung im Freien zu messen, wird das von C. DORNO und R. THILENIUS gebaute Frigorimeter³ benutzt. Es mißt diejenige Wärmemenge, ausgedrückt in $\frac{1}{1000}$ cal, welche einer durch elektrische Heizung auf einer bestimmten Temperatur gehaltenen schwarzen Kupferkugel von 7,5 cm Durchmesser pro Quadratcentimeter und Sekunde entzogen wird. Neuerdings bezieht DORNO⁴ seine Abkühlungsgröße auf die Bluttemperatur von 36,5° C, die im Freien einigermaßen konstant ist.

Mit dem DORNOSchen Instrument wird also der Wärmeentzug gemessen, den eine auf Bluttemperatur erwärmte, geschwärzte Kupferkugel erfährt, indem der zur Erhaltung dieser Temperatur in der Kugel erforderliche Heizstromverbrauch als Maß genommen wird. Da sich jedoch sowohl das HILLSche Kata thermometer als auch das DORNO-THILENIUSSche Frigorimeter hinsichtlich der Strahlungsverhältnisse, der Wärmeabgabe durch Leitung und Konvektion⁵ und besonders in der Oberflächentemperatur ganz anders verhalten als der menschliche Organismus⁶, ist von PFLEIDERER und BÜTTNER ein neues Abkühlungsgerät für physiologische Untersuchungen eingeführt worden⁷. Diese Konstruktion geht von dem physiologischen Grundsatz der Konstanz der Wärmeproduktion aus und arbeitet infolgedessen mit einem konstanten Heizstrom für die den Klimawirkungen ausgesetzte Kugel. Die Temperatur der Kugel wird gemessen und stellt als „Abkühlungstemperatur“ in einem engen Bereich ein vergleichbares Maß für den Komplex aller thermischen Klimawirkungen auf den Menschen dar⁸.

Zu erwähnen ist an dieser Stelle noch das „Resultierende Thermometer“ nach MISSENAARD, womit die sog. effektive Temperatur — unter Berücksichtigung der Einflüsse der Oberflächentemperatur der Raumumgrenzungen — gemessen wird (vgl. hierüber bei LIESE⁹), sowie das Eupatheoskop, eine Verbindung des VERNONSchen Kugelthermometers und trockenen Katathermometers, welches die gleichwertige Temperatur (Equivalent temperature) mißt. Hierbei ist die gleichwertige Temperatur eines Raumes der Temperatur eines Vergleichsraumes

¹ Vgl. auch H. J. JUSATZ: Klimaanlagen vom Standpunkt des Hygienikers. *Gesundh.-Ing.* 1936, 59, 317.

² E. KÜSTER u. H. MEIXNER: Berechnungen und Tabellen zur Frage des Raumklimas. *Arch. Hygiene* 1937, 117, 158.

³ Vgl. *Meteor. Zeitschr.* 1925, 57; 1931, 254; desgleichen die Abänderungsvorschläge von LOSSNITZER (*Zeitschr. wiss. Bäderkunde* 1930, 4, 154) und PFLEIDERER (*Strahlentherapie* 1931, 40, 562).

⁴ C. DORNO: *Grundzüge des Klimas von Muottas-Muraigl*. Braunschweig 1927.

⁵ K. BÜTTNER: Die Wärmeübertragung durch Leitung und Konvektion, Verdunstung und Strahlung. In: *Bioklimatologie und Meteorologie*. Berlin: Julius Springer 1934. — *Abh. Preuß. Meteorol. Institut* 1934, 10, 5.

⁶ H. PFLEIDERER u. K. BÜTTNER: Die physiologischen und physikalischen Grundlagen der Hautthermometrie. Leipzig: Johann Ambrosius Barth 1935.

⁷ H. PFLEIDERER: *Zeitschr. exper. Med.* 1933, 90, 245.

⁸ K. BÜTTNER: Wärme- und Strahlungshaushalt des Menschen und des Frigorimeters. *Strahlentherapie* 1933, 48, 387.

⁹ W. LIESE: Raumhygienische Untersuchungen aus dem Reichsgesundheitsamt. *Gesundh.-Ing.* 1935, 58, 505.

mit ruhender Luft und übereinstimmender Luft- und Wandtemperatur gleich, in dem ein physikalischer Körper von bestimmter Oberflächentemperatur (das Eupatheoskop) die gleiche Wärmemenge in der Zeiteinheit verliert wie in dem fraglichen Raum (LIESE¹). Desgleichen sei auf den JÖTTENSCHEN Abkühlungselbstschreiber² hingewiesen, der es gestattet, den Abkühlungseffekt, d. h. die pro Sekunde von jedem Quadratcentimeter Oberfläche eines Körpers abgegebene Anzahl von Milligrammcalorien zu bestimmen.

9. Lüftung von Räumen; Klimaanlage.

Nicht nur für das Wohlbefinden des Menschen, sondern auch für die Haltbarkeit von Lebensmitteln aller Art ist eine sachgemäße Lüftung und eine künstliche Klimatisierung der Räume eine berechtigte Forderung, die bei weitem noch nicht überall erfüllt ist. Klimaanlage in Räumen ermöglichen sowohl für den in diesen befindlichen Menschen als auch für das Nahrungsmittelgewerbe die Schaffung eines gewünschten Klimas, unabhängig von den verschiedenen klimatischen Verhältnissen auf der Erdoberfläche. Sie finden im wesentlichen drei verschiedene Anwendungsgebiete: für Industrie, für Komfort und für Lagerräume und haben sich von den einfachsten bis zu den technisch und hygienisch vollkommenen Anlagen der Jetztzeit entwickelt (vgl. KLEIN³). Da es an dieser Stelle nicht möglich ist, auf alle hygienischen und technischen Einzelfragen der Lüftung einzugehen, sei wenigstens auf die Arbeiten aus dem neueren Schrifttum von KLEIN⁴ und von VICK⁵ hingewiesen. Ferner schreibt WIETFELDT⁶ über die Lüftung in offenen Verkaufsstellen, wobei er auch die Be- und Entlüftung in den Lebensmittelabteilungen der Warenhäuser behandelt.

Über die in hygienischer Beziehung zu stellenden Anforderungen an die Lüftung von Räumen vgl. die neueren Arbeiten von SÜPFLE⁷, BRADTKE⁸, THEISSL⁹, LIESE¹⁰ und JUSATZ¹¹, in denen auch weitere Schrifttumshinweise zu finden sind.

Besondere hygienische Bedeutung wird der Schaffung künstlicher Klimaanlage in Lebensmittelbetrieben aller Art, insbesondere aber in Molkereien, zuzuschreiben sein. Hier wird die künstliche Einhaltung einer bestimmten Luftfeuchtigkeit und Temperatur, sowie das Freihalten der Luft von Staub,

¹ W. LIESE: „Gute Luft“ als raumhygienische Forderung in Arbeitsräumen. *Gesundh.-Ing.* 1937, **60**, 374.

² K. W. JÖTTEN u. H. P. GRUBE: Ein Abkühlungselbstschreiber und seine Verwendbarkeit zu Lüftungszwecken. *Gesundh.-Ing.* 1934, **57**, 669, 683. — Eine automatische Kontrollregelung wohnungsklimatischer Verhältnisse. *Gasmasken* 1934, **6**, 26.

³ A. KLEIN: Klimatisierungsanlagen. *Gesundh.-Ing.* 1935, **58**, 352.

⁴ A. KLEIN: Klimatisierungsanlagen für Industrie und Komfort. *Gesundh.-Ing.* 1935, **58**, 416.

⁵ FR. VICK: Über die künstliche Klimatisierung in den Tropen. *Arch. Schiffs- und Tropenhyg.* 1934, **38**, 133.

⁶ W. WIETFELDT: Die Lüftung in offenen Verkaufsstellen. *Reichsarb.blatt* 1936, III 13. — Die Lüftung in Geschäfts- und Warenhäusern. *Gesundh.-Ing.* 1936, **59**, 437.

⁷ K. SÜPFLE: Ist die Lehre vom Luftkubus für Wohnräume wissenschaftlich noch vertretbar? *Gesundh.-Ing.* 1937, **60**, 1.

⁸ F. BRADTKE: Temperatur und Feuchtigkeit in dicht besetzten Räumen. *Gesundh.-Ing.* 1935, **58**, 411.

⁹ L. THEISSL: Neuere Erkenntnisse in der Raumklimafrage. *Zentralbl. Gewerbehyg.* 1935, **22**, 94.

¹⁰ W. LIESE: Hygiene und Lüftung. *Gesundh.-Ing.* 1935, **58**, 351. — „Gute Luft“ als raumhygienische Forderung in Arbeitsräumen. *Gesundh.-Ing.* 1937, **60**, 374. — Küchen- und Abortlüftung in Wohnungen. *Gesundh.-Ing.* 1936, **59**, 745.

¹¹ H. J. JUSATZ: Einige ärztliche Gesichtspunkte zur Heizungs- und Lüftungsfrage. *Gesundh.-Ing.* 1937, **60**, 380. — Klimaanlage vom Standpunkt des Hygienikers. *Gesundh.-Ing.* 1936, **59**, 317.

Bakterien, Hefen und Schimmelpilzen auch von betriebstechnischem Vorteil sein. Anregungen hierzu geben BOYSEN¹, KORITNIG², DYRENFURTH³, MEHLHOSE⁴ und andere.

C. Die Verunreinigungen der Luft.

(Von H. LEHMANN †, Berlin-Dahlem.)

Die Verunreinigungen der Luft können gasförmiger oder korpuskulärer Natur sein. Sie können sowohl Naturvorgängen entstammen als auch durch die Lebensprozesse von Menschen und Tieren in die Luft gelangen. Im letzteren Falle wird ihnen besonders dort, wo die kulturellen Einrichtungen des Menschen eine erhöhte Zufuhr an sich luftfremder Bestandteile zur Atmosphäre bedingen, besondere Bedeutung zukommen, gleichgültig, ob die Luftverunreinigungen in der freien Luft oder in umbauten Räumen auf den Körper des Menschen oder auch auf die zu seinem Leben notwendigen Dinge, wie z. B. die hier besonders interessierenden Lebensmittel, nachteilig einwirken.

I. Gasförmige Verunreinigungen der Luft.

1. Kohlendioxyd (Kohlensäure).

Kohlendioxyd vermag durch verschiedene Umstände in Mengen in die Atemluft des Menschen zu gelangen, welche die auf S. 492, Abschnitt B geschilderten Grenzen überschreitet und somit auf die menschliche Gesundheit nachteilig wirken kann. Sie ist dann nicht mehr als ein zu den normalen Bestandteilen der Luft gehörendes Gas zu betrachten, sondern zu den Verunreinigungen derselben zu zählen. Allerdings werden wir sehen, daß die Bedeutung des Kohlendioxyds in der Luft für die menschliche Gesundheit im großen und ganzen nicht erheblich ist, weil der Mensch viel mehr Kohlendioxydbeimengung zur Atemluft verträgt, als man früher annahm. In dieser Hinsicht hat der sog. PETTENKOFERSche Kohlensäuremaßstab („Grenzwert“ 0,1% CO₂), weil er falsch verstanden wurde, sehr zu irriger Auffassung beigetragen; er hat hinsichtlich der Beurteilung der physiologischen Umweltsbedingungen keine allgemeine Gültigkeit und kann — nach SÜPFLE⁵ — nicht auf das Befinden des Menschen im Raum bezogen werden.

Da, wie bereits früher erörtert wurde, der Kohlendioxydgehalt in den Lungenbläschen des Menschen (Alveolarluft) etwa 5% beträgt, wird bei Aufenthalt in der freien Atmosphäre selbst unter Vorliegen ungünstiger Verhältnisses (vgl. S. 494) noch ein so reichliches „Kohlensäuregefälle“ von der menschlichen Lunge nach der Außenluft vorhanden sein, daß irgendeine Gefahr oder auch nur ein hygienischer Nachteil nicht zu befürchten ist.

Anders dagegen in geschlossenen Räumen, in denen es zu einer Anreicherung der Atemluft mit Kohlendioxyd kommen kann, die zu hygienischen

¹ H. H. BOYSEN: Raumluftkontrolle. — Eine Betrachtung der physikalischen und biologischen Verhältnisse der Luft in Molkereien. Molk.-Ztg. 1936, 50, 2983.

² O. TH. KORITNIG: Die Filtrierung der Luft in Molkereien. Milchwirtsch. Zentralbl. 1936, 65, 209.

³ DYRENFURTH: Entlüftung, Entnebelung und Klimatisierung von milchwirtschaftlichen Betrieben. Ref. Milchwirtschaftlicher Literaturbericht 1933, S. 659. Hildesheim: Komm.-Verlag der Molk.-Ztg. 1933.

⁴ H. MEHLHOSE: Hygiene im Molkereiwesen. Gesundh.-Ing. 1936, 59, 773. — Über die Verwendung von Luftfilteranlagen in Molkereibetrieben. Süddeutsch. Molk.-Ztg. 1930, 51, 671.

⁵ K. SÜPFLE: Ist die Lehre vom Luftkubus für Wohnräume wissenschaftlich noch vertretbar? Gesundh.-Ing. 1937, 60, 1. — Wohnung und Gesundheit. Reichsgesundh.-Bl. 1937, 12, 21.

Bedenken Anlaß geben oder gar zur Bedrohung des Lebens oder zum Tode führen kann, wie ja die immer wiederkehrenden Unglücksfälle in Bergwerken, Brunnenschächten u. dgl. beweisen. Über die Prozentmengen von Kohlendioxyd, die nach dem Stande des heutigen Wissens ohne gesundheitliche Schäden von Menschen eingeatmet werden können, liegen wohl aus älterer Zeit viele Untersuchungen vor; sie können aber wegen der Unstimmigkeit ihrer Endergebnisse zu der Beurteilung der vorliegenden Frage nicht benutzt werden.

Nach den neueren Untersuchungen (PRAUSNITZ¹) kann als sicher angenommen werden, daß gesunde und kräftige Menschen 2—3% CO₂ enthaltende Luft längere Zeit und ohne nachweisbaren Schaden vertragen. Das kann man außer aus dem oben erwähnten CO₂-Gehalt der Alveolarluft auch daraus schließen, daß man in der Heilkunde zur Wiederbelebung Erstickter oder nach Beendigung künstlicher Narkosen nicht nur Sauerstoff, sondern ein Gemisch von Sauerstoff und etwa 5% CO₂ zur Anreizung des Atemzentrums, wie dies HENDERSON, HALDANE, WINTERSTEIN² u. a. dargetan haben, mit gutem Erfolge verwendet. Bei der Steigerung des CO₂-Gehaltes auf 5—6% nahm nach PRAUSNITZ¹ die Atemhäufigkeit von 16—18 auf etwa 28—32 Atemzüge in der Minute zu, und die Atmung wurde vertieft, d. h. der Körper versuchte, durch erhöhte Atemtätigkeit den Gleichgewichtszustand wieder herzustellen. Bei langsamer Steigerung des CO₂-Gehaltes auf etwa 8% trat Gewöhnung an die veränderte Atmosphäre ein, darüber hinaus jedoch zeigten subjektive Symptome, daß die Verträglichkeitsgrenze für den Menschen erreicht ist. Hierüber liegen durch das bekannte Bergwerksunglück in Neurode Erfahrungen vor; nach PARADE³ kommt es bei einem CO₂-Gehalt der Atemluft bis zu 10% zu Reizung des Atemzentrums durch Anstieg der sauren Valenzen im Blut, zugleich aber zu Blutdruckerhöhung infolge Reizung des Vasomotorenzentrums, bei Steigerung über 10% tritt Narkose ein, der meist ein kurz dauerndes Exzitationsstadium vorangeht; die Narkosenbreite ist jedoch oftmals so klein, daß die endgültige Lähmung des Atemzentrums und der Tod sehr schnell folgen.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß die Verträglichkeitsgrenze des Menschen für Kohlendioxyd wesentlich höher liegt, als man bisher annahm, und mit etwa 8—10% Beimengung des Gases zur Atemluft zu veranschlagen ist. Wie bei allen Gaswirkungen hängt jedoch auch die Wirkung des Kohlendioxyds von der Empfindlichkeit des Einzelindividuums ab, so daß stets mit dem unbekanntem oder nicht faßbaren Faktor der Disposition gerechnet werden muß.

Die schädliche Wirkung des Kohlendioxyds auf den Menschen hat zwei verschiedene Ursachen: einmal vermag es den aus der Atemluft verdrängten Sauerstoff nicht zu ersetzen und zum anderen wirkt es als Gift sui generis, das die nervösen Zentralorgane zunächst zu reizen, dann aber zu lähmen bzw. außer Funktion zu setzen vermag. Die Folge des ersten Falles wäre Erstickung mangels Sauerstoffs, denn schon eine Verminderung des normalen Sauerstoffgehaltes der Luft von etwa 21% auf 14% bedeutet eine erhebliche Erschwerung der Atmung, auf 11% drohende Erstickungsgefahr. Aber auch bei Überschuß von Sauerstoff in der Atemluft sind im Versuch typische Kohlendioxydvergiftungen beobachtet worden, so daß die Annahme, daß das Gas an sich giftig

¹ W. PRAUSNITZ: Einwirkungen höherer Kohlensäurekonzentrationen der Atemluft. Med. Klinik 1928, Nr. 8.

² Zit. nach R. HÖBER: Lehrbuch der Physiologie des Menschen. 4. Aufl. S. 114. Berlin: Julius Springer 1928.

³ G. W. PARADE: Über Kohlensäurevergiftungen. Zentralbl. Gewerbehyg. 1930, 17, 349. Beobachtungen über Kohlensäurevergiftungen bei dem Neuroder Unglück. Deutsch. med. Wochenschr. 1930, 56, 1385.

wirken kann, berechtigt erscheint. Kohlendioxyd erhöht nach FLURY und ZANGGER¹ auch die Giftigkeit anderer gasförmiger Beimengungen in der Atemluft.

Über wesentlich erhöhte, als Verunreinigung der Luft zu bezeichnende Kohlendioxydvorkommen ist sowohl im Freien als auch insbesondere in geschlossenen Räumen mehrfach berichtet worden. K. B. LEHMANN² fand in Gärräumen 1—2,5% CO₂, ohne daß kräftige Personen bei jahrelangem Arbeiten in diesen nachweisbare Gesundheitsnachteile zeigten, wohingegen er und seine Mitarbeiter BICKEL und HERRLIGKOFFER Luft in Gärkellern mit 11,6—14,7% CO₂ nur wenige Minuten vertrugen. Nach RJAZANOV³ fand sich in den Branntweingärbottichen in 10—20 cm hoher Schicht über der Maische in der Hauptgärzeit bis zu 96% CO₂-Gehalt, der bis zu 2,4% nach Abschluß der Gärung sank. BORDEWIECK⁴ berichtet über zwei Todesfälle nach Betreten einer Silozelle in einem Getreidespeicher, in dem dänische Futtergerste lagerte und in dem am folgenden Tage ein CO₂-Gehalt der Luft von 10% bei einem O₂-Gehalt der Luft von nur 3% festgestellt wurde. In den Laderäumen überseeischer Fruchtschiffe entsteht durch das Reifen der Früchte Kohlendioxyd (CO₂-Gehalt: bis zu 9%); diese Kohlendioxydbildung muß, um Schädigungen der Früchte zu verhüten, begrenzt werden⁵. BELLI und OLIVI⁶ fanden in Unterseeboten und Taucherapparaten bei 3,72% CO₂ die Arbeitsfähigkeit der sich darin aufhaltenden Menschen ungestört. MARKL⁷ fand in einer stark besuchten Schule in Böhmen Kohlensäuremengen von 0,763—1,48%, HESSE⁸ in Schwarzenberg 1,17%. Daß die Luft in den Kellern der Häuser mit Kohlensäure, die aus der Bodenluft stammt, angereichert sein kann, ist seit den klassischen Untersuchungen PETTENKOFERS über den CO₂-Gehalt der Grundluft⁹ mehrfach nachgewiesen worden, vgl. auch J. KÖNIG¹⁰.

Die Verunreinigung der Luft geschlossener Räume mit Kohlendioxyd als Endprodukt der Verbrennung bei der künstlichen Beleuchtung spielt heute, im Zeitalter des elektrischen Lichtes, eine so untergeordnete Rolle, daß sich eine Darstellung erübrigt.

Hingegen kommt den Heizanlagen in dieser Hinsicht noch Bedeutung zu; zum mindesten wird man aus dem vermehrten Vorhandensein von Kohlendioxyd in Räumen auf schadhafte Öfen, Kochherde, Kamine u. dgl. und damit auf sonstige schädliche Beimengungen (Kohlenoxyd!) in diesen schließen können. So fand KNORR¹¹ nach zweimaliger Heizung in Badezimmern mit Gasheizung eine Kohlendioxydzunahme auf 2,7% und eine Sauerstoffverminderung von

¹ F. FLURY u. H. ZANGGER: Lehrbuch der Toxikologie. Berlin: Julius Springer 1928.

² K. B. LEHMANN: Experimentelle Untersuchungen über die Wirkung technisch und hygienisch wichtiger Gase. Teil IX: Untersuchungen über die langdauernde Wirkung mittlerer Kohlensäuredosen auf den Menschen. Arch. Hygiene 1899, **34**, 335.

³ V. RJAZANOV: Kohlensäure in den Gärungskellern der Branntweinbrennereien (russ.). Gig. i. pat. Truda 1931, **9**, 38. Ref. Zentralbl. ges. Hygiene 1931, **26**, 49.

⁴ H. BORDEWIECK: Massenvergiftung mit Kohlensäure in einem Getreidesilo. Sammlung von Vergiftungsfällen 1936, **7**, Abt. A, 57. Ref. C. 1936, **107** II, 1204.

⁵ Siemens-Zeitschr. 1931, **11**, 428.

⁶ BELLI u. OLIVI: (ital.). Ref. Hyg. Rundschau 1914, **24**, 296.

⁷ MARKL: Ergebnisse der Luftuntersuchungen in den Schulen der Gebirgsgegenden in der Heizperiode. Monatsschr. Gesundh.-Pfleger 1898, **16**, 4. Ref. Hyg. Rundschau 1899, **9**, 304.

⁸ W. HESSE: Zur Schul-, Fabrik- und Wohnungshygiene. Vierteljahrsschr. öffentl. Gesundh.-Pfleger 1878, **10**, 265.

⁹ M. v. PETTENKOFER: Über den Kohlensäuregehalt der Grundluft im Geröllboden von München usw. Zeitschr. Biol. 1873, **9**, 250.

¹⁰ J. KÖNIG: Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. Bd. II, S. 1436. Berlin: Julius Springer 1904.

¹¹ R. KNORR: Untersuchungen über die Verschlechterung der Luft durch Gasheizapparate. Arch. Hygiene 1890, **11**, 86.

3,9%, H. MÜLLER¹ und A. GÄRTNER² teilten Todesfälle mit, die bei Gasöfen bzw. Gasbadeöfen durch Anhäufung von Kohlendioxyd sowie durch Auftreten von Kohlenoxyd verursacht waren. BABUCKE³ wies auch bei Benutzung von Petroleumöfen eine wesentliche Ansammlung von Kohlendioxyd — bis zu 1,2% — nach. Neuere Versuche über CO₂-Gehalt der Luft in Küchen bei Benutzung von Gasherden, Spiritus- und Petroleumkochern führten LUSZCZAK und MAYER⁴, solche in Kohlen-, Gas- und elektrischen Küchen ALBRECHT und BLUM⁵ durch; Einzelheiten hierüber vgl. dort. Nach GASSOWSKI und KOSSAKOWSKI⁶ schwankte der CO₂-Gehalt der Luft in den Kinos und Theatern in Wilna bei starkem Besuch zwischen 2,85 und 6,85⁰/₁₀₀, bei mittlerer Füllung zwischen 1,8 und 4,5⁰/₁₀₀. Über Vorkommen und Verteilung der Kohlensäure in der Zimmerluft berichtet ausführlich KÜSTER⁷.

Hinsichtlich der Feststellung größerer, lebensbedrohender Kohlensäuremengen in geschlossenen Räumen, Schächten, Tunnels, Kanälen u. dgl. kann die „Lichtprobe“⁸ mit Kerzen, sowie Öl- und Petroleumlampen angewendet werden, falls nicht die Möglichkeit brennbarer oder explosibler Luftgemische besteht, denn diese erlöschen bei einem Gehalt der Luft von 8—9% CO₂. Acetylenlampen jedoch brennen bis zu einem CO₂-Gehalt von 25% und erlöschen erst bei einem solchen von 31%. Acetylenlicht darf also, weil es die für den Menschen gefährliche Grenze der Kohlensäurebeimengung zur Atemluft nicht angibt, keinesfalls zur Lichtprobe verwendet werden. Auch Tiere erwiesen sich gegen erhöhte Kohlensäurekonzentrationen toleranter als Menschen; nach PRAUSNITZ⁹ sind Hunde, Katzen, Kaninchen, Meerschweinchen, Ratten und Mäuse gegen 10% CO₂ enthaltende Luft anscheinend ganz unempfindlich, woraus folgt, daß zur Feststellung schädlicher Kohlendioxydmengen in Räumen, Kanälen usw. das Verfahren des Einbringens von kleinen Tieren in Käfigen nicht geeignet ist, um Gefahr für den Menschen mit Sicherheit auszuschließen.

2. Kohlenoxyd.

Kohlenoxyd (CO) ist ein farbloses Gas und weder geruchlich noch geschmacklich wahrnehmbar — spezifisches Gewicht 0,967 (Luft = 1); Literaturgewicht 1,25 g (Luft = 1,293 g); Schmelzpunkt bei etwa — 200° C; Siedepunkt bei — 191,6° C —. Das Gas ist im Wasser nur wenig löslich, 0,036 cbm in 1 cbm Wasser von 0°, 760 mm; bei 20° C werden von 1 Liter Wasser 23 ccm CO aufgenommen; in Alkohol erfolgt die Lösung etwas leichter, zwischen 0° C und 25° C lösen sich nach CARIUS 0,20443 Vol. CO. Die untere und obere Explosions-

¹ H. MÜLLER: Über Kohlenoxydvergiftungen beim Betriebe von Gasbadeöfen. Ref. Hyg. Rundschau 1897, 7, 735.

² A. GÄRTNER: Eintritt von Kohlenoxyd in die Zimmerluft bei Benutzung von Gasöfen. Ref. Hyg. Rundschau 1901, 11, 140.

³ E. BABUCKE: Über die Kohlensäureverunreinigung der Luft in Zimmern durch Petroleumöfen. Zeitschr. Hygiene 1899, 32, 33.

⁴ A. LUSZCZAK u. F. X. MAYER: Gasgeräte und Veränderungen der Raumluft, 4. Abh. Abhandlungen aus dem Gesamtgebiet der Hygiene, H. 21, S. 59. Berlin u. Wien: Urban & Schwarzenberg 1936.

⁵ A. ALBRECHT u. H. A. BLUM: Die Luftbeschaffenheit in Großküchen. Zentralbl. Gewerbehyg. 1932, 19, 201.

⁶ M. GASSOWSKI u. D. KOSSAKOWSKY: Kohlensäureuntersuchungen der Luft in den Kinos und Theatern in Wilna. Arch. Hygiene 1928, 3, 48 (russ.). Ref. Zentralbl. ges. Hygiene 1929, 20, 401.

⁷ E. KÜSTER: Wohnungsklimatische Untersuchungen. I. Teil: Die Kohlensäureverteilung in der Zimmerluft. Zeitschr. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 1929, 110, 324.

⁸ Vgl. auch R. SCHULTZIK: Ein Beitrag zur Verhütung von Vergiftungen mit Kohlensäure usw. in gewerblichen Betrieben. Zentralbl. Gewerbehyg. 1928, 15, 76.

⁹ W. PRAUSNITZ: Einwirkungen höherer Kohlensäurekonzentrationen der Atemluft. Med. Klinik 1928, Nr. 8.

grenze von Kohlenoxyd-Luftgemischen liegen bei CO-Gehalten von 12,5 bzw. 75%. Weitere chemische Eigenschaften vgl. auch LIESEGANG¹.

Kohlenoxyd ist als Beimengung zur Atemluft in hygienischer Beziehung von weitaus größerer Bedeutung als die Kohlensäure². Bekanntlich vermag es schon in geringsten Konzentrationen die menschliche Gesundheit empfindlich zu schädigen, weil es mit dem Farbstoff der roten Blutkörperchen eine schwer dissoziierbare Verbindung, das Kohlenoxydhämoglobin, eingeht. Hierbei wirkt erschwerend, daß sich die roten Blutkörperchen ungefähr 250mal leichter mit Kohlenoxyd als mit dem für die Atmung nötigen Sauerstoff verbinden (größere „Affinität“ zum Kohlenoxyd). Es ist danach selbstverständlich, daß schon die geringste Abbindung von Hämoglobin im Blute mit Kohlenoxyd einen hygienischen Schaden bedeuten muß, und es ist auch erklärlich, daß bei genügender Absättigung der Tod des Organismus durch Erstickung, bedingt durch inneren Sauerstoffmangel, eintritt. Die Wirkung des Kohlenoxyds erfolgt ausschließlich auf dem Lungenwege. Versuche von SCHÜTZE³ bewiesen, daß Konzentrationen des Gases bis zu 14% über die Haut als Atmungsorgan keinerlei Wirkung hatten. Nach den bisher vorliegenden Beobachtungen und Untersuchungen wird der Schwellenwert für akute toxische Wirkung des Gases bei einer Konzentration von etwa 0,02% liegen, wobei naturgemäß andere Umweltfaktoren, insbesondere wiederum die Disposition, eine gegebenenfalls beträchtliche Rolle spielen. Grob betrachtet ergibt sich beistehendes (s. Tabelle).

Kohlenoxydgehalt der Atemluft %	Hämoglobinabbindung %	Wirkung
0,02	etwa 12	Erträglich
0,05	„ 30	Vorboten von Vergiftungserscheinungen
0,21	„ 50	Lebensgefährlich
0,4	„ 70	Unerträglich

Man berechnet allgemein die Kohlenoxyd-Hämoglobinbindung im Blute in Abhängigkeit von der Kohlenoxydmenge in der Atemluft nach der Formel:

$$x = \frac{100}{0,006518 \cdot \frac{V_o}{V_c} + 1}$$

x = gesuchte Menge des Kohlenoxydhämoglobins im Blute;
 0,006518 = Absorptionskoeffizient;
 V_o = Sauerstoffgehalt der Luft in Prozent;
 V_c = Kohlenoxydgehalt der Atemluft in Prozent.

DECKERT⁴ kommt, gestützt auf Tierversuche, zu folgender, praktisch brauchbarer Giftigkeitsformel für kohlenoxydhaltige Luftgemische:

$$G = \frac{\% \text{CO}_2 \cdot \% \text{CO} \cdot 500}{\% \text{O}_2}$$

Der die Grenze zwischen bedenklichen und unbedenklichen Luftgemischen anzeigende Giftigkeitsquotient G ist hierbei = 1, so daß die Zahlen von 1—0 abnehmende Unbedenklichkeit, solche von 1 an aufwärts zunehmende Giftigkeit kennzeichnen. Den Zusammenhang zwischen Prozentgehalt der Atemluft an

¹ W. LIESEGANG: Über einige gesundheitlich wichtige gas- und dampfförmige Verunreinigungen der atmosphärischen Luft. II. Kohlenoxyd. Kleine Mitt. Landesanst. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1933, 8, 45.

² Vgl. auch H. LEHMANN: Die Wirkung des Kohlenoxyds auf den menschlichen Organismus und ihre Bedeutung für die öffentliche Gesundheitspflege. Kleine Mitt. Landesanst. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1930, 6, 199.

³ W. SCHÜTZE: Über die Gefährdung von Mensch und Tier durch große Konzentrationen einiger giftiger Gase von der Haut aus. Arch. Hygiene 1927, 98, 70.

⁴ W. DECKERT: Zur Beurteilung der Giftigkeit kohlenoxydhaltiger Luft. Arch. Hygiene 1929, 102, 254.

Kohlenoxyd, der Zeitdauer der Einatmung mit Rücksicht auf die Art körperlicher Tätigkeit und dem Gehalt des Blutes an Kohlenoxydhämoglobin versuchte auf Grund von Erhebungen an gesunden Menschen PILAAR¹ darzustellen.

c (Kohlenoxyd in mg/cbm) · t (Einwirkungs-dauer in Minuten) = 70 000—140 000.

mg CO/cbm	Todbringende Einwirkungszeit bei		Vol.-% CO
	$c \cdot t = 70\,000$	$c \cdot t = 140\,000$	
	Minuten	Minuten	
4000	17,5	35	0,32
2000	35	70	0,16
1000	70	140	0,08
500	140	280	0,04
250	280	560	0,02

Nach WIRTH und KÜSTER² beträgt der Wert des Tödlichkeitsproduktes für Kohlenoxyd (s. beistehende Tabelle):

Im großen und ganzen kann angenommen werden, daß Konzentrationen von 0,01% Kohlenoxyd und weniger als ungefährlich anzusehen sind, falls nicht besonders ungünstige sonstige Umweltseinflüsse mitwirken.

Nicht völlig klargestellt ist bisher die Frage, ob es bei länger anhaltender Einwirkung von Kohlenoxydbeimengungen zur Atemluft, die unterhalb der genannten Werte von 0,01—0,02% liegen, zu chronischen Kohlenoxydvergiftungen beim Menschen kommen kann. Die Anschauungen hierüber gehen noch auseinander, eine gute Übersicht hierüber gibt GRASSBERGER³. Aber nach den insbesondere aus Gewerbebetrieben vorliegenden Erfahrungen (vgl. insbesondere GERBIS⁴ und SYMANSKI⁵) muß von seiten der Hygiene eine Beeinträchtigung der Gesundheit auch bei Vorhandensein kleinster Kohlenoxydmengen in der Luft angenommen werden, wenn eine solche Luft längere Zeit oder gar dauernd eingeatmet wird, denn nach LEWIN⁶ kommt hierfür weniger die chemische als vielmehr die funktionelle Kumulation, d. h. die Gesamtwirkung aller einzelnen, an sich kleinen Blutverschlechterungen und die dadurch notwendig werdende ungenügende Ernährung der Gewebe, vor allem auch der blutbildenden Organe, als entscheidend in Frage. Dies und nicht die akademische Streitfrage, ob es eine chronische Kohlenoxydvergiftung gibt oder nicht, ist für die Hygiene wichtig. Die Richtigkeit der Untersuchungen von KILLICK (Universität Birmingham)⁷, daß eine schadhlose Gewöhnung an Kohlenoxydkonzentrationen in der Atemluft bis zu 0,046% zustandekommt, ohne daß eine höhere Kohlenoxydhämoglobinbindung im Blute statthat, dürfte zu bezweifeln sein.

Kohlenoxyd entsteht dort, wo kohlenstoffhaltige Stoffe bei ungenügender Luftzufuhr verbrennen. Die Möglichkeit zu seiner Entstehung ist daher bei allen Feuerungs- und Heizungsanlagen gegeben, wenn den hierbei entstehenden Abgasen der Abzug verwehrt wird, oder wenn dem Brennstoff nicht die zur vollständigen Verbrennung notwendigen Sauerstoffmengen zugeführt werden. Es ist daher selbstverständlich, daß Schädigungen der Gesundheit und tödliche

¹ W. M. M. PILAAR: Hygienische Untersuchungen und Betrachtungen über die Vergiftungsgefahr durch Auspuffgase von Automobilen. Zeitschr. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 1929, 110, 285.

² F. WIRTH u. O. KÜSTER: Das Kohlenoxyd, seine Gefahren und seine Bestimmung. Zentralbl. Gewerbehyg. 1929, 16, 149.

³ R. GRASSBERGER: Die chronische Kohlenoxydvergiftung ein Problem. Wien. med. Wochenschr. 1935, Nr. 27/28.

⁴ H. GERBIS: Zur Frage der chronischen Kohlenoxydvergiftung. Deutsch. med. Wochenschr. 1935, 61, 991.

⁵ H. SYMANSKI: Serienvergiftungen durch chronische Kohlenoxydeinwirkung. Arch. Gewerbepath. u. -hyg. 1933, 4, 199; und insbesondere: Neuere Erkenntnisse über die akute und chronische Kohlenoxydvergiftung. Arbeitsmedizin, H. 5. Leipzig: Johann Ambrosius Barth 1936.

⁶ L. LEWIN: Die Kohlenoxydvergiftung. Berlin: Julius Springer 1920.

⁷ E. M. KILLICK: Die Gewöhnung des Menschen an Luft, die geringe Konzentrationen von Kohlenoxyd enthält. Journ. Physiol. 1936, 87, 41. Ref. C. 1936, 107 II, 1380.

Unglücksfälle — also akute Vergiftungen durch Kohlenoxyd — sich vor allem in geschlossenen Räumen abspielen werden. Und hierbei spielen wiederum die sehr viel Kohlenoxyd enthaltenden technischen Gase (vgl. Tabelle 8) die Hauptrolle.

Tabelle 8¹.

Es enthält:			
Leuchtgas	4—11% CO	Hochofengichtgas	31% CO
Koksgas	7—10% „	Holzgas	36% „
Generatorgas aus Torf	15% „	Wassergas	41% „
„ „ Steinkohle	22% „	Schweres Ölgas	2% „
„ „ Koks	23% „	Leichtes Ölgas	12% „
„ „ Braunkohlenbriketts	29% „		

Das den Haushaltungen aus den Gaswerken gelieferte Gas zu Kochzwecken ist fast durchweg ein Gemisch von Leucht- und Wassergas, dessen Kohlenoxydgehalt um 14% herum liegt. Die Entgiftung des Leuchtgases, die erstmalig in Hameln² mit Erfolg durchgeführt wurde, ist deshalb eine Notwendigkeit für die Zukunft. Zahlreich sind bekanntlich die jährlich vorkommenden Selbstmorde und Unglücksfälle durch Leuchtgas in geschlossenen Räumen. Ebenso zahlreich jedoch sind im Zeitalter des Kraftwagens die Unglücksfälle, die in Garagen vorkommen. Die Auspuffgase der leerlaufenden und belasteten Benzinmotoren enthalten — nach einer Zusammenstellung von MERZBACHER und THALER³ — 1—11,1% Kohlenoxyd, wodurch es in Garagen zu einer bedrohlichen und auch tödlichen Anreicherung der Luft mit diesem Gas kommen kann⁴. Auch in den Schiffsräumen sind Kohlenoxydvergiftungen durch die Verbrennungsgase der Schiffsmotoren beobachtet worden (RIBBELING⁵). In den Fahrgasträumen von Kraftwagen wurden — nach amerikanischen Untersuchungen — in 5—6% der geprüften Wagen kritische Kohlenoxydkonzentrationen von 0,1 bis 0,3%, in Berliner Wagen in Einzelfällen von 0,1—0,2% festgestellt^{6, 7}. FREITAG⁸ berichtet über Kohlenoxydvergiftung in geschlossenen Kraftwagen, sog. Limousinenkrankheit; es wurden bei undichten Kolben Kohlenoxydhämoglobinemengen von 10—18% im Blute von Kraftfahrern gefunden. BEYNE und GOETT⁹

¹ W. LIESEGANG: Über einige gesundheitlich wichtige gas- und dampfförmige Verunreinigungen der atmosphärischen Luft. II. Kohlenoxyd. Kleine Mitt. Landesanst. Wasser-, Boden- und Lufthygiene 1933, 8, 45.

² BRAUER: Entgiftung des Stadtgases. Reichsarb.blatt 1937, III 72. — Ferner FR. SCHUSTER: Stadtgasentgiftung. Chemie und Technik der Gegenwart. Leipzig: S. Hirzel 1935. — O. ZAHN: Ein neues Gasentgiftungsverfahren. Chem.-Ztg. 1937, 61, 298.

³ G. MERZBACHER u. E. THALER: Die Kohlenoxydgefahr in Garagen. Gasmasken 1935, 7, 68.

⁴ Vgl. hierzu unter anderen a) W. M. H. PILAAR: Hygienische Untersuchungen und Betrachtungen über die Vergiftungsgefahr durch Auspuffgase von Automobilen. Zeitschr. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 1929, 110, 285. b) H. SCHMIDT-LAMBERG: Giftgase im Automobilbetrieb. Zentralbl. Gewerbehyg. 1929, 16, 304. c) MÄTJE: Kohlenoxydvergiftungen in Autogaragen. Zentralbl. Gewerbehyg. 1927, 14, 275. d) R. TREU: Ein Fall von tödlicher Kohlenoxydvergiftung durch Automobilauspuffgase. Zentralbl. Gewerbehyg. 1926, 13, 283. e) E. KEESER, V. FROBOESE, R. TURNAU u. a.: Toxikologie und Hygiene des Kraftfahrwesens. Schriften aus dem Gesamtgebiet der Gewerbehygiene, N. F. Nr. 29. Berlin: Julius Springer 1930. f) F. C. HOUGHTEN u. P. DERMOTT: Kohlenoxydverteilung in Kraftwagenhallen. Journ. Amer. Soc. Heat. Ventil. Engr. 1932, Nr. 7. Ref. Gesundh.-Ing. 1932, 55, 532.

⁵ C. H. RIBBELING: Ein Fall von Vergiftung durch Verbrennungsgase eines Schiffsmotors. Ref. Zeitschr. ges. gerichtl. Med. 1929, 14, 180 R.

⁶ E. W. STEINITZ: Kohlenoxyd im Innern von Kraftfahrzeugen und die Vergiftungsgefahr der Insassen. Gasmasken 1935, 7, 124.

⁷ E. W. STEINITZ: Feststellungen über Kohlenoxydgehalt in Kraftfahrzeugen und die Gefahren für Insassen. Gasmasken 1936, 8, 130.

⁸ R. FREITAG: Die Limousinenkrankheit. Med. Klinik 1935, 1027.

⁹ BEYNE u. GOETT: Über die Möglichkeit von Kohlenoxydvergiftungen an Bord von Flugzeugen. Ref. Zeitschr. ges. gerichtl. Med. 1935, 25, 196.

berichten, daß in geschlossenen Flugzeugkabinen im allgemeinen keine Kohlenoxyd- gefahr besteht, fanden jedoch bei bestimmtem Flugzeugtyp mit geschlossener Kabine bei langsamem Flug Konzentrationen des Gases von 7 : 10000.

Auch das neuerdings mehr verwendete Holzkohlenkraftgas, welches durchschnittlich 20—25% CO enthält und fast geruchlos ist, hat schon Anlaß zu Unglücksfällen gegeben (ZEMAN¹). Ferner können die kohlenoxydhaltigen Verbrennungsgase aus Kohlen- und Gasheizanlagen² infolge mangelhafter Bauart, falsch gebauter oder schadhafter Kamine u. dgl. oder aus sonstigen Verbrennungsprozessen (z. B. Petroleumöfen³, kohle- und gasgeheizten Bügeleisen, Glühstoffheizkörpern⁴, offenen Gasflammen in Laboratorien⁵) in die Aufenthaltsräume des Menschen eindringen und so Schaden stiften. Auf die zahlreichen Möglichkeiten gewerblicher Kohlenoxydgasvergiftungen in Industrie, Bergbau usw. sei in diesem Zusammenhang nur hingewiesen (vgl. FR. KOELSCH u. a.⁶), desgleichen auf das Vorkommen gefährlicher Kohlenoxydkonzentrationen in Eisenbahn-⁷ und Straßentunneln⁸.

Auch dort, wo das Gas nur in die Gefahrengrenze nicht erreichenden Konzentrationen in Aufenthaltsräumen, insbesondere in Küchen, vorkommt, sind gesundheitliche Nachteile und Schäden beobachtet worden, wie dies unter anderen von HOLM⁹, SCHWARZACHER¹⁰, SEYRING und MÜLLER¹¹, GRASSBERGER und LUSZCZAK¹² beschrieben wurde; die diesbezüglichen Ausführungen von CLARA

¹ F. ZEMAN: Vergiftungen durch Holzkohlenkraftgas. Zentralbl. Gewerbehyg. 1935, 22, 99.

² Vgl. auch Fußnote 10 und 11, ferner ZAPS: Unglücksfälle durch Benutzung von Gasbadeeinrichtungen usw. Zeitschr. Gesundh.-Technik u. Städtehyg. 1931, 3, 1. — H. HEYMANNS: Die tödliche Kohlenoxydvergiftung durch Kamingase. Dissert. Münster-Düsseldorf 1934. — V. ESKELEND: Kohlenoxydmassenvergiftungen in einer Kirche. Ref. C. 1936, 107 II, 2566. — Reichsgerichtsurteil (Todesfall durch Kohlenoxyd wegen mangelhaften Abgasschornsteins). Wasser u. Gas 1932, 23, 109.

³ FR. REUTER: Kohlenoxydgasvergiftung, verursacht durch einen Petroleumgasofen. Zeitschr. ges. gerichtl. Med. 1934, 23, 359.

⁴ DERDACK. — F. WIRTH. — DERDACK: Kohlenoxydvergiftungen bei Benutzung von Glühstoffheizapparaten. Zentralbl. Gewerbehyg. 1930, 17, 345. — 1931, 18, 289.— 301.

⁵ H. J. JUSATZ u. TH. NOLTE: Über das Vorkommen von Kohlenoxyd in der Laboratoriumsluft. Reichsarb.blatt 1934, 14, III 233.

⁶ FR. KOELSCH: Untersuchungen über das Vorkommen von Kohlenoxyd an verschiedenen Arbeitsplätzen. Arch. Gewerbepath. 1933, 4, 538. — Die Gefährdung durch Kohlenoxyd in Industrie und Bergbau unter normalen Verhältnissen. Reichsarb.blatt 1933, 13, III 80. — E. NEITZEL: Neuere Erfahrungen über Kohlenoxydvergiftungen und ihre Verhütung. Gesundh.-Ing. 1932, 55, 479. — E. ZIEMKE: Unglücksfälle durch Kohlenoxydvergiftungen, insbesondere beim autogenen Schweißen. Zeitschr. ges. gerichtl. Med. 1933, 20, 503. — NIPPE: Kohlenoxydvergiftungen im leeren Schiffskessel. Zeitschr. ges. gerichtl. Med. 1934, 23, 300. — L. SCHWARZ: Kohlenoxydvergiftung beim Schweißen einer Rohrleitung. Zentralbl. Gewerbehyg. 1929, 16, 111. — E. DIENER: Ein Fall von chronischer Kohlenoxydvergiftung. Ref. Zentralbl. ges. Hyg. 1930, 30, 326.

⁷ DETTLING: Die Eisenbahnkatastrophe im Rickentunnel (Schweiz). Arch. Gewerbepath. 1934, 5, 677. — V. VARISCO u. J. POPOV: Sanitär-hygienische Arbeitsbedingungen in den Eisenbahntunneln. Ref. Zentralbl. ges. Hyg. 1934, 31, 627.

⁸ A. C. FIEDNER: Kohlenoxyd in dem Libertytunnel während des Verkehrs (0,04 bis 0,06, einmal sogar 0,16% CO). Eng. News-Rec. 1924, 93, 1022. — J. S. HALDANE: Die Belüftung des Mersey- und anderer Tunnels. Heat. a. Vent. Engin. 1936, 9, 345. Ref. Gesundh.-Ing. 1937, 60, 226.

⁹ K. HOLM: Die chronische Kohlenoxydvergiftung als Berufskrankheit bei Hausfrauen und Hausangestellten. Deutsch. med. Wochenschr. 1930, 56, 1953; 1931, 57, 291.

¹⁰ W. SCHWARZACHER: Neues zur Kenntnis der Kohlenoxydvergiftungen. Münch. med. Wochenschr. 1937, 84, 397.

¹¹ M. SEYRING u. MÜLLER: Über Entstehung von Kohlenoxydvergiftungen aus besonderen Ursachen. Reichsgesundh.-Blatt 1930, 5, 50.

¹² R. GRASSBERGER u. A. LUSZCZAK: Gasgeräte und Veränderungen der Raumluft. Abhandlungen aus dem Gesamtgebiet der Hygiene, H. 13. Berlin u. Wien: Urban & Schwarzenberg 1933. — Ferner A. LUSZCZAK, F. X. MAYER, E. HOFMANN u. O. FISCHINGER: Gasgeräte und Veränderungen der Raumluft, 4. Abh. Abhandlungen aus dem Gesamtgebiet der Hygiene, H. 21. Berlin u. Wien: Urban & Schwarzenberg 1936.

BENDER¹ werden hingegen im allgemeinen, insbesondere von GRASSBERGER², als extrem und wegen Ungenauigkeit in der Nachprüfung abgelehnt.

In weit geringeren Konzentrationen kommt Kohlenoxyd — abgesehen von Sonderfällen, wie z. B. dem von SCHWAN³ in der Nähe einer schwelenden Berg- halde geschilderten — naturgemäß in der freien Atmosphäre vor. Immerhin verdient die Tatsache, daß in den Verkehrszentren unserer Städte durch den gesteigerten und von Jahr zu Jahr noch zunehmenden Kraftfahrzeugverkehr und in bestimmten Gegenden durch industrielle Anlagen Kohlenoxyd in vermehrtem Maße an die freie Luft abgegeben wird, größte Beachtung. Die Frage geht dahin, ob die Kohlenoxydkonzentration hierbei Werte erreichen kann, die den in solchen Atmosphären lebenden Menschen gesundheitsnachteilig oder gar gefährlich werden können⁴. Von den zahlreichen Untersuchungen über den Kohlenoxydgehalt der freien Luft seien folgende angeführt:

Bei Untersuchung von 690, in den Straßen von Chicago⁵ mit verschiedenem Verkehr 1 m über dem Erdboden entnommenen Luftproben wurde ein durchschnittlicher Kohlenoxydgehalt festgestellt von:

0,00125% in Wohn- und Industriestraßen,
0,00250% in Straßen mit allgemeinem Verkehr,
0,00476% in Automobilstraßen,
0,0062% im unteren Zug einer zweistöckigen Autostraße.

CUMMING⁶ fand bei 141 Bestimmungen im Mittel 0,008%, als Höchstwert 0,02% CO. In Pariser Stadtluft fand sich nach FLORENTIN⁷ 0,001—0,0044% CO, nach CAMBIER und MARCY⁸ an Verkehrsregelungsplätzen in Atemhöhe des Menschen 0,004—0,005% CO. HIRSCH⁹ nahm als maximalen CO-Wert für Berlin 0,0035% an. KEESER¹⁰ u. a. fanden in der Straßenluft Berlins bei 101 Analysen 95mal Werte unter 0,015% CO, 6 Werte lagen zwischen 0,016 und 0,023%. MAY¹¹ fand bei Straßenluftuntersuchungen in Dresden als Höchstwert 0,006%, BARTSCH¹² ebendort 0,004% (vgl. auch PILAAR¹³, FROBOESE¹⁴, BLOOMFIELD und ISBELL¹⁵).

Über die Bedeutung solcher Zahlen gibt die Tabelle 9 (s. S. 512) Anhaltspunkte. Sie ist auf Grund von Versuchen an Menschen von SAYERS und YANT¹⁶ aufgestellt und gibt die Beziehungen zwischen Sättigungsgrad des Hämoglobins mit Kohlenoxyd und beobachteten Krankheitserscheinungen wieder, wobei die zu

¹ CL. BENDER: Beobachtungen über Leuchtgasschäden. Med. Welt 1931, 5, 1248.

² R. GRASSBERGER: Leuchtgasschäden. Gas- u. Wasserfach 1931, 74, 939.

³ SCHWAN: 2 Fälle von Verunglückungen durch Kohlenoxydgasvergiftungen. Deutsch. Zeitschr. ges. gerichtl. Med. 1934, 24, 70. ⁴ Vgl. auch M. SCHMIDTMANN: Kraftverkehr und Volksgesundheit. Jena: Gustav Fischer 1934. ⁵ J. I. CONNOLLY, M. J. MARTINEK u. J. J. AEBERLY: Die Kohlenoxyd-gefahr in Großstadtstraßen. Ref. Zentralbl. ges. Hyg. 1929, 19, 578. ⁶ H. S. CUMMING: Gesundheitsgefährdung durch Kohlenoxyd von Kraftwagen. Eng. News-Rec. 1928, 100, 807. ⁷ D. FLORENTIN: Über die Zusammensetzung der Luft in den Straßen von Paris. Ref. C. 1928, 99 I, 1215. ⁸ R. CAMBIER u. F. MARCY: Über die Zusammensetzung der Luft in den Straßen von Paris. Ref. C. 1928, 99 I, 2923.

⁹ J. HIRSCH: Zit. nach F. WIRTH u. O. KÜSTER: Das Kohlenoxyd, seine Gefahren und seine Bestimmung. Zentralbl. Gewerbehyg. 1929, 16, 149.

¹⁰ E. KEESER, V. FROBOESE, R. TURNAU u. a.: Toxikologie und Hygiene des Kraftfahrzeugwesens (Auspuffgase und Benzine). Schriften aus dem Gesamtgebiet der Gewerbehygiene, N. F. Nr. 29. Berlin: Julius Springer 1930.

¹¹ J. MAY: Nachweis kleinster Kohlenoxydmengen in der Luft. Dissert. Dresden 1930.

¹² G. BARTSCH: Untersuchungen über den Gehalt an Kohlenoxyd in der Luft von Straßen usw. Dresdens. Dissert. Dresden 1931.

¹³ W. M. M. PILAAR: Zeitschr. Hygiene, Infekt.-Krankh. 1929, 110, 285.

¹⁴ V. FROBOESE: Beitrag zur Frage der Anreicherung der Straßenluft mit Auspuffgasen. Gesundh.-Ing. 1931, 54, 113.

¹⁵ J. J. BLOOMFIELD u. H. S. ISBELL: Das Problem der Autoabgase in den Straßen großer Städte. Ref. Zentralbl. Gewerbehyg. 1930, 17, 150.

¹⁶ R. R. SAYERS, W. P. YANT u. W. J. JONES: Public Health Reports 38, 2311.

dem jeweiligen prozentualen Sättigungswert gehörigen Kohlenoxydprozentzahlen der Atemluft nach der auf S. 507 gebrachten Formel $x = \frac{100}{0,006518 \cdot \frac{V_o}{V_c} + 1}$

berechnet sind.

Tabelle 9.

Prozentualer Sättigungswert des Hämoglobins mit Kohlenoxyd %	Kohlenoxydgehalt der Atemluft nach der Formel ($O_2 = 21\%$) berechnet %	Krankheitserscheinungen
0—10	0,0 — 0,015	Keine Symptome Leichte Kopfschmerzen, Erweiterung der Hautgefäße
10—20	0,015 — 0,034	
20—30	0,034 — 0,059	Kopfschmerzen, Pulsieren der Schläfenadern
30—40	0,059 — 0,091	Die gleichen Symptome, Beschleunigung von Atmung und Puls
40—50	0,091 — 0,137	

In Chicago¹ wurde bei Verkehrsschutzleuten nach 8stündigem Dienst eine 20—30%ige Sättigung des Blutes mit CO, in den belebtesten Straßen Philadelphias² eine solche bis zu 30% festgestellt; bei Annahme von 25% Sättigung würde rechnerisch die Luft einen Kohlenoxydgehalt von 0,0455% gehabt haben. FISHER und HASSE³ fanden im Blute von Kraftfahrern und Schaffnern von Autobussen vor Antritt des Dienstes 10,17% Kohlenoxydhämoglobin im Mittel gegenüber 2,72% bei Kontrollpersonen; nach 9stündigem Dienst bei Fahrten mit kürzesten Zwischenpausen die durchschnittlich höchsten Kohlenoxydhämoglobinwerte 14,7—18%. Daß hierbei die geäußerten Beschwerden berechtigt sind, kann nicht bezweifelt werden.

3. Die Gruppe der Reizgase.

Im Gegensatz zu den vorstehend besprochenen Stickgasen, welche dem tierischen Organismus in erster Linie durch Verdrängung des lebensnotwendigen Sauerstoffs aus den Lungen (Kohlensäure) oder durch chemische Umsetzungsvorgänge im Mechanismus des Sauerstoffaustausches im Körper (Kohlenoxyd) gefährlich werden können, schädigen die Reizgase den tierischen und menschlichen Organismus⁴ lediglich durch die Entfaltung chemischer Ätzwirkungen auf die oberflächlichen Gewebe der Luftwege oder sie schädigen die sichtbaren Haut- und Schleimhautpartien des Körpers, wenn sie diese in stärkerer Konzentration treffen, oder — wenn dies nicht der Fall ist — durch eine Reizwirkung auf die Gewebe, die von diesen wiederum mit Entzündungsprozessen und deren oft gesundheitsschädlichen Folgeerscheinungen beantwortet wird. Es wird also hinsichtlich der Stärke der durch Reizgase erfolgenden Körperschädigungen vor allem darauf ankommen, auf welche Organe des Körpers ein solches Gas zuerst trifft, wie groß die Empfindlichkeit des zuerst betroffenen Organes ist, und welche physikalischen Eigenschaften das Gas aufweist. Ist das Gas wasser-

¹ J. I. CONNOLLY u. a.: Die Kohlenoxydgefahr in Großstadtstraßen. Ref. Zentralbl. ges. Hyg. 1929, 19, 578.

² E. WILSON, GATES, OWEN u. DAWSON: Die Gefahr der Kohlenoxydvergiftung auf der Straße. Journ. Amer. Med. Assoc. 1926, 87, 319. Ref. Zentralbl. ges. Hyg. 1927, 14, 230.

³ J. FISHER u. A. HASSE: Die Gefahr der Kohlenoxydvergiftung in Kraftfahrzeugen. Arb.physiol. 1933, 6, 249. Ref. Zentralbl. ges. Hyg. 1933, 30, 25.

⁴ Vgl. auch H. LEHMANN: Die Wirkungen von Reizgasen auf den menschlichen Organismus und ihre Bedeutung für die öffentliche Gesundheitspflege. Kleine Mitt. Landesanst. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1933, 9, 33.

löslich oder setzt es sich mit Wasser um, so werden — abgesehen von den Augenbindehäuten — die stets feuchten Schleimhäute der oberen Luftwege die zuerst geschädigten sein, ohne daß das Gas bis zu den weit empfindlicheren tiefen Atemwegen, d. h. den Lungen, vorzudringen braucht. Ist es umgekehrt wenig oder gar nicht wasserlöslich, werden die letzteren hauptsächlich von seiner Wirkung erfaßt werden, d. h. mit anderen Worten, daß die Gefährlichkeit eines Reizgases für den Menschen im umgekehrten Verhältnis zu dessen Wasserlöslichkeit steht in dem Sinne, daß seine Wirkung um so intensiver ist, je weniger wasserlöslich es ist. Hierüber hinaus gibt es selbstredend noch Faktoren, die von Einfluß bei der Wirkung einzelner Reizgase sind, und Prädispositionsstellen ihres Angriffsvermögens im Körper.

Die Wirkung der Reizgase auf die Schleimhäute der oberen Atemwege ist je nach der Stärke der Gaswirkung abgestuft vom einfachsten entzündlichen Reiz bis zur schweren Verätzung mit Nekrosen- und Narbenbildung. Dringt das Gas aber bis zu den Lungenbläschen (Alveolen) vor, so reagieren deren zarte Schleimhäute auf den Reiz hin ebenfalls mit Entzündungsvorgängen, denen, weil die Alveolarwand durchlässig für Blutflüssigkeit wird, mehr oder weniger starke Ausfüllung der Lungenbläschen mit koagulierter eiweißreicher Flüssigkeit, sog. „inneres Ertrinken“, folgt. Hierdurch wird der Sauerstoff-Kohlensäureaustausch in der Lunge mehr oder weniger stark unterbunden, die Durchblutung der Lungen gehemmt und durch Stauung des Blutes im Lungenkreislauf das rechte Herz belastet, ein Krankheitsbild, das man als Lungenödem bezeichnet. Dieser Vorgang ist deshalb gefährlich, weil er erst mehrere Stunden nach der Wirkung des Gases, der sog. Latenzzeit, einsetzt, indem nach Schwinden der ersten Reizerscheinungen eine mehrstündige fast beschwerdefreie Zwischenzeit eintritt. Dieser folgen dann rasch bedrohliche Symptome.

Die Wirkung veranschaulicht sich am besten an dem äußerst aggressiven, rasch zur Lungenödembildung führenden Phosgen (Tabelle 10).

Tabelle 10.

Tier Nr.	Getötet nach	Gewicht der Lunge pro kg Tier	Sektionsergebnis
1	1 Stunde	9,1	Lunge kollabiert. Kein Ödem.
2	3 Stunden	11,0	Lunge kollabiert. Vereinzelte Ödemherde in den Alveolen.
3	5 „	23,5	Lunge deutlich vergrößert. Beginnendes Ödem um Arterien und Venen.
4	7 „	33,0	Lunge kollabiert nicht. Reichliches Ödem in den Alveolen.
5	9 „	37,5	Sehr reichliches Ödem in Alveolen. Sehr starkes Ödem um Arterien und Venen.
6	9¼ „	40,0	
7	1 Tag	30,0	
8	2 Tagen	37,0	Reichliches Ödem in Alveolen. Ödem um Arterien und Venen geringer.
9	3 „	25,0	Ödem in Alveolen nimmt ab, in Arterien und Venen geringer.
10	4 „	21,7	Ödem in Alveolen gering. Kein Ödem um Arterien und Venen.
11	6 „	10,0	Lungen kollabiert. Kein Ödem.

(Aus: BETHE, v. BERGMANN, EMBDEN u. ELLINGER: Handbuch der normalen und pathologischen Physiologie, Bd. II. Berlin: Julius Springer 1925.)

Aber auch dann, wenn durch geringe Beimengungen von Reizgasen zur Atemluft ein stürmischer (akuter) Prozeß der geschilderten Art nicht zustande kommt, haben wir mit einer gesundheitlichen Schädigung der Betroffenen zu rechnen. Derartige chronische Wirkungen erklären sich so, daß entweder infolge chronischer Entzündungszustände einzelner Abschnitte des Atemsystems infolge der Einwirkung des Reizgases sekundäre bakterielle Prozesse das Krankheitsbild beherrschen, oder daß durch längere Einwirkung kleinster Mengen solcher Gase katarrhalische Erscheinungen chronisch werden, weil die natürlichen Schutzreflexe des Körpers erlahmen. Die einzelnen Reizgase unterscheiden sich in ihrer Wirkung auf den Organismus von der besprochenen Art und Weise nur wenig; von ihnen kommt in erster Linie der Schwefligen Säure größere hygienische Bedeutung zu.

a) Schwefeldioxyd (Schweflige Säure).

Schwefeldioxyd, SO_2 , das Anhydrid der Schwefligen Säure (H_2SO_3), ist ein farbloses Gas von stechem Geruch und deutlich saurem Geschmack. Mol.-Gewicht 64,07, spezifisches Gewicht 2,264 (Luft = 1); Litergewicht bei 0°C und 760 mm 2,9266 g; Schmelzpunkt bei -73°C , Siedepunkt bei $-10,02^\circ\text{C}$; kritische Temperatur $+157^\circ\text{C}$.

Schwefeldioxyd ist im Wasser leicht löslich und, da schwerer als Luft, zu Boden sinkend. Nach HOFMANN¹ lösen sich in 100 g Wasser unter 760 mm Druck bei 10°C 15,4 g, bei 20°C 10,64 g SO_2 .

Das Schwefeldioxyd in der Luft entstammt vor allem dem Schwefelgehalt der Kohlen (im Mittel etwa 1,7%) und wird daher an Orten, wo viel Kohle

Tabelle 11³.

	Gesamtschwefel %	Verbrennlicher Schwefel %
Deutsche Braunkohlen . .	0,4—6,31	0,10—4,60
Westfäl. Steinkohlen . .	0,4—1,93	0,26—0,40
Schles. Steinkohlen . .	0,3—2,15	0,35—1,37
Sächs. Steinkohlen . .	0,5—3,73	0,01—2,84

verbrannt wird, also in Großstädten und Industriebezirken, in beachtlichen Mengen an die Luft abgegeben. Stein- und Braunkohlen haben jedoch einen wechselnden Gehalt an Schwefelverbindungen, die teils in organischer Bindung, teils als Sulfide, hauptsächlich Eisensulfid,

und als Sulfate (Calcium- und Natriumsulfat) vorliegen. Aber nur ein Teil des vorhandenen Schwefels ist verbrennlich, wie die vorstehende Tabelle 11 zeigt.

Mit den Rauchgasen geht hauptsächlich Schwefeldioxyd, in geringen Mengen Schwefeltrioxyd, in die Luft über; die Menge ist abhängig von dem Schwefelgehalt des Brennstoffes und der Menge der zugeführten Verbrennungsluft. Nach den vorliegenden Untersuchungen finden sich in den Schornsteingasen 0,01—0,1% SO_2 .

Weitere Quellen der SO_2 -Beimengung zur Luft² sind die beim Abrösten von Schwefelkies (Eisenkies, Pyrit; FeS_2) zwecks Schwefelsäureherstellung entstehenden SO_2 -haltigen Gase, soweit sie infolge veralteter Anlagen oder Unregelmäßigkeiten im Betrieb entweichen, ferner die beim Rösten anderer Schwefelmetalle, wie Bleiglanz (PbS), Kupferkies ($\text{Cu}_2\text{S} + \text{Fe}_2\text{S}_3$), Zinkblende

¹ K. A. HOFMANN: Lehrbuch der anorganischen Chemie. 7. Aufl. Braunschweig: Fr. Vieweg u. Sohn 1931.

² Vgl. auch W. LIESEBANG: Über einige gesundheitlich wichtige gas- und dampfförmige Verunreinigungen der atmosphärischen Luft. III. Schwefeldioxyd. Kleine Mitt. Landesanst. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1933, 9, 286.

³ F. MUHLERT: Der Kohlen Schwefel. Halle a. S.: Wilhelm Knapp 1930.

(ZnS), entstehenden Abgase, aus denen oft das mitentstehende Schwefeldioxyd nicht zurückgehalten und weiter auf Schwefelsäure verarbeitet wird. Beim Aufschluß des Rohphosphates mit Schwefelsäure können auch wechselnde Mengen von Schwefeldioxyd entstehen, sofern sie nicht durch Berieselungsanlagen ausgewaschen werden. Schwefeldioxyd kann weiterhin bei der Sulfitzellstoffgewinnung, bei der Ultramarinfabrikation (Brennen von Ton, Soda und Schwefel), sowie bei der Glasfabrikation, wenn statt der Soda das billigere Sulfat verwendet wird, entstehen und in die Luft entweichen. Schließlich sei noch erwähnt, daß die Schwelgase von in Brand geratenen Halden von Kohlenbergwerken und Hüttenbetrieben Schwefeldioxyd enthalten können. In geschlossenen Räumen schließlich wird das Gas als Desinfektions- und Schädlingsbekämpfungsmittel verwendet.

Akute tödliche Vergiftungen durch Schwefeldioxyd bzw. Schweflige Säure sind beim Menschen selten, weil der schon in geringsten Konzentrationen (0,008 bis 0,013 mg/l) bemerkbare, charakteristische Geruch und die starke Reizwirkung auf die oberen Atemwege zur Flucht zwingt. Über die vom Menschen ertragbaren Mengen von Schwefeldioxydbeimengungen zur Atemluft gibt die nachstehende Tabelle 12 einen Anhaltspunkt.

Tabelle 12. Die Wirkung von Schwefeldioxydbeimengungen zur Atemluft auf den menschlichen Körper.

Nach	mg/l	Wirkung auf den Menschen
K. B. LEHMANN ¹	0,02—0,03	Wenig lästig, erst nach 10—15 Minuten leichter Reiz auf die Nase
	0,04	Wesentlich unangenehmer, jedoch nach ½ Stunde keine besonderen Beschwerden
	0,06	Höchste Konzentration für den ungewohnten Menschen, die ohne Schaden noch ½ Stunde ertragen werden kann
	1,4—1,7	In ½—1 Stunde sofort oder später tödlich
LEWIN ²	0,0156—0,052	Subjektive Reizbeschwerden
	0,078	Husten, Niesen, Augenbrennen, Kopfschmerzen
	1,30	Sichtbare Verätzungen an Schleimhäuten und Erstickung
HENDERSON-HAGGARD ³	0,008—0,013	Geruch eben noch wahrnehmbar
	0,05	Unmittelbarer Augenreiz
	0,02—0,03	Unmittelbarer Rachenreiz
	0,05	Hustenreiz
	0,026	Bei längerer Einwirkung noch erträglich
	0,13—0,26	Höchstens ½—1 Stunde erträglich
	1,0—1,3	Auch bei kurzer Einwirkung gefährlich

Man kann nach den bisher vorliegenden Erfahrungen als richtig annehmen, daß der Grenzwert für Menschen bei Beimengungen des Schwefeldioxyds von 0,01 mg/l zur Atemluft liegt; Werte, die über dieser Zahl liegen, machen in der Regel bereits subjektive Reizbeschwerden. Allerdings tritt Gewöhnung an das Gas ein.

¹ K. B. LEHMANN: Experimentelle Studien über den Einfluß hygienisch und technisch wichtiger Gase und Dämpfe auf den Organismus. VI. Schweflige Säure. Arch. Hygiene 1893, 18, 180.

² L. LEWIN: Gifte und Vergiftungen. 4. Aufl. Berlin: G. Stilke 1929.

³ Y. HENDERSON u. H. W. HAGGARD: Noxious Gases. New York: The Chemical Catalog Company 1927.

Welche Beimengungen von Schwefeldioxyd zur freien Atmosphäre sind nun beobachtet worden? Man müßte, wenn man berücksichtigt, daß 1 t Steinkohle bei der Verbrennung etwa 30 kg SO₂ liefert, meinen, daß diese Beimengungen an manchen Orten erheblich sein müßten. Dem ist jedoch wegen der raschen Verteilung des entstandenen Schwefeldioxyds in der freien Luft und durch die Umsetzung desselben mit dem Luftsauerstoff und der Luftfeuchtigkeit zu Schwefelsäure, die niedergeschlagen wird, nicht so; es ist also mit einem erheblichen Dauergehalt der Atemluft des Menschen an SO₂ bzw. H₂SO₃ nicht zu rechnen. Die Tabellen 13 und 14 bringen dementsprechende Zusammenstellungen, soweit chemische Luftuntersuchungen hierfür vorliegen.

Tabelle 13. Gehalt der Atemluft an Schwefeldioxyd in einigen Großstädten.

Nach	Ort	mgSO ₂ /cbm	mg SO ₂ /l
Zit. nach WERNICKE ¹	Hamburg	0,02—0,06	0,00002—0,00006
	London	1,52	0,00152
	„ bei trüb. Wetter	bis zu 11,28	bis zu 0,01128
	Manchester	0,40—2,72	0,00040—0,00272
	„ bei Nebel	bis zu 5,92	0,00592
RUBNER ²	Berlin	1,0—1,5	0,001—0,0015
STOKLASA ³	Prag Stadtgebiet	4,1—13,1	
	„ Industrieviertel	5,9—58,5	
	„ Nähe Hüttenwerk	19,8—58,5	
	„ „ Ultramarin-Fabriken	17,6—29,3	
LIESEGANG ⁴	Berlin-Dahlem. Winter	0,01— 0,17	
	Hüttenwerk, 50—500 m unter dem Winde	0,32—24,86	
SĘCZYK ⁵	Zinkindustrie Kr. Kattowitz in den Fabrikhallen	8,6—30,0	
	Zinkindustrie außerhalb, in der Hauptwindrichtung	bis zu 50,0	

Tabelle 14. Einfluß der Sommer- und Winterfeuerung auf den Gehalt der Luft an Schwefliger Säure⁴.

Ort	mg SO ₂ /cbm		mg SO ₂ /cbm		Umgerechnet in mg SO ₂ /l	
	Sommer	Winter	Sommer	Winter	Sommer	Winter
Hamburg	0,09	0,22	0,072	0,18	0,000072	0,00018
Königsberg . . .	0,04	0,27	0,03	0,22	0,00003	0,00022
Manchester . . .	1,53	2,43	1,22	1,94	0,00122	0,00194

Danach wird also die Grenze irgendwelcher subjektiv bemerkbarer Einflüsse des Gehalts der freien Atmosphäre an Schwefeldioxyd selbst unter ungünstigsten Ortsverhältnissen (London, Manchester) nicht erreicht. Man muß jedoch berücksichtigen, daß die chemischen Methoden zur Untersuchung der Luft auf Schwefeldioxyd (vgl. Abschnitt D S. 577) noch recht unsicher sind, und in der

¹ E. WERNICKE: Lufthygienisches. Kleine Mitt. Landesanst. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1927, Beih. 5, 257. ² Zit. nach Fußnote 1.

³ J. STOKLASA: Die Beschädigung der Vegetation durch Rauchgase und Fabrikexhalationen. Berlin u. Wien: Urban & Schwarzenberg 1923.

⁴ W. LIESEGANG: Chemische Fragen der Lufthygiene. Kleine Mitt. Landesanst. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1927, Beih. 5, 329.

⁵ K. SĘCZYK: Verunreinigung der Luft durch Schweflige Säure im Gebiete der Zinkindustrie der Wojewodschaft Schlesien (Kr. Kattowitz) (poln.). Ref. Zentralbl. ges. Hyg. 1933, 28, 685.

Regel Spitzenwerte von Gasabgaben — z. B. bei irgendwelchen Betriebsstörungen oder betrieblichen Nachlässigkeiten — entsprechender industrieller Anlagen nicht erfaßt werden. Solche, oft nur kurze Zeit anhaltende „Schwaden“ dieses Gases müssen auf die von ihnen betroffene Bevölkerung gesundheitlich nachteilig wirken, auch wenn ein objektiver Beweis hierfür am Menschen selbst nicht erbracht werden kann. KISSKALT¹ wies nach, daß durch Einatmung kleinster Mengen von SO₂ in Werten von 0,006—0,04‰ = 0,016—0,10 mg/l künstlich bei Tieren erzeugte Tuberkulose verschlimmert wurde. Nach RONZANI² traten bei längerer Einatmung von 0,05‰ = 0,13 mg/l SO₂ überschreitenden Werten bei Kaninchen Störungen in der Ernährung und in der Blutzusammensetzung auf; das letztere beobachteten ROSTOSKI und CRECELIUS³ auch bei Arbeitern in Sulfitcellulosefabriken (Vermehrung der roten Blutkörperchen).

Über die Wirkung der Schwefligen Säure in der freien Luft auf Pflanzen vgl. insbesondere TREGS⁴ „Rauchschäden“, wo sich auch zahlreiche Literaturangaben finden, und HAMPEL⁵.

b) Chlorwasserstoff (Salzsäure) und Chlor.

Chlorwasserstoff (HCl), ein farbloses Gas mit dem Mol.-Gewicht 36,47, dem Litergewicht 1,6392 g und dem spezifischen Gewicht 1,268 (Luft = 1), bildet bei Berührung mit feuchter Luft weiße Nebel infolge Verdichtung von atmosphärischem Wasserdampf und Bildung von Salzsäure in Gestalt kleinster nebelartiger Tröpfchen⁶. Es ist in Wasser leicht löslich (525 cbm in 1 cbm Wasser von 0° C und 760 mm).

Der Chlorwasserstoff — in der freien Luft meist nicht als wasserfreies Gas, sondern als mit der Luftfeuchtigkeit gebildeter Salzsäurenebel vorkommend — spielt gleich wie die übrigen, noch zu behandelnden Reizgase⁷ in der Luft-hygiene nur unter besonderen Umständen, d. h. in Industriegebieten und in der Nähe von Betrieben, die dieses Gas an die Außenluft abgeben, eine Rolle. Salzsäure enthaltende Abgase entstehen unter anderem bei der Sodafabrikation (Leblanc-Prozeß), bei der Darstellung von Chlorcalcium in Kalifabriken, in Superphosphatfabriken, in Steinguttöpfereien und Emaillieranstalten, bei der Zersetzung von Kochsalz mit Schwefelsäure zur Herstellung von Natriumsulfat und Salzsäure, in der Kautschuk- und Kunstwollindustrie sowie beim Beizen von Eisen. Salzsäure stellt ebenfalls einen starken Reizstoff für die oberen und tiefen Atemwege und sichtbaren Schleimhäute des Menschen dar. In der Regel werden in der freien Luft niemals so hohe Konzentrationen vorkommen, daß mit akuten Vergiftungen des Menschen zu rechnen ist. Hingegen sind chronische Beeinflussungen, insbesondere wenn es sich um schubweise Beimengung des Gases zur Atemluft von Anwohnern solcher Betriebe handelt, nicht auszuschließen.

¹ K. KISSKALT: Über den Einfluß der Inhalation Schwefliger Säure auf die Entwicklung der Lungentuberkulose. Zeitschr. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 1904, 48, 269.

² E. RONZANI: Über den Einfluß der Einatmungen reizender Gase der Industrien auf die Verteidigungskräfte des Organismus gegenüber den infektiösen Krankheiten. Arch. Hygiene 1908, 67, 287.

³ ROSTOSKI u. CRECELIUS: Zur Kenntnis der Sulfitgasvergiftung. Deutsch. Arch. klin. Med. 1930, 168, 107.

⁴ E. TREGS: Rauchschäden. In SORAUERS Handbuch der Pflanzenkrankheiten, Bd. I, S. 243. Berlin: Paul Parey 1934.

⁵ J. HAMPEL: Ein Beitrag zur Rauchschadenfrage. München: Verlag der Schillerakademie 1933.

⁶ F. FLURY u. F. ZERNIK: Schädliche Gase. Berlin: Julius Springer 1931.

⁷ H. LEHMANN: Die Wirkung von Reizgasen auf den menschlichen Organismus und ihre Bedeutung für die öffentliche Gesundheitspflege. II. Salpetersäure, Salzsäure, Chlor usw. Kleine Mitt. Landesanst. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1933, 9, 276.

Über die Schädlichkeitsgrenze der Salzsäuredämpfe für den Menschen gibt die Tabelle 15, nach den wenigen bisher vorliegenden Untersuchungen aufgestellt, Anhaltspunkte.

Tabelle 15. Giftigkeit von Chlorwasserstoff für den Menschen.

	mg/l	Teile in 1 Million (ccm/cbm) etwa
a) Nach K. B. LEHMANN-HESS ¹ :		
In 1/2—1 Stunde sofort oder später tödlich	1,84—2,6	1250—1750
In 1/2—1 Stunde lebensgefährlich	1,5 —2,0	1000—1350
1/2—1 Stunde ohne sofortige oder spätere Folgen ertragen	0,06—0,13	40—90
Bei mehrstündiger Einwirkung bereits wirksam	0,01	6,5
6 Stunden ohne wesentliche Symptome ertragen	0,013	9
b) Nach HENDERSON-HAGGARD ² :		
Bei längerer Einwirkung erträglich höchstens	0,015	10
Bei kurzdauernder Einwirkung (1/2—1 Stunde) erträglich höchstens	0,075	50
Auch bei kurzdauernder Einwirkung gefährlich	1,5—3,0	1000—2000

Chlor (Cl₂) — Mol.-Gewicht 70,92, Litergewicht 3,214 g, spezifisches Gewicht 2,488 (Luft = 1) — ist ein grünlichgelbes Gas von stechendem Geruch; Löslichkeit in Wasser 4,61 cbm in 1 cbm Wasser von 0° C und 760 mm. Größere Mengen verflüssigten Chlors bilden beim Verdunsten mit dem Wasserdampf der Luft weiße Nebel. Chlorgas, das mit dem Wasser der Schleimhäute unter anderem auch Salzsäure bildet, wirkt wesentlich stärker als Salzsäure allein. (Die neben HCl entstehende unterchlorige Säure ist als starkes Oxydationsmittel bekannt!) Chlor findet sich spurenweise in der freien Luft in nächster Nähe von Chlorkalkfabriken, Chlorbleichen usw., beeinflusst den menschlichen

Tabelle 16. Giftigkeit von Chlor für den Menschen.

	mg/l	Teile in 1 Million (ccm/cbm) etwa
a) Nach K. B. LEHMANN-HESS ³ :		
Sofort tödlich	2,5	900
In 1/2—1 Stunde sofort oder später tödlich	0,1 —0,15	35—50
In 1/2—1 Stunde lebensgefährlich	0,04—0,06	14—21
1/2—1 Stunde erträglich ohne sofortige oder spätere Folgen	0,01	3,5
Bei mehrstündiger Einwirkung bereits wirksam	0,001	0,35
6 Stunden ohne wesentliche Symptome ertragen	0,003—0,006	1—2
b) Nach HENDERSON-HAGGARD ⁴ :		
Geruch wahrnehmbar schon bei	0,01	3,5
Unmittelbarer Rachenreiz schon bei	0,04	14,0
Hustenreiz schon bei	0,08	28,0
Bei längerer Wirkung erträglich höchstens	0,003	1,0
Bei kurz dauernder Einwirkung (1/2—1 Stunde) erträglich höchstens	0,012	4,0
Auch bei kurz dauernder Einwirkung gefährlich	0,12—0,18	40—60
Bei kurz dauernder Einwirkung rasch tödlich	2,8	1000

¹ K. B. LEHMANN u. HESS: Zit. nach Fußnote 7, S. 517.

² Y. HENDERSON u. H. W. HAGGARD: Noxious Gases. New York: The Chemical Catalog Company 1927. — Vgl. auch F. FLURY u. F. ZERNIK: Schädliche Gase. Berlin: Julius Springer 1931.

³ Zit. nach F. FLURY u. F. ZERNIK: Schädliche Gase. Berlin: Julius Springer 1931.

⁴ Y. HENDERSON u. H. W. HAGGARD: Noxious Gases. New York: The Chemical Catalog Company 1927.

Körper jedoch wesentlich stärker, weil dieser bei Vorhandensein kleinerer Chlormengen 95—100% derselben resorbiert (K. B. LEHMANN¹). Außer den früher erwähnten Reizerscheinungen am menschlichen Atemapparat — geruchlich ist es nach LESCHKE² schon bei Verdünnungen von 1 : 1 Million wahrnehmbar — verursacht Chlorgas neben dem charakteristischen „Chlorhusten“ Magenstörungen und Abmagerung, Blässe, Schwindel, Schlaflosigkeit usw. Arbeiter in gewerblichen Betrieben, die in Chloratmosphären mit 0,015 mg/l = 5 Teile zu 1 Million tätig sind, wiesen chronische Krankheitszustände der genannten Art auf. Bei geringen Konzentrationen des Gases kann eine gewisse Gewöhnung an dasselbe eintreten. Die Schädlichkeitsgrenze des Chlorgases in der freien Luft für chronische Wirkung wird deshalb tiefer, etwa bei 0,003 mg/l anzunehmen sein, wie dies auch aus Tabelle 16 (s. S. 518) hervorgeht.

c) Salpetersäure.

Salpetersäure (HNO_3), eine wasserhelle Flüssigkeit vom Mol.-Gewicht 63,016 und spezifischen Gewicht 1,530, Litergewicht des Dampfes 2,62 g, zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur unter Abspaltung von Sauerstoff und Freiwerden nitroser Gase.

Salpetersäure ist in der freien Luft in kleinsten Mengen fast stets vorhanden; sie entsteht neben Salpetriger Säure (HNO_2) unter dem Einfluß elektrischer Entladungen aus dem Stickstoff, Sauerstoff und Wasserdampf der Luft und wird, fast ausschließlich an Ammonium gebunden, als in den Niederschlägen enthaltenes Nitrat neben Nitrit aufgefunden. RUBNER³ fand in den atmosphärischen Niederschlägen 0,4—16 mg/l, in der Rauchluft der Städte 1,3—3,0 mg/cbm HNO_2 und HNO_3 . Die Schädlichkeitsgrenze der Salpetersäure in der freien Luft wurde von K. B. LEHMANN und DIEM⁴ an Katzen folgendermaßen festgelegt:

Tabelle 17. Wirkung von Salpetersäuredampf auf Katzen.

mg/l	Teile Dampf in 1 Million (ccm/cbm)	Dauer der Wirkung	Wirkung
0,05—0,1	20—40	mehrmals 1 Stunde	} Ohne ernsthaften Nachteil ertragen
0,2	80	2½ Stunden	
0,2	80	nach 5 Stunden	Tödliche Erkrankung
0,3	120	2—3 Stunden	Ernsthafte Schädigung
0,5—0,7	200—280	—	Rasch lebensgefährlich

Die gleichen Autoren fanden in Selbstversuchen, daß die Einatmung von 0,03 mg/l Salpetersäure, entsprechend 12 Teilen : 1 Million, 1 Stunde lang bei Vorhandensein von leichten Reizsymptomen vertragen wurde; bei kurzdauernder Einatmung von Luft, die 0,22 mg/l Salpetersäure enthielt, traten indes bereits sehr heftige Reizsymptome mit nachwirkendem Katarrh auf. In die freie Luft kann sie bei ihrer technischen Herstellung nur durch Undichtigkeiten oder Überdruck der sonst unter Unterdruck gehaltenen Anlagen gelangen.

¹ K. B. LEHMANN: Studien über die Absorption von giftigen Gasen und Dämpfen durch den Menschen. Arch. Hygiene 1893, 17, 324.

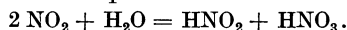
² E. LESCHKE: Fortschritte in der Erkenntnis und Behandlung der wichtigsten Vergiftungen. Münch. med. Wochenschr. 1932, 79, 221.

³ M. RUBNER: Über trübe Wintertage nebst Untersuchungen zur sog. Rauchplage der Großstädte. II. Teil. Arch. Hygiene 1906, 59, 91.

⁴ K. B. LEHMANN u. L. DIEM: Experimentelle Studien über die Wirksamkeit technisch und hygienisch wichtiger Gase und Dämpfe auf den Menschen. Die Salpetersäure. Arch. Hygiene 1913, 77, 311. Vgl. auch Fußnoten 3 und 4, S. 518.

d) Nitrose Gase.

Nitrose Gase sind ein Gemisch niederer Oxydationsstufen des Stickstoffs, im engeren Sinne Stickoxyd (NO), Stickstoffdioxid (NO₂), Stickstofftetroxyd (N₂O₄) und Salpetrige Säure (HNO₂). Die rotbraunen Dämpfe sind schwerer als Luft und senken sich daher zu Boden. Das farblose Stickoxyd verwandelt sich bei Berührung mit dem Sauerstoff der Luft sofort in das braune Stickstoffdioxid ($2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$) bzw. Stickstofftetroxyd, und bei Berührung mit dem Wasser der Schleimhäute des Organismus bildet sich aus Stickstoffdioxid Salpetrige Säure und Salpetersäure:



Die Wirkung von eingeatmeten nitrosen Gasen auf den menschlichen Körper geschieht demnach von der Lunge aus „wie eine äquimolekulare Mischung von Salpetersäure und Salpetriger Säure, zu denen sie durch Sauerstoff und Wassereinwirkungen auf ihre verschiedenen Komponenten werden“ (K. B. LEHMANN und HASEGAWA¹). Charakteristisch in ihrer Wirkung auf den Organismus ist die 6 bis 10stündige Latenzzeit und das folgende Lungenödem (vgl. S. 513). Die Schädlichkeitsgrenze für nitrose Gase ist also hinsichtlich ihrer Reizwirkung durch Umrechnung auf Salpetersäure zu bestimmen, wie dies in der Tabelle 18 geschehen ist.

Tabelle 18. Wirkung von nitrosen Gasen auf den Menschen.

	mg/l		Teile Stickoxyd in 1 Million Teilen Luft (ccm/cbm)
	berechnet als NO ₂ etwa	berechnet als HNO ₃ etwa	
a) Nach HENDERSON-HAGGARD ² .			
Rachenreiz schon bei	0,12	0,16	62
Hustenreiz schon bei	0,2	0,25	101
Längere Einwirkung erträglich höchstens . . .	0,07	0,1	39
Auch bei kurz dauernder Einwirkung gefährlich	0,22—0,3	0,3—0,4	117—154
Bei kurz dauernder Einwirkung rasch tödlich .	0,45—0,5	0,6—0,7	240—275
b) Nach K. B. LEHMANN-HESS ³ .			
In ½—1 Stunde sofort oder später tödlich . .	0,6—1,0	0,8—1,4	320—530
½—1 Stunde ertragen	0,2—0,4	0,27—0,54	105—210
6 Stunden ohne wesentliche Symptome ertragen	0,2	0,27	105

Der Gehalt der freien Luft an nitrosen Gasen wird im allgemeinen nicht so hoch sein, daß die Schädlichkeitsgrenze, die bei längerer Einwirkungszeit bei etwa 0,07 mg/l NO₂ liegt, erreicht wird. Dies wird lediglich in der Nachbarschaft industrieller Betriebe, die infolge ihres Fabrikationsprozesses größere Mengen dieser Gase an die Außenluft abgeben, der Fall sein. Hier kommen alle Arbeitsvorgänge zur Gewinnung von Salpetersäure oder solche, bei denen Salpetersäure, Nitrite oder Nitrate Anwendung finden, in Betracht.

e) Ammoniak.

Ammoniak (NH₃) — Mol.-Gewicht 17,03, Litergewicht 0,7708 g, spezifisches Gewicht 0,5962 (Luft = 1) — ist ein farbloses Gas von stechendem Geruch und deutlich alkalischem Geschmack. Es ist in Wasser leicht löslich — 1305 cbm in 1 cbm Wasser von 0° C und 760 mm — und wird umgekehrt aus wäßriger Lösung leicht wieder an die Luft abgegeben. Die Wirkung des Gases entspricht

¹ K. B. LEHMANN u. HASEGAWA: Studien über die Wirkung technisch und hygienisch wichtiger Gase und Dämpfe auf den Menschen. Die nitrosen Gase. Arch. Hygiene 1913, 77, 323.

² Vgl. Fußnote 4, S. 518. ³ Vgl. Fußnote 3, S. 518.

der der anderen Reizgase; die akut toxische Grenze für den Menschen liegt bei $0,1 \text{ mg/l} = 0,14 \text{‰} = 140 \text{ Teile : 1 Million}$. Werte, die darüber liegen, verursachen bereits Vergiftungssymptome (vgl. Tabelle 19).

Tabelle 19. Wirkung von Ammoniak auf den Menschen.

	mg/l etwa	Teile in 1 Million (ccm/cbm)
a) Nach HENDERSON-HAGGARD ¹ .		
Geruch wahrnehmbar schon bei	0,035	53
Unmittelbarer Augenreiz schon bei	0,5	698
Unmittelbarer Rachenreiz schon bei	0,3	408
Hustenreiz schon bei	1,2	1620
Bei längerer Einwirkung erträglich höchstens .	0,07	100
Bei kurz dauernder Einwirkung ($\frac{1}{2}$ —1 Stunde) erträglich höchstens	0,2—0,35	300—500
Auch bei kurz dauernder Einwirkung gefährlich	1,75—3,15	2500—4500
Bei kurz dauernder Einwirkung rasch tödlich .	3,5—7,0	5000—10 000
b) Nach K. B. LEHMANN-HESS ² .		
In $\frac{1}{2}$ —1 Stunde sofort oder später tödlich . .	1,5—2,7	2150—3900
In $\frac{1}{2}$ —1 Stunde lebensgefährlich	2,5—4,5	3600—6500
$\frac{1}{2}$ —1 Stunde ertragen ohne sofortige oder spä- tere Folgen	0,18	260
Bei mehrstündiger Einwirkung bereits wirksam	0,1	140
6 Stunden ohne wesentliche Symptome ertragen	0,06	85

Ammoniak kann in die Raumluft gelangen in der Kälteindustrie (Kühlhäuser, Kunsteisfabriken), in Kokereien, Braunkohlenschwelereien usw., kann insbesondere aber auch in Kanälen zu Vergiftungen von Menschen führen. Abgesehen von dem Vorkommen des Ammoniaks in der freien Luft aus den Zersetzungs- und Fäulnisvorgängen an der Erdoberfläche — seine Menge wird in 100 cbm Luft von LEVY zu 1,4—4,1 mg, von v. FODOR zu 2,5—5,6 mg angegeben — liegen verlässliche Untersuchungen hierüber nicht vor. Es wird in der Regel hier auch nicht in Mengen, die zu Schädigungen von Menschen Anlaß geben, vorhanden sein. In der Nähe von zeit- und stoßweise Ammoniak in die Luft leitenden Betrieben allerdings wird man selbst geringe Beimengungen des Gases zur Atemluft für die Anwohner nicht als hygienisch unbedenklich ansehen dürfen.

f) Schwefelsäure und Fluorwasserstoff.

Schwefelsäure (H_2SO_4) — Mol.-Gewicht 98,07 — eine wasserhelle, geruchlose, ölige Flüssigkeit, wirkt in der Luft in Form des mit dem Wasserdampf der Luft gebildeten Schwefeltrioxydnebel. Solche Schwefelsäurenebel können sich in Schwefelsäurefabriken, Akkumulatorenfabriken³ und beim Beizen von Metallen mit Schwefelsäure bilden und auch in die Außenluft entweichen. Sie wirken naturgemäß stark reizend und — bei genügender Konzentration — ätzend auf die Schleimhäute der oberen Atemwege. Nach DORSCH⁴ verursachen:

0,5 mg H_2SO_4 /cbm = etwa	0,125 Teile Dampf : 1 Million: kaum merkbare Belästigung
0,5—2 mg H_2SO_4 /cbm = etwa	0,125—0,5 Teile Dampf : 1 Million: geringe Belästigung
3 —4 mg H_2SO_4 /cbm = etwa	0,75 —1,0 Teile Dampf : 1 Million: deutliche Belästigung
6 —8 mg H_2SO_4 /cbm = etwa	1,5 —2 Teile Dampf : 1 Million: starke Belästigung.

¹ Vgl. Fußnote 4, S. 518. ² Vgl. Fußnote 3, S. 518.

³ Vgl. K. БЕК: Über die Bestimmung und den Gehalt von Schwefelsäure in der Luft von Akkumulatorenräumen. Arb. kaiserl. Gesundh.-Amt 1909, 30, 77. — Vgl. F. KIRSTEIN: Die Beschaffenheit der Luft in den Laderäumen von Akkumulatorenbatterien und ihre hygienische Beurteilung. Viertelj.schr. öffentl. Gesundheitspflege 1902, 34, 309.

⁴ DORSCH: Inaug.-Diss. Würzburg 1913.

Fluorwasserstoff (H_2F_2) — Mol.-Gewicht 40,0, Litergewicht 0,893 g, spezifisches Gewicht 0,713 (Luft = 1), im Wasser leicht löslich — bildet mit Feuchtigkeit Nebel und wirkt dann als Reizgas auf die oberen Atemwege weit stärker als Chlorwasserstoff. Er kann beim Glasätzen, in Bleikrystalschleifereien, in der Superphosphatindustrie, in der Eisengießerei, in der Tonindustrie u. dgl. entstehen und auch in die freie Luft gelangen. Die Schädlichkeitsgrenze für Tiere liegt nach RONZANI¹ etwa bei 0,0025 mg/l = 3 Teile : 1 Million, da diese Beimengungen zur Atemluft bis zu 30 Tagen bei täglich 6stündiger Einatmung ohne ersichtliche Folgen ertragen werden. Schädigungen von Menschen durch Fluorwasserstoff in der freien Luft sind, weil die Mengen des Gases in ihr zu gering sind, bisher nicht beobachtet worden. Allerdings hält es FLURY² bei der bekannten Nebelkatastrophe vom Jahre 1930 im Maastal bei Lüttich für wahrscheinlich, daß neben den von den dortigen Fabriken an die Außenluft abgegebenen Schwefelverbindungen auch fluorhaltige Gase das Unglück verschuldet haben und insbesondere die Ursache der Todesfälle gewesen sind. Jedoch können fluorhaltige Abgase von Fabriken, insbesondere von Aluminiumfabriken, in Pflanzen übergehen und bei Verwendung als Viehfutter zu chronischen Erkrankungen der Tiere, die bis zur Kachexie und zum Tod führen, Anlaß geben (CHRISTIANI und GAUTIER³).

4. Schwefelwasserstoff.

Schwefelwasserstoff (H_2S) ist ein farbloses Gas — Mol.-Gewicht 34,09, Litergewicht 1,5392 g, spezifisches Gewicht 1,191 (Luft = 1) —, das in Wasser leicht löslich ist (4,62 cbm in 1 cbm Wasser von 0° C und 760 mm) und charakteristischen Geruch aufweist. Hohe Konzentrationen sind allerdings infolge Übertäubung der Geruchsnerven geruchlos. Das Gas gelangt in die Luft durch Naturvorgänge (vulkanische Eruptionen, Schwefelquellen⁴, Grubengase, Fäulnisvorgänge in Kanälen) und fällt in einer Reihe von industriellen Betrieben als oftmals schwer zu beseitigendes Nebenprodukt an, so z. B. in den Kunstseidefabriken, Spinnereien, Rübenzuckerfabriken, Gerbereien, Flachsrösten, bei der Herstellung von Ultramarin, in der Leuchtgas-, Generator- und Schwelgasfabrikation, in der Teerindustrie, beim Verarbeiten von Stroh und Holz auf Zellstoff usw. Weil es schwerer als Luft ist, sammelt es sich in tiefliegenden Schächten, Gruben, Brunnen und Kanälen an und kann dort zu Unglücksfällen Veranlassung geben⁵. Über die Reizwirkung von Kanalgasen auf die Körperzellen vgl. auch WEICHARDT⁶.

¹ E. RONZANI: Über den Einfluß der Einatmungen von reizenden Gasen der Industrien auf die Schutzkräfte des Organismus gegenüber infektiösen Krankheiten. Arch. Hygiene 1909, 70, 217.

² F. FLURY: Die Todesursache bei der Nebelkatastrophe im Maastal. Arch. Gewerbe-path. 1936, 7, 117.

³ H. CHRISTIANI u. R. GAUTIER: Chronische Fluorvergiftungen durch Futtermittel. Ref. Zentralbl. ges. Hyg. 1925, 10, 722.

⁴ Vgl. R. GRASSBERGER u. A. LUSZCZAK: Die Verhütung von Unfällen im Betriebe von Schwefelbädern. Abhandlungen aus dem Gesamtgebiet der Hygiene, H. 11. Berlin u. Wien: Urban & Schwarzenberg 1932.

⁵ Vgl. E. PFEIFFER: Schwefelwasserstoff (seine Gefahren für Sielarbeiter). Viertelj.schr. öffentl. Gesundheitspflege 1904, 36, 306. — BETHKE: Unglücksfälle in Entwässerungskanälen. Reichsarb.blatt 1932, 12, III 170. — H. BEGER: Drei Todesfälle durch Schwefelwasserstoff beim Aussäuern eines Tiefbrunnens. Kleine Mitt. Landesanst. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1933, 9, 312. — Unfall im Kanalschacht durch Schwefelwasserstoff. Kleine Mitt. Landesanst. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1935, 11, 60. — H. KLAUER: Tödliche Unfälle in Kläranlagen und Kloakengruben. Münch. med. Wochenschr. 1936, 83, 1590.

⁶ W. WEICHARDT: Über Luftuntersuchungen. Mit besonderer Berücksichtigung der auf den Warmblüterorganismus wirkenden Reizstoffe. Deutsch. med. Wochenschr. 1932, 58, 1528.

Seiner Wirkung nach gehört der Schwefelwasserstoff noch zu den schwachen Reizgasen; er greift die oberen Atemwege, insbesondere aber die Hornhaut der Augen an, wie bei Arbeitern in der Viscosekunstseideindustrie, in Braunkohlenschwelereien, aber auch bei Kanalarbeitern und in Schwefelbädern beobachtet worden ist. Daneben aber stellt er in akuten Vergiftungsfällen ein schweres Nervengift dar, das vielleicht auch auf das eisenhaltige Oxydationsferment der Zellen wirkt. Jedenfalls erfolgt der Tod bei akuter Vergiftung mit Schwefelwasserstoff durch Atemstillstand; Spätod mehrere Tage nach der Einatmung ist meistens bedingt durch die Reizwirkung des Gases auf die Lungen. Über den Mechanismus der Giftwirkung vgl. auch RODENACKER¹.

Die Verträglichkeitsgrenze gegen Schwefelwasserstoff liegt für den Menschen etwa bei $0,2 \text{ mg/l} = 0,15\text{‰} = 150 \text{ Teile} : 1 \text{ Million}$, wie Tabelle 20 dartut:

Tabelle 20. Wirkung von Schwefelwasserstoff auf den Menschen.

	etwa mg/l	Teile in 1 Million (ccm/cbm)
Nach LEHMANN-HESS ² :		
6 Stunden ohne wesentliche Symptome ertragen	0,12—0,18	85— 130
Bei mehrstündiger Einwirkung bereits wirksam	0,1 —0,15	70— 110
$\frac{1}{2}$ —1 Stunde ertragen ohne sofortige oder spätere Folgen	0,24—0,36	170— 260
In $\frac{1}{2}$ —1 Stunde lebensgefährlich	0,5 —0,7	360— 500
In $\frac{1}{2}$ —1 Stunde sofort oder später tödlich	0,6 —0,84	420— 600
Sofort tödlich	1,2 —2,8	850—2000
Nach HENDERSON-HAGGARD ³ :		
Leichte Erscheinungen nach einigen Stunden	0,14—0,21	100— 150
1 Stunde lang ohne ernstliche Störungen erträglich	0,28—0,42	200— 300
In $\frac{1}{2}$ —1 Stunde gefährlich	0,7 —1,0	500— 700
Rasch tödlich	1,4 —4,2	1000—3000

Geruchlich ist der Schwefelwasserstoff schon in geringsten Konzentrationen, etwa von $0,001—0,002\text{‰} = 0,0014—0,0028 \text{ mg/l} = 1—2 \text{ Teile} : 1 \text{ Million (ccm/cbm)}$ an bemerkbar und wird bei $0,003—0,005\text{‰}$ schon sehr lästig. Bei höheren Konzentrationen — $0,2—0,3\text{‰}$ — ist merkwürdigerweise der Geruch nicht so stark und unangenehm wie bei schwächeren Konzentrationen⁴; bei noch höheren Konzentrationen tritt fast augenblicklich eine Abstumpfung der Geruchsnerven ein, so daß das Gas nicht mehr als solches erkannt und die Gefahr hierdurch vergrößert wird. An der Möglichkeit chronischer Vergiftungen durch Schwefelwasserstoff ist wohl kaum zu zweifeln⁵.

Immerhin wird Schwefelwasserstoff in der freien Luft, selbst in der nächsten Umgebung von dieses Gas abgebenden Industriewerken, nicht in solchen Mengen vorkommen, daß Gesundheitsschädigungen von Anwohnern zu befürchten wären. Jedoch führt der unangenehme, in großen Verdünnungen bereits wahrnehmbare Geruch des Gases in der Nachbarschaft Schwefelwasserstoff abgebender Betriebe nicht selten zu Anwohnerbelästigungen, damit zu Beschwerden und zum Eingreifen der Aufsichts- bzw. Medizinalbehörden.

¹ RODENACKER: Schwefelwasserstoff. Der Mechanismus seiner Giftwirkung. Zentralbl. Gewerbehyg. 1927, 14, 372.

² Zit. nach F. FLURY u. F. ZERNIK: Schädliche Gase. Berlin: Julius Springer 1931.

³ Y. HENDERSON u. H. W. HAGGARD: Noxious Gases. New York: The Chemical Catalog Company 1927.

⁴ K. B. LEHMANN: Experimentelle Studien über den Einfluß technisch und hygienisch wichtiger Gase und Dämpfe auf den Organismus. V. Schwefelwasserstoff. Arch. Hygiene 1892, 14, 135.

⁵ Vgl. hierzu auch W. WEISE: Magen-Darmerkrankungen durch chronische Schwefelkohlenstoff- und chronische Schwefelwasserstoffinhalationen. Arch. Gewerbepath. 1933, 4, 219.

5. Schwefelkohlenstoff.

Schwefelkohlenstoff (CS₂) — Mol.-Gewicht 76,14, spezifisches Gewicht 1,2634 (Luft = 1), Litergewicht 3,17 g — ist eine stark lichtbrechende, in reinem Zustand farblose Flüssigkeit von eigenartigem Geruch. Er findet Verwendung in verschiedenen Betrieben als Lösungsmittel für Fette und Öle, für Schwefel, Phosphor und Jod, als Extraktions- und Reinigungsmittel und wird als Vulkanisierungsmittel in der Gummiwarenindustrie, in der Viscose-Kunstseideherstellung, zum Entfetten von Wolle und Häuten, zur Extraktion von Schwefel aus Gasreinigungsmasse bei der Leuchtgasfabrikation angewendet; auch zur Schädlingsbekämpfung wird Schwefelkohlenstoff gebraucht und kann, wenn auch selten, von hier aus in die Außenluft gelangen. In größeren Mengen wirkt er narkotisch, in kleinen Mengen bei längerer Einwirkung ist er ein schweres allgemeines Nervengift. Näheres über die Giftigkeit s. Tabelle 21.

Tabelle 21. Giftigkeit von Schwefelkohlenstoff für den Menschen nach LEHMANN-HESS¹.

	mg/l	Teile in 1 Million (ccm/cbm) etwa
In 1/2—1 Stunde sofort oder später tödlich	15	4800
In 1/2—1 Stunde lebensgefährlich (HESS)	10—12	3200—3850
In 1/2—1 Stunde ohne sofortige oder spätere Folgen ertragen	3—5	960—1600
Bei mehrstündiger Einwirkung bereits wirksam (HESS)	1—1,2	320—390

In der freien Luft wird die Menge von Schwefelkohlenstoff kaum so hoch sein, daß akute (über 1 mg/l) oder chronische (von 0,15 mg/l an bei monatelanger Einatmung) gesundheitliche Schäden von Menschen zu erwarten sind. Ein näheres Eingehen auf diesen, in der Gewerbehygiene² bedeutsamen Stoff erübrigt sich daher an dieser Stelle.

6. Riechstoffe.

In geringsten Mengen gehört auch der oben behandelte Schwefelwasserstoff zu den Riechstoffen. Sie sind in hygienischer Hinsicht deshalb von großer Bedeutung, weil sie einmal das Wohlbefinden des Menschen beeinträchtigen (Ekelregung) und zum anderen — wegen der durch sie bedingten Herabsetzung der Atembreite des Menschen — auch einen gesundheitlichen Nachteil bedeuten. Von seiten mancher Hygieniker wird diesen Stoffen in der Luft weniger wegen ihres Geruches an sich, für den ja bekanntlich große individuelle Unterschiedlichkeiten bestehen, als eben wegen der durch ihre Gesamtheit bedingten Verminderung der Durchlüftung der Lungen größere Bedeutung zugemessen, als im allgemeinen angenommen wird. Allerdings wird sich eine scharfe Grenze zwischen Belästigungen und Gesundheitsschädigungen der Menschen durch Riechstoffe nicht ziehen lassen. Auch hier ist die individuelle Empfindlichkeit der Menschen sehr verschieden. Der normale gesunde Mensch wird Belästigungen dieser Art sowohl in der freien Luft als auch in geschlossenen Räumen zu ertragen vermögen, ja er wird an Orten, wo Riechstoffe sich ständig in der Luft befinden, in der Regel sich bis zu einem gewissen Grade an diese gewöhnen. Bei überempfindlichen, nervösen, kränklichen Personen können sich die gleichen

¹ Nach F. FLURY u. F. ZERNIK: Schädliche Gase. Berlin: Julius Springer 1931.

² Vgl. hierzu auch W. WEISE: Magen- und Darmerkrankungen durch chronische Schwefelkohlenstoff- und chronische Schwefelwasserstoffinhalationen. Arch. Gewerbepath. 1933, 4, 219.

Riechstoffe in der gleichen Konzentration umgekehrt als unerträglich oder zum mindesten krankheitsverschlimmernd auswirken. HAHN¹ schreibt in dieser Beziehung, daß unangenehme Gerüche die Atemtiefe herabsetzen und man diese Wirkung einer übelriechenden Luft namentlich in bezug auf die heranwachsende Generation nicht unterschätzen dürfe. Zum mindesten stellen die üblen Gerüche eine Belästigung in dem genannten Sinne dar, von der wir eine chronische Schädigung zwar nicht beweisen, aber zum mindesten nicht ausschließen können. Die Riechstoffe kommen fast stets als Gemisch vor und sind chemisch qualitativ und quantitativ schwer oder gar nicht bestimmbar. Sie entstehen bei allen Fäulnisvorgängen in natürlichen Fäulnisherden oder in der Umgebung von Abortgruben, Kanälen, Düngerhaufen, Abdeckereien, Poudrettefabriken u. dgl. und können im Freien und durch ihr Eindringen in Wohnräume hin und wieder erhebliche Belästigungen hervorrufen. Bei der Fäulnis bilden sich Aminosäuren, Fettsäuren, Oxysäuren, Ammoniak, Aminbasen, z. B. Trimethylamin, Schwefelammonium, Schwefelwasserstoff, Mercaptane, Phenole, Indol, Skatol usw. Desgleichen bilden sich bei allen natürlichen oder künstlichen Gärungsvorgängen Riechstoffe wie Aldehyde, Alkohole, Ester und Fettsäuren. Die Ausdünstungen des menschlichen Körpers (flüchtige Fettsäuren und andere riechende Gase), die beim Kochen, Waschen usw. entstehenden Dünste (Mercaptane, Acroleine als Zersetzungsprodukte der Fette, schwefelhaltige Stoffe der Gemüse, die Aminbasen beim Herings- und Fischgeruch usw.) verunreinigen die Atemluft in geschlossenen Räumen in dem genannten Sinne, ohne daß eine Einzelbestimmung dieser Stoffe möglich wäre. Daß die Ausatemluft der Menschen spezifische Giftstoffe, sog. „Anthropotoxine“ oder „Ermüdungstoxine“ im Sinne von WEICHARDT enthält, ist bisher nicht bewiesen worden. Riechstoffe finden sich ferner in zunehmendem Maße in der Luft der Großstädte. Sie sind enthalten in dem Rauch der Feuerungsstätten, in den Auspuffgasen der Kraftfahrzeuge (Verbrennung von Betriebsstoffen und Verschmelzung von Schmierölen), ferner in den Abgasen, wie sie bei den verschiedensten Fabrikationsvorgängen der chemischen und sonstigen Industrie entstehen. Die Zahl der besonders in gewerblichen Betrieben entstehenden schlecht riechenden Stoffe ist ebenso groß wie diejenige der Betriebe, in denen sie entstehen können. So z. B. entstehen in Kokereien neben Schwefelwasserstoff noch Mercaptane, Thioäther, Thiophen und Thiotolen (GLUUD²); in Braunkohlenschwelereien ist der durchdringende Geruch des Leichtöles, das 2—2,5% S-Verbindungen, meist Thiophenhomologe, enthält, auf große Entfernungen hin lästig; dasselbe gilt vom Schwelwasser, das Phenole, Ammoniak und Pyridinbasen enthält. Es erübrigt sich an dieser Stelle, näher hierauf einzugehen; genauere Angaben finden sich unter anderen bei FLURY³, LIESEGANG⁴, sowie in den Hand- und Lehrbüchern der Gewerbehygiene und Arbeitsmedizin (vgl. insbesondere KOELSCH⁵).

7. Selten im Freien oder in nicht gewerblichen Räumen vorkommende gasförmige Verunreinigungen der Luft.

a) Arsenwasserstoff und andere Arsenverbindungen.

Abgesehen von den gewerblichen Schädigungen durch Arsenwasserstoff, von denen hier nicht die Rede sein soll, kommt diesem Gas in der Luft-

¹ M. HAHN: Zur großstädtischen Verkehrshygiene. *Gesundh.-Ing.* 1928, 51, 231.

² W. GLUUD: *Handbuch der Kokerei.* Halle a. S.: W. Knapp 1927/28.

³ F. FLURY u. F. ZERNIK: *Schädliche Gase.* Berlin: Julius Springer 1931.

⁴ W. LIESEGANG: *Die Reinhaltung der Luft.* In: *Ergebnisse der angewandten physikalischen Chemie*, Bd. III. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1935.

⁵ F. KOELSCH: *Handbuch der Berufskrankheiten.* Jena: Gustav Fischer 1935.

hygiene nur in Ausnahmefällen Bedeutung zu. Arsenwasserstoff (AsH_3), ein farbloses Gas — Mol.-Gewicht 77,98; Litergewicht 3,24 g — ist in völlig reinem Zustand geruchlos, verändert sich aber bald und riecht dann knoblauchartig. Es gelangte früher durch mit Schweinfurter Grün ($\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2 + \text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$) oder mit anderen arsenhaltigen Farben gefärbten Tapeten bei Berührung mit Schimmelpilzen, insbesondere mit *Penicillium brevicaulis*, in die Zimmerluft und wurde für unbestimmt verlaufende, chronische Gesundheitsschäden von Zimmerinsassen verantwortlich gemacht. GOSIO¹ fand, daß Schimmelpilze aller Art auf arsenhaltigen Stoffen gut gediehen und ein giftiges Gas aus ihnen entwickelten, welches sich indes mit Arsenwasserstoff als nicht gleich erwiesen hat. Wahrscheinlich werden durch die Wucherung solcher Pilze im Kleister der Tapeten Arsenwasserstoff oder organische flüchtige Arsenverbindungen wie Diäthylarsin — $\text{AsH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ — entwickelt. Obwohl diese Tapeten gesetzlich verboten sind, beschreibt KUTTNER² noch 1912 fünf solcher Vergiftungen, die er auf Staubinhalation, wohl von Schweinfurter Grün, zurückführt. OPPENHEIM³ berichtet über einen Fall von Arsenvergiftung durch die Luft in einem Schlafzimmer, dessen Wände mit einem gelben, enorm arsenreichen Anstrich versehen waren, v. DASSEL⁴ über einen — wohl als selten zu bezeichnenden — Fall von Arsenwasserstoffvergiftung von Personen in einem Gebäude, in dem sich chemische Laboratorien befanden, aus denen Arsenverbindungen in die Abwässerleitungen und aus diesen infolge falscher Konstruktion der Geruchverschlüsse in die Zimmerluft gelangten. PRELL⁵ berichtete erst jüngst über Schädigungen der frei lebenden Tierwelt durch arsenhaltige Abgase von Hüttenwerken. Über Schädigung von Menschen durch Einatmung von in der Luft vernebelten oder verspritzten arsenhaltigen Schädlingsbekämpfungsmitteln vgl. auch Abschnitt C II, S. 540—541 (Staub!).

Die Verwendung von Arsenverbindungen (Blaukreuzstoffe wie Diphenylchlorarsin und Diphenylcyanarsin) als Kampfstoff sei nur erwähnt, da ihre ausführliche Darstellung hier nicht am Platze ist.

Die Wirkung des Arsenwasserstoffs auf den tierischen Organismus ist bis heute noch umstritten; das Gas wirkt vor allem als Nerven- und Blutgift (Methämoglobinbildung und Hämolyse). Nach HEUBNER⁶ wirkt Arsenwasserstoff

Tabelle 22. Giftigkeit von Arsenwasserstoff für den Menschen⁷.

	mg/l	Teile in 1 Million (cem/cbm) etwa
Sofort tödlich (LEHMANN)	5	1550
Binnen $\frac{1}{2}$ Stunde tödlich (KOHNS-ABREST)	0,75	250
Nach $\frac{1}{2}$ —1 Stunde sofort oder später tödlich	0,05	15,5
Nach $\frac{1}{2}$ —1 Stunde lebensgefährlich (HESS)	0,02	6,25
$\frac{1}{2}$ —1 Stunde ohne sofortige oder spätere Folgen ertragen (LEHMANN)	0,02	6,25
Bei mehrstündiger Einwirkung wirksam bereits (HESS)	0,01	3,1
6 Stunden ohne wesentliche Symptome ertragen (LEHMANN)	0,01	3,1

¹ B. GOSIO: Zur Frage, wodurch die Giftigkeit arsenhaltiger Tapeten bedingt wird. Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1897, **30**, 1024.

² L. KUTTNER: Über Vergiftungen durch arsenhaltige Tapeten. Berl. klin. Wochenschr. 1912, **2**, 2122.

³ M. OPPENHEIM: Arsenvergiftung durch Wandanstrich. Ref. C. 1930, **101** II. 1898.

⁴ v. DASSEL: Ein Fall von chronischer Arsenwasserstoffvergiftung. Zentralbl. Gerberbehyg. 1933, **20**, 107.

⁵ H. PRELL: Die Schädigung der Tierwelt durch die Fernwirkungen von Industrieabgasen. Arch. Gewerbepath. 1937, **7**, 656.

⁶ W. HEUBNER: Über chronische Vergiftungen. Schweiz. med. Wochenschr. 1937, **I**, 45.

⁷ Nach F. FLURY u. F. ZERNIK: Schädliche Gase. Berlin: Julius Springer 1931.

selbst nicht hämolytisch; es wurde festgestellt, daß die Oxydation des Gases durch den Blutfarbstoff katalytisch beschleunigt wird, wobei die Hämolyse vielleicht durch Hydroxylarsin (H_2AsOH) bewirkt wird. Seine Giftigkeit für den Menschen ist nach vorliegenden Untersuchungen in der Tabelle 22 (s. S. 526) zusammengestellt.

b) Äthylenoxyd.

Das Äthylenoxyd (C_2H_4O) — Mol.-Gewicht 44,03; Litergewicht des Dampfes 1,83 g bei $20^\circ C$; 1,97 bei $0^\circ C$ —, auch „T-Gas“ oder „Aetox“ genannt, wird in der Schädlingsbekämpfung an Stelle der weit giftigeren Blausäure verwendet und kann bei mangelnder Vorsicht (seine Anwendung ist staatlich geregelt) zu Vergiftungen führen. Äthylenoxyd ist in reinem Zustande eine farblose, sehr niedrig siedende (Kp: $+10,73^\circ$) Flüssigkeit von aromatischem und charakteristischem Geruch; es ist in Wasser in jedem Verhältnis löslich. Das Gas wirkt zunächst narkotisch, in zweiter Linie als heftiges Zellgift mit ausgesprochenen Spätwirkungen (vgl. Tabelle 23).

Tabelle 23. Wirkung von Äthylenoxyd auf den Menschen (ruhendes Gasgemisch)¹.

mg/l berechnet	Vol.-% berechnet	Teile Dampf in 1 Million berechnet	Dauer der Einwirkung	Wirkung
0,5	0,025	250	Stundenlang	Nicht unbedenklich
0,5	0,025	250	Tagelang	Sicher gefährlich
1,0	0,05	500	Wenige Stunden	Unter Umständen krank- machend
1,0	0,05	500	Viele Stunden	Unter Umständen tödlich

Über die Wirkung von Äthylenoxyd auf Lebensmittel in geschmacklicher und geruchlicher Hinsicht berichten auf Grund der Angaben im Schrifttum und eigener Untersuchungen bei 86 verschiedenen Lebensmitteln SUDENDORF und KRÖGER², daß nach einer Entlüftungsdauer von 24 Stunden kein abnormer Geschmack oder Geruch der Lebensmittel nachzuweisen ist. Auch die Festhaltung von T-Gas durch begaste Lebensmittel bei Konzentrationen von 32 g T-Gas/cbm und bei der praktisch üblichen Begasungsdauer mit anschließender normaler Lüftung ist überraschend gering (stärkstes Adsorptionsvermögen bei frischem Gemüse — Rosenkohl 11,88 mg/100 g —, schwächstes bei Weizenmehl mit 0,44 mg/100 g).

Bei Durchgasung von Gebrauchsgegenständen mit T-Gas ist wegen des beträchtlichen Adsorptionsvermögens des Giftstoffes Vorsicht geboten; eine Kamelhaardecke z. B. nimmt bei 24stündiger Begasung mit einer T-Gaskonzentration von 86 g/cbm etwa 3 g berechnet auf 1 kg Material auf¹.

Über Gasrestnachweis von Äthylenoxyd vgl. Abschnitt D, S. 586.

c) Blausäure und Cyanderivate.

Gleich wie das T-Gas unterliegt auch die Blausäureanwendung in der Schädlingsbekämpfung der staatlichen Regelung. Cyanwasserstoff (HCN) — Mol.-Gewicht 27,02; Litergewicht des Dampfes 1,12 g; in Wasser leicht löslich —

¹ Berichtigt nach F. FLURY u. F. ZERNIK: Schädliche Gase. Berlin: Julius Springer 1931. — Vgl. auch L. SCHWARZ u. W. DECKERT: Zur hygienischen Beurteilung von T-Gas (Äthylenoxyd) als Schädlingsbekämpfungsmittel. Zeitschr. Desinf.- u. Gesundh.wesen 1930, 22, 531.

² TH. SUDENDORF u. E. KRÖGER: Über Äthylenoxyd in seiner Verwendung zur Schädlingsbekämpfung bei Lebensmitteln. Chem.-Ztg. 1931, 55, 549, 570.

ist ein starkes Gift, das die innere Atmung der Gewebe durch Hemmung der fermentativen und oxydativen Prozesse [Bindung des eisenhaltigen Atmungsferments (WARBURG)] lähmt und so zum Atemstillstand führt. Außer in gewerblichen Betrieben kann es zu Vergiftungen durch Kanalgase (Abgänge von der Cyanidfabrikation¹⁾ und beim Verschwelen von Celluloid (Filmen), wobei der Rauch neben 35% nitrosen Gasen und 35% CO 1% Blausäure enthält, und schließlich bei seiner Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel kommen. Über die Giftigkeit der Blausäure für den Menschen vgl. Tabelle 24.

Tabelle 24. Giftigkeit von eingeatmeter Blausäure nach LEHMANN-HESS².

	mg/l	Teile Dampf in 1 Million (ccm/cbm) etwa
Sofort tödlich	0,3	270
In $\frac{1}{2}$ —1 Stunde sofort oder später tödlich	0,12—0,15	110—135
In $\frac{1}{2}$ —1 Stunde lebensgefährlich (HESS)	0,12—0,15	110—135
$\frac{1}{2}$ —1 Stunde ohne sofortige oder spätere Folgen ertragen	0,05—0,06	45—54
Bei mehrstündiger Einwirkung bereits wirksam (HESS) .	0,02—0,04	18—36
6 Stunden ohne wesentliche Symptome ertragen	0,02(—0,04)	18(—36)

Als Schädlingsbekämpfungsmittel wird heutigentags die Blausäure in Form des sog. Zyklon B, einem pulverförmigen Gemisch von flüssiger stabilisierter Blausäure mit der 1,3fachen Menge grießförmiger Kieselgur — mit oder ohne Reizstoff — oder, insbesondere zur Durchgasung von Gewächshäusern als Calciumcyanid (Cyanogasverfahren) verwendet. Lebensmittel werden durch Blausäurebegasungen von Räumen, Kühlhausanlagen u. dgl. relativ wenig geschädigt. BUTTENBERG, DECKERT und GAHRTZ³ haben größere Untersuchungsreihen über die Beeinflussung von Lebensmitteln durch Blausäurebegasung der Räume durchgeführt. Sie fanden nach 12stündiger Einwirkung von 1 Vol.-% Blausäure in Milch noch bis 40 mg/kg, in Wasser trotz 23stündiger Entlüftung bis 13 mg/kg Blausäure. Eier in Kisten, welche in Kühllhäusern bis zu 6 Monaten aufbewahrt wurden, erlitten — abgesehen von einem ihnen noch kurze Zeit anhaftenden Geruch — keine Einbuße an Qualität und Haltbarkeit; hingegen können Bruteier die Blausäuredurchgasung nicht vertragen. Die Blausäureaufnahme weiterer Lebensmittel (Honig, Fischräucherwaren, Käse, Speisefette, Marmelade, Kunsthonig) bei Durchgasungen war durchweg gering. Maiblumenkeime in Kisten und Flieder in Töpfen, die als Stapelware für Kühllhäuser eine große Rolle spielen, blieben unbeeinflusst. Untersuchungen an gelagerten trockenen Bananen, Hopfen, Kakaobohnen, Tabak u. dgl. bei Blausäurekonzentrationen von 0,2—2 Vol.-% bei zweistündiger bis fünftägiger Einwirkung ergaben keine Schädigung oder Wertminderung; bisweilen geäußerte Bedenken in gesundheitlicher Beziehung können als übertrieben gelten. Eine gewisse Beeinträchtigung des Geruchs und Geschmacks bei den untersuchten Lebensmitteln kommt nur bei fertigen Tabakwaren, Rohkaffee und Tee in Frage. Über den Gasrestnachweis von Blausäure und ihrer Derivate vgl. Abschnitt D S. 585.

¹ J. RAMBOUSEK: Gewerbliche Vergiftungen. Leipzig: Veit & Co. 1911.

² F. FLURY u. F. ZERNIK: Schädliche Gase. Berlin: Julius Springer 1931.

³ P. BUTTENBERG u. H. WEISS: Über die Beeinflussung von Lebensmitteln bei der Blausäuredurchgasung von Schiffen und Speichern. Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel 1924, 48, 104. — P. BUTTENBERG, W. DECKERT u. G. GAHRTZ: Weitere Erfahrungen bei der Blausäuredurchgasung. Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel 1925, 50, 92. — P. BUTTENBERG u. G. GAHRTZ: Weitere Erfahrungen über Blausäuredurchgasungen. Z. 1927, 54, 376.

d) Nicotin.

Nicotin ($C_{10}H_{14}N_2$)—Mol.-Gewicht 162,13—hat in der Schädlingsbekämpfung in Form von Nicotinlösungen oder Tabakbrühen zu Vergiftungen bei Menschen geführt. Es ist ein vor allem auf das vegetative Nervenzentrum wirkendes Gift. Einatmung von Dämpfen einer Mischung zur Schädlingsbekämpfung, die neben Nicotin auch Arsen und Blei enthielt, führte nach MAYON¹ zur Erblindung. FRETWURST und HERTZ² berichten über eine akute Nicotinvergiftung, die sich ein Gärtner durch Einatmen einer nebelartig zerstäubten etwa 20%igen Nicotinlösung bei der Schädlingsbekämpfung zuzog. Über tödliche Nicotinvergiftungen und ihre Zunahme seit Einführung nicotinhaltiger Schädlingsbekämpfungsmittel berichteten auch ESSER und KÜHN³.

e) Benzin und Benzol.

In der freien Luft und in nichtgewerblichen Räumen werden — abgesehen von Unglücksfällen — Benzin- und Benzoldämpfe in der Regel nur in geringen Mengen vorkommen. Da beide Verbindungen kaum chemisch rein verwendet werden, sondern je nach Herkunft und Herstellungsart wechselnde Mengen ungesättigter und alicyclischer Kohlenwasserstoffe enthalten, haben Angaben über Schädlichkeitsgrenzen nur bedingten Wert. In der Lufthygiene werden Benzin- und Benzoldämpfe sehr oft nur die Eigenschaften von Riechstoffen haben, wie dies z. B. bei den Autoabgasen der Fall ist. Fälle von schädigender Benzin- und Benzolwirkung auf Menschen in Räumen sind vorgekommen. So beschreibt z. B. ROTH⁴ einen solchen Fall, in dem durch Verwendung eines Schwerbenzin enthaltenden Fußbodenöles „Parquetin“ in einem Schlafzimmer Bewußtseinsstörungen, Krämpfe, Kopfschmerzen, Erbrechen und Cyanose hervorgerufen wurden; STIEFLER⁵ berichtet über Betäubung durch Benzindämpfe beim Ausleeren eines 4 m tiefen Sickerschachtes, ESPEUT und SALINGER⁶ über Veränderungen des Blutbildes bei Kraftfahrern.

Die Symptome der chronischen Benzin- und Benzolvergiftung — und nur eine solche kommt in der Lufthygiene in Frage — sind sehr mannigfaltig und äußern sich in Störungen des Nervensystems und in Blutveränderungen.

Tabelle 25. Wirkung von Benzindämpfen auf den Menschen⁷.

	Teile Dampf in 1 Million
a) Nach amerikanischen Angaben	
Geruch wahrnehmbar bei mindestens	300
Auch bei kurzdauernder Wirkung gefährlich	11 000—22 000
Rasch tödlich bei kurzdauernder Wirkung	24 000—30 000
b) Nach LEHMANN-HESS	
	mg/l
In ½—1 Stunde sofort oder später tödlich	30—40
In ½—1 Stunde lebensgefährlich	25—30
½—1 Stunde ertragen ohne sofortige oder spätere Folgen	10—20
Bei mehrstündiger Einatmung bereits wirksam	5—10
6 Stunden ohne wesentliche Symptome ertragen	10

¹ MAYON: Proceed. Roy. Soc. Med. 1927, 20, 1112.

² F. FRETWURST u. A. HERTZ: Akute Nicotinvergiftung. Zeitschr. klin. Med. 1932, 122, 641. Ref. Zentralbl. Gewerbehyg. 1933, 20, 158.

³ A. ESSER u. A. KÜHN: Die tödlichen Nicotinvergiftungen und ihre Zunahme seit Einführung nicotinhaltiger Schädlingsbekämpfungsmittel. Deutsch. Zeitschr. ges. gerichtl. Med. 1933, 21, 305.

⁴ O. ROTH: Zur Kenntnis der akuten Schwerbenzinvergiftung. Arch. Gewerbepath. 1933, 4, 727.

⁵ G. STIEFLER: Epilepsie und Benzinvergiftung. Wien. med. Wochenschr. 1928, Nr. 28.

⁶ G. ESPEUT u. J. SALINGER: Veränderungen des Blutbildes bei Kraftfahrern (Benzol-schädigung?). Deutsch. med. Wochenschr. 1930, 56, 360.

⁷ F. FLURY u. H. ZANGGER: Lehrbuch der Toxikologie. Berlin: Julius Springer 1928.

Insbesondere das Benzol und seine Homologen führen bei längerer Einatmung auch in kleineren Mengen zu subakuten und chronischen Vergiftungen, die vor allem gegen das Blutbild gerichtet sind¹. Einen Anhaltspunkt für die Schädlichkeitsgrenze der in Rede stehenden Stoffe mögen die Tabellen 25 (s. S. 529) und 26 geben.

Tabelle 26. Wirkung von Steinkohlendestillaten (Benzol, Toluol, Xylol, Handelsbenzole) auf den Menschen¹.

	Teile Dampf in 1 Million (ccm/cbm)
Leichte Symptome nach mehrstündiger Einwirkung	1570—3130
1 Stunde lang ohne ernstere Folgen atembar höchstens	3130—4700
Auch nach kurzer Einwirkung rasch tödlich	19 000

Wirkung von Benzol auf den Menschen.

	mg/l etwa	Teile Dampf in 1 Million (ccm/cbm)
$\frac{1}{2}$ —1 Stunde erträglich	10	3 000
Nach $\frac{1}{2}$ —1 Stunde gefährlich	24	7 500
Nach 5—10 Minuten tödlich	64	20 000

II. Korpuskuläre Verunreinigungen der Luft.

1. Staub und Ruß².

Unter „Staub“ versteht der Sprachgebrauch des Volkes einen, zumeist als Sammelbezeichnung gebrauchten feststehenden Begriff. Es ist hierbei ein Vielfaches von ihrer Herkunft nach unterschiedlichen Staubkörnern oder Staubteilchen gemeint. Besteht der Staub aus derselben oder wenigstens vorwiegend derselben Materie, oder wollen wir seine Herkunft kennzeichnen, so pflegen wir dies besonders zu bezeichnen, z. B. Kohlenstaub, Wollstaub bzw. Straßenstaub, Fabrikstaub usw. Für den Begriff Staub allerdings war bisher eine allen Anforderungen gerecht werdende Definition nicht vorhanden. Nach den Begriffen der Physik z. B. ist Staub ein disperses System, dessen gasförmige Phase die Luft und dessen feste Phase die Staubteilchen bilden³, nach STÖCKICHT⁴ die Summe einer nicht näher bezeichneten Anzahl von losen Massenteilchen eines oder mehrerer Stoffe beliebiger Farbe und chemischer Beschaffenheit, deren Volumen, wenn auch nur in weiten Grenzen, bekannt ist. Man unterscheidet hierbei in der Luft schwebende grobsichtbare Körperchen (Sand, Ruß usw.) und außerordentlich kleine Teilchen (Sonnenstäubchen, Mikroorganismen, Pflanzenpollen usw.), die dem Auge nur durch Verwendung von Hilfsmitteln (TYNDALL-Effekt, Mikroskop) sichtbar gemacht werden können. An anderen Stellen finden wir Staub als „fein- und feinstverteilte, feste, lebende oder totes schwebefähige Körper von einem Durchmesser, der sich im Durchschnitt um $\frac{1}{100}$ mm herum bewegt“, bezeichnet (LEHMANN-ENGEL-WENZEL⁵).

¹ Siehe Fußnote 7, S. 529.

² Unter Benutzung von H. LEHMANN: Die Wirkung des Staubes auf den menschlichen Organismus, seine Bedeutung für die Volksgesundheit und sein Nachweis nach hygienischen Grundsätzen. Kleine Mitt. Landesanst. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1934, 10, 254.

³ E. SCHIRM: Kann Staub nützen? Gesund.-Ing. 1928, 51, 247.

⁴ K. STÖCKICHT: Staub. Delbag-Mitt. 1924, 26.

⁵ K. B. LEHMANN, ENGEL u. WENZEL: Beihefte zum Zentralblatt für Gewerbehygiene, Bd. I, Nr. 2. Leipzig u. Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H. 1925.

RUBNER, v. GRUBER und FICKER¹ trennen zwischen „Staub, Ruß und Keimen“, GÄRTNER² bezeichnet die Gesamtheit als „korpuskuläre Bestandteile der Atmosphäre“, FLURY³ versteht unter Staub fein verteilte feste Körper, die sich in der Luft längere oder kürzere Zeit schwebend halten und dadurch in die Atemorgane des Menschen eindringen können; feinsten Staub, wie kosmischer (Meteorstaub), vulkanischer, Wüstenstaub, kann durch die Luft in weiteste Entfernungen getragen werden; kolloid-physikalisch charakterisieren sich die Staubteilchen als sog. grobe Dispersoide, deren Durchmesser $1 \cdot 10^{-4}$ cm übersteigt.

Alle diese Definitionen reichen allerdings für die neuzeitlichen Forschungen auf dem Gebiete des Staubes und der hygienischerseits erforderlichen Staubbekämpfung nicht aus. Der Fachausschuß für Staubtechnik beim Verein Deutscher Ingenieure hat deshalb im Jahre 1932 nach längeren Beratungen „Staubtechnische Begriffsbestimmungen nebst Erläuterungen“⁴ veröffentlicht. Danach werden „als Staub feste Körper bezeichnet, deren Fallgeschwindigkeit im strömungsfreien Gas infolge ihrer Kleinheit wesentlich geringer ist, als den Fallgesetzen entspricht“. Von den dieser Begriffsbestimmung beigegebenen „Erläuterungen“ seien folgende, hier interessierenden Teile wiedergegeben:

Die Staubtechnik befaßt sich in erster Linie mit innigen Verteilungen von festen Teilchen in Gasen, Flüssigkeiten oder untereinander. Solche Verteilungen heißen, wenn sie gleichförmig sind: „disperse Systeme“.

Die meisten von der Staubtechnik zu betrachtenden Eigenarten im Verhalten des Staubes lassen sich in Anlehnung an Gesetze der Kolloidwissenschaft (Capillarphysik und -chemie), zu deren Grenzgebieten die Staubtechnik gehört, erklären und manchmal berechnen. Daher empfiehlt sich die Übernahme des Sprachschatzes der Kolloidwissenschaft in die Staubtechnik in allen Fällen, in denen die Gleichartigkeit der Erscheinungen dies erlaubt.

Die feste Phase der staubtechnischen Dispersionen nennen wir Staub. Er entsteht aus dem Staubbildner.

Das Dispersionsmittel, ein Gas oder eine Flüssigkeit, ist der Trägerstoff. Die staubtechnischen Dispersionen sind meist grobdispers, weil die einzelnen Festteilchen im Trägerstoff mit dem bloßen Auge oder mikroskopisch wahrnehmbar sind (Staubwolke); doch spielen kolloiddisperse, d. h. nur ultramikroskopisch erkennbare Verteilungen technisch eine große Rolle (Rauche).

Die Staubbildungen der Technik sind infolge ihrer Entstehung, der Teilchengröße und vielfachen Beeinflussungen ständig in der Umbildung, im Zerfall begriffen. Diese Auflösung durch das langsame Sinken der Staubteilchen erscheint als ein derart allgemeines und grundsätzliches Merkmal, daß es zur Bestimmung des Begriffes „Staub“ dienen soll.

Als „Staub“ schlechthin werden daher im Sprachgebrauch wie auch in den verschiedenen Fachrichtungen kleine Festkörper bezeichnet, deren kennzeichnendste Eigenschaft die ist, daß sie während längerer Zeit von Luft oder anderen Gasen schwebend gehalten werden können. Dies ist darauf zurückzuführen, daß Festteilchen, deren Größe eine bestimmte Grenze unterschreitet, nicht mehr den klassischen Fallgesetzen gehorchen. Ihre Fallgeschwindigkeit ist vielmehr bedeutend geringer und berechnet sich für kugelförmige und diesen praktisch gleichzusetzende Körner nach dem Gesetz von STOKES, unter Umständen mit den von OSEEN, ALLEN und LADENBURG hierzu gegebenen Korrekturen. Die Grenze der Gültigkeit der klassischen Fallgesetze ist bei Teilchen der genannten Form abhängig vom spezifischen Gewicht oder Raumgewicht des Staubkornes. Z. B. werden unter gleichen Bedingungen von kugelförmig gedachten Kupferkörnern nur bedeutend kleinere gleich lange schwebend gehalten werden als etwa von gleichgeformten Kohlenstaubkörnern. Aus diesem Grunde ist es nicht angängig, den Begriff „Staub“ mit der Angabe einer bestimmten Korngröße zu verknüpfen. Die obere Grenze der Korngröße eines als Staub zu bezeichnenden Festkörpers ist lediglich durch die Größe der Fallgeschwindigkeit in Gasen gegeben.

Außer dem spezifischen Gewicht ist das Verhältnis von Oberfläche zu Masse des Festkörpers für die Fallgeschwindigkeit maßgebend. Ein zuverlässiger Vergleich ist nur zwischen Körpern möglich, die einander geometrisch ähnlich geformt sind.

¹ M. RUBNER, M. v. GRUBER u. M. FICKER: Handbuch der Hygiene, Bd. I, S. 400. Berlin: S. Hirzel 1911.

² A. GÄRTNER: Leitfaden der Hygiene. 6. Aufl. Berlin: S. Karger 1914.

³ F. FLURY u. F. ZERNIK: Schädliche Gase. Berlin: Julius Springer 1931.

⁴ Fachausschuß für Staubtechnik. Zeitschr. Ver. Deutsch. Ing. 1932, 76, 781.

Durch den Zusatz „infolge ihrer Kleinheit“ soll ausgeschlossen werden, daß große Festkörper, die wegen ihrer ungewöhnlichen Oberflächenbildung an und für sich langsamer fallen, als den klassischen Gesetzen entspricht, wie z. B. Papierblätter, als in den Rahmen der Begriffsbestimmungen für „Staub“ gehörig angesehen werden können. Der Zusatz „wesentlich“ soll besagen, daß Körper, die als Staub zu bezeichnen sind, tatsächlich eine erheblich geringere Fallgeschwindigkeit haben, als den klassischen Gesetzen entspricht. Von welchem Teilchendurchmesser an die Fallgeschwindigkeit wesentlich abnimmt, läßt sich mit Rücksicht auf den allmählichen Übergang dieser Fallgesetze in die Gesetze von STOKES u. a. im Einzelfall rechnerisch oder versuchsmäßig ermitteln.

Gegen die Anwendung dieser unter Mitwirkung von Hygienikern entstandenen staubtechnischen Begriffsbestimmungen ist nichts einzuwenden, jedoch werden wir noch sehen, daß die Hygiene als eine ärztliche Wissenschaft die Staubfrage von anderen Gesichtspunkten aus als die Technik betrachten muß.

Hinsichtlich der Herkunft des Staubes kann — abgesehen von dem aus dem Weltall stammenden kosmischen Staube — als sicher angenommen werden, daß der Staub der Erdoberfläche entstammt, von der aus er durch die verschiedensten klimatischen Faktoren in die die Erde umhüllende Luftschicht getragen wird und sich unter den gleichen Einflüssen wieder teilweise auf die Erdoberfläche niederschlägt. Es ist einleuchtend, daß nach diesem, dem Kreislauf des Wassers vergleichbaren Vorgang die uns umgebende Luft niemals frei von Staubteilchen sein wird. Ebenso selbstverständlich ist, daß die Verunreinigung der Luft mit korpuskulären Elementen natürlichen Ursprungs um so größer und auch dichter sein wird, je näher wir der Erdoberfläche kommen. Dieser natürliche, der Erosion der Erdkruste entstammende Staub wird also durch atmosphärische, hydrodynamische und ähnliche Einflüsse in die Lufthülle der Erde verschleppt und vermag diese — insbesondere in den erdnahen Schichten, welche die Hygiene in erster Linie interessieren — ganz oder wesentlich zu verändern. Das gleiche gilt von dem der Tier- und Pflanzenwelt entstammenden organischen Staub, mag er uns als ein Gemisch von Samen und Pollen der Pflanzen, von zerfallenen Tierleibern oder von kleinsten Lebewesen (Mikroorganismen) entgegnetreten.

Daraus aber, daß dieser „Kreislauf des Staubes“ ein naturgegebener Vorgang ist, geht zweifelsohne hervor, daß sich neben den auf der Erdoberfläche lebenden sonstigen Wesen auch der Mensch diesem „Milieu“ durch Entwicklung von körperlichen Schutzeinrichtungen aller Art angepaßt haben muß. Somit kann keineswegs generell gesagt werden, daß Staub gesundheitsgefährdend oder schädlich ist, sondern es müssen vielmehr die Bedingungen erforscht werden, unter denen Staub ungünstig auf den menschlichen Organismus einwirken kann. Hieraus aber folgt wiederum, daß dies insbesondere den Staub betreffen wird, der durch den Ablauf des täglichen Lebens auf der Erde, also insbesondere durch die kulturellen Einrichtungen des Menschen, entsteht, wobei es zunächst gleichgültig ist, ob der Staub dem Arbeitsprozeß oder dem Verkehrswesen entstammt oder im Zusammenleben der Menschen überhaupt (Wohnung, Siedlung) seinen Ursprung hat.

Das „Staubproblem“ ist also in hygienischer Hinsicht niemals dadurch zu lösen, daß man den Staub nach seiner Art und Herkunft betrachtet, denn hierdurch ergeben sich keine Anhaltspunkte für die gesundheitliche Wirkung desselben auf den menschlichen Organismus, insbesondere wenn man lediglich die Staubzahl bzw. die Staubmenge, d. h. die zahlenmäßige oder gewichtsmäßige Menge der Staubpartikelchen, bestimmt und aus ihr allein einen Schluß auf die gesundheitliche Einwirkung der Atemluft in dieser Beziehung zieht.

So z. B. teilt PRAUSNITZ¹ die in der Atmosphäre frei schwebenden Bestandteile der Luft nach v. NÄGELI ein in sichtbare (gröbere) Stäubchen, die mit bloßem Auge erkennbar

¹ W. PRAUSNITZ: Grundzüge der Hygiene. 10. Aufl. München: J. F. Lehmann 1916.

sind, in Sonnenstäubchen, die sichtbar werden, wenn man Luft durch einen isolierten Sonnenstrahl beleuchten läßt, und in unsichtbare Stäubchen (Mikroorganismen, Rauchbestandteile) und rechnet hierzu auch kleinste, sinnlich zumeist nicht wahrnehmbare Partikelchen, die beim Husten, Niesen usw. entstehen. Seiner Herkunft nach entsteht der im Freien vorkommende Staub durch Verwitterung der an der Erdoberfläche befindlichen Gesteine, durch Zermahlen und Abschleifen des Straßendeckenmaterials und durch Zerreiben der auf den Straßen abgesetzten Verunreinigungen von Tieren und Menschen sowie durch den Verbrennungsprozeß in den Heizkörpern aller Art. SELTER¹ unterteilt in hauptsächlich aus Bestandteilen des Erdbodens bestehenden groben Staub, der mit bloßem Auge ohne Anwendung eines Hilfsmittels sichtbar ist, Sonnenstäubchen, d. h. feine, in der Luft schwebende Körperchen, zu denen auch Blütenstaub und die Pollenkörner gewisser Grasarten, die den Heuschnupfen hervorrufen, gehören, und die sog. AITKENschen Stäubchen (d. h. „Kondensationskerne“ der Luft), wie sie von AITKEN² beschrieben worden sind. LÖDE³ differenziert die schwebenden Bestandteile in der Luft in Staub, Ruß und Keime, FLÜGGE-HEYMANN⁴ unterscheidet gröbere Staubteilchen, Ruß, feine „Sonnenstäubchen“ und Mikroorganismen; der Staub besteht zu $\frac{2}{3}$ — $\frac{3}{4}$ aus anorganischer Substanz (Gesteinsplitterchen, Sand, Lehm), der Rest größtenteils aus organischem Detritus (Pferdedünger, Haaren, Pflanzenteilchen, Fasern von Kleidungsstoffen, Stärkemehl usw.). Nach GÄRTNER⁵ ist er zu etwa $\frac{1}{4}$ organischer Natur (Pflanzenfäserchen, Kohleteilchen, Ruß, Stückchen von Tierhaaren, Epidermisschuppen und ähnliches) und zu $\frac{3}{4}$ anorganischer Natur (Sand- und Tonteilchen, Kalkpartikel, Verbindungen der Kieselsäure, Eisenteilchen usw.); SCHIRM⁶ will zwischen atmosphärischem und Verkehrsstaub unterschieden haben. BREE⁷ bezeichnet „Straßenstaub“ als Sammelnamen für jede im Straßenbereich auftretende Staubart; er kann der Straße anhaften, lose aufliegen oder frei über ihr schweben und sich als Verwitterungs- und Abnutzungsprodukt der Straßendecke, als Niederschlag der Rauch- und Auspuffgase sowie der sonstigen Schwebeteilchen in der Atmosphäre und als Abfallprodukt tierischer und pflanzlicher Art bilden. BUHTZ⁸ unterscheidet nach der Herkunft des in der Luft der Großstädte durch den Verkehr vorhandenen Staubes Deckenstaub — durch Abschleifung des Straßendeckenmaterials (je nach der Art der Decke aus feinsten Asphalt-, Zement- oder Steinsplitterchen, Holz- und Erdteilchen bestehend) entstanden — und Verkehrsstaub, d. h. zerriebene und verwitterte, von Menschen und Tieren stammende Verunreinigungen, vermischt mit herabgefallenen, zerriebenen Blättern, Keimen und allerhand Unrat. Er knüpft hieran die Folgerung, daß der zunehmende Kraftwagenverkehr das Anwachsen des an sich schon überwiegenden Deckenstaubes (je weicher die Straßendecke, um so stärkere Abnutzung!) verursacht, und daß je trockener und leichter die einzelnen Staubteile sind, um so größer ihre Schwebefähigkeit ist, was insbesondere für den Asphaltstaub zutrefte.

PH. DRINKER⁹ in Boston unterscheidet „Staub schlechthin“ mit einer Teilchengröße von 150—1 μ , „Staubnebel“ (fumes) mit einer Teilchengröße von 1—0,2 μ und „Rauch“ (smoke) mit einer Teilchengröße von weniger als 0,2 μ . C. K. DRINKER⁹ klassifiziert schon richtiger nach der physiologischen und pathologischen Wirksamkeit in „giftigen Staub“ und „anorganischen und organischen ungiftigen Staub“, der jedoch — je nach seiner Beschaffenheit — eine spezifische Wirkung insbesondere auf die Lunge ausüben kann.

Alle diese Einteilungen des Staubes sind im hygienischen Sinne abwegig, weil sie auch die naturgegebenen Staube, z. B. die Sonnenstäubchen, einbeziehen, die nur insoweit von gesundheitlicher Bedeutung sein können, als sie die Kondensationskerne für die Bildung von Nebel und Wolken abgeben und somit die Sonnenstrahlung in unseren Breiten zu vermindern vermögen. Das ist aber nicht der Brennpunkt der hygienischen Staubfrage.

Welcher Staub für die menschliche Gesundheit nachteilig ist, ergibt sich aus Betrachtungen über die physiologischen und die pathologischen Vorgänge bei

¹ H. SELTER: Grundriß der Hygiene. Dresden u. Leipzig: Theodor Steinkopff 1920.

² Originalliteratur siehe bei WOŁODARSKI: Zeitschr. Hygiene 1913, 75, 383.

³ A. LÖDE: In: M. RUBNER, M. v. GRUBER u. M. FICKER: Handbuch der Hygiene, Bd. I, S. 400. Berlin: S. Hirzel 1911.

⁴ FLÜGGE-HEYMANN: Grundriß der Hygiene. 10. Aufl. Berlin: Julius Springer 1927.

⁵ A. GÄRTNER: Leitfaden der Hygiene. 6. Aufl. Berlin: S. Karger 1914.

⁶ E. SCHIRM: Kann Staub nützen? Gesundh.-Ing. 1928, 51, 247.

⁷ W. BREE: Das Vorkommen des Straßenstaubes. Art und Entstehung. Bauingenieur 1929, 10, 535.

⁸ G. BUHTZ: Die Beurteilung der durch die Zunahme des Kraftwagenverkehrs bedingten Belästigungen der Bevölkerung. Veröffentl. Med.verwaltung 1929, 30, Nr. 2.

⁹ PH. DRINKER u. C. K. DRINKER: Zit. nach A. KHAUM: Mitt. Volksgesundh.-Amt Wien 1932, 20.

der Staubeinatmung. Von vornherein sei jedoch gesagt, daß eine Grenze zwischen physiologischem und pathologischem Geschehen bei der Staubeinatmung zahlenmäßig niemals, sondern allenfalls durch Vergleiche der an einem Ort gefundenen Staubwerte mit denen in „praktisch staubfreien“ Gegenden ermittelt werden kann.

Ein großer Teil des in der Luft befindlichen Staubes wird durch die Abwehr- (Schutz-) Einrichtungen des Körpers an dem insbesondere bedenklichen Eindringen in die tieferen Atemwege gehindert werden. Solche Abwehreinrichtungen sind die Filtration der Atemluft in den oberen Atemorganen des Körpers (Nase, Rachen), wodurch insbesondere die gröberen Staubpartikelchen zurückgehalten werden, die Abwehrreflexe (Husten, Niesen, Räuspern), wodurch der diese Reflexe auslösende Staub aus den oberen Luftwegen entfernt wird, die Tätigkeit des Flimmerepithels der Schleimhäute der Luftröhre und der feinen Bronchien sowie der sog. Staubzellen in den Alveolen und Alveolargängen, wodurch bis in die entsprechenden Abschnitte des Atemsystems vorgedrungene Staubeilchen aus diesen entfernt werden können. Es ergibt sich hieraus, daß — wenn wir von der Reizwirkung des Staubes auf die oberen Atemorgane absehen — lediglich Staubeilchen unterhalb einer bestimmten Größenordnung, d. h. solche, die kleiner sind als der Durchmesser der Lungenbläschen (= etwa $10\ \mu$), auf die Lungen zu wirken vermögen.

Nach der pathologischen Wirkung der Staube kann man diese einteilen in: 1. mechanisch-füllende, 2. mechanisch-verletzende, 3. chemisch schädigende und 4. infektiöse Staube. Auch hier sind allerdings Übergänge vorhanden, so daß eine exakte Trennung nicht immer möglich ist; insbesondere wird nach dem heutigen Stande der Wissenschaft eine solche zwischen rein mechanischer und ausschließlich chemischer Wirkung des Staubes nicht angängig sein. Den mechanisch-füllenden Stauben, d. h. solchen, die wohl die Lungenbläschen anfüllen, sie also außer Funktion setzen, sie aber sonst in keiner Weise beeinträchtigen, ist große Bedeutung nicht zuzumessen. Zu ihnen gehören z. B. organische Staube wie Mehlstaub, ferner Kalkstaub und Zementstaub, wenn letzterer nur geringe Mengen Quarz enthält, Ruß und Kohlenstaub, sofern dieser nicht größere Mengen Gesteinsstaub aufweist. Die Wirkung mechanisch-verletzender Staubeilchen erklärt sich aus ihren spitzen, zackigen und eckigen Formen und der Härte ihrer Substanz (Stahl, Eisen, Quarz, Glas, harte Holzarten) ohne weiteres. Durch solchen Staub werden insbesondere die Schleimhäute der tiefen Atemwege mechanisch verletzt. Die Folge hiervon sind Entzündungsprozesse an den Verletzungsstellen, die Folge von diesen wiederum Bildung von Narbengewebe, das die Elastizität des Lungengewebes erheblich herabzusetzen vermag. Weit größere Bedeutung kommt den chemisch wirkenden Staubarten zu. Abgesehen von den durch Übergang in die Blutbahn toxisch angreifenden Stauben (Arsen, Blei usw. — vgl. S. 541 —), deren Wirkung in erster Linie von ihrer Löslichkeit und demzufolge Resorbierbarkeit im Organismus abhängt, gibt es Staube, die entweder akute Lungenentzündungen (Thomasschlackenmehlstaub), chronische Staublungen (Pneumokoniosen) oder asthmatische Erkrankungen zu verursachen vermögen. Vor allem aber ist der Gehalt eines Staubes an freier (krystallinischer) Kieselsäure unheilvoll für das Lungengewebe. Nach KOELSCH¹ kommen hierbei aber nicht nur chemische, sondern auch physikalisch-chemische Momente in Frage derart, „daß ein solcher Staub einerseits die physiologische Abfuhr durch die Staubzellen wesentlich behindert, während andererseits die Kieselsäure in gewissem Umfange in Lösung

¹ F. KOELSCH: Die gewerblichen Erkrankungen der Luftwege mit besonderer Berücksichtigung der Staubschäden. Med. Welt 1930, 4, 878.

geht und chemische Schädigungen einsetzen“. Dazu kommt eine spezifische fibroplastische Wirkung. Man findet demzufolge in solchen Lungen Einlagerungen silicathaltigen Staubes in der Alveolarwand und im umgebenden Gewebe, in den Lymphspalten und in den Lymphbahnen bzw. in den Lymphdrüsen mit spezifischer Ausbildung von Gewebsverhärtungen um die Blut- und Lymphgefäße, sowie die feinsten Bronchien, Verstopfungen der Lymphbahnen, Störungen der Lymph- und Blutzirkulation sowie eine ausgesprochene fibroplastische Wirkung, d. h. Wucherung des Bindegewebes. Nur dies Krankheitsbild, nicht aber eine Durchsetzung der Lungenalveolen mit rein mechanisch-füllenden Staubarten ohne jegliche Reizwirkung wird als Pneumokoniose (Staublunge) bezeichnet und unterliegt den bekannten Verordnungen über die Ausdehnung der Unfallversicherung auf Berufskrankheiten.

Es folgt also aus dem Gesagten, daß es ohne freie Kieselsäure keine Staublunge im medizinischen Sinne gibt, daß die pathologischen Veränderungen an der Lunge in dieser Hinsicht um so intensiver in Erscheinung treten, je reicher ein Staub an freier Kieselsäure ist, und daß umgekehrt die genannten Veränderungen um so geringer sein werden, je größer der Anteil von tonigen bzw. kolloidalen Substanzen im Staub ist. Bei den infektiösen Stauben schließlich ist der leblose Staub nur als Träger der Infektionserreger (Tuberkelbacillen, Milzbrandkeime und -sporen, Schimmelpilze usw.), also gewissermaßen nur als Transportmittel aufzufassen. Möglich ist allerdings daneben auch, daß Infektionserreger durch Luftströmungen selbst, besonders in ihrer Dauer- (Sporen-) Form in die Atemluft gerissen werden und als belebte Anteile am Gesamtstaub zu Infektionen Anlaß geben.

In lufthygienischer Beziehung sind also vor allem die die Lungenbläschen mechanisch verletzenden und die sie chemisch zu bindegewebigen Wucherungen reizenden Staube gefährlich. Dies trifft hinsichtlich beider Momente für den Quarzstaub und den Staub der Silicatgesteine (Straßenabriebstaub usw.) zu.

Leider sind unsere Kenntnisse über die gesundheitlich nachteiligen Wirkungen des in der freien Atmosphäre und in geschlossenen, nichtgewerblichen Räumen vorkommenden Staubes noch recht unbefriedigend. Die im Schrifttum in dieser Hinsicht vorhandenen Angaben sind so allgemein gehalten, daß sie im Grunde genommen nichts besagen. Nach GÄRTNER¹ z. B. „ist der feine Staub und der Ruß nicht ganz indifferent, besonders wenn er feine scharfe Splitterchen von Quarz oder anderen harten Materialien enthält, weil er ein ausgiebiges Atmen behindert, also belästigend wirkt, und zu häufiger Nebelbildung Veranlassung gibt, welche sowohl die Wärmeabgabe des Körpers stark beeinflußt, als auch die wohltätige Wirkung des Sonnenlichtes zurückhält“. Straßenstaub verursacht nach BROTZU² infolge seiner Menge und chemischen Zusammensetzung zwar keine echten Staublungenerkrankungen, aber er kann einen gewissen pathogenen Einfluß sowohl auf die Augenbindehaut als auf die Atmungsschleimhaut ausüben, sei es, weil dadurch die Anlage zu den infektiösen Krankheiten erleichtert wird, sei es, weil schon vorhandene krankhafte Zustände erschwert werden. Nach BUHTZ³ können feinste Steinsplitterchen im Straßenstaub Verletzungen der Schleimhäute verursachen, die das Eindringen der gleichzeitig eingeschleppten oder bereits im Körper vorhandenen Keime durch die sonst schützenden Schleimhäute ermöglichen; die Bedeutung des Straßenstaubes in dieser Hinsicht dürfe keinesfalls unterschätzt, aber auch nicht überschätzt

¹ A. GÄRTNER: Leitfaden der Hygiene. 6. Aufl. Berlin: S. Karger 1914.

² G. BROTZU: Über die Bedeutung des Straßenstaubes in den Städten. Arch. Hygiene 1931, 105, 168.

³ G. BUHTZ: Die Beurteilung der durch die Zunahme des Kraftwagenverkehrs bedingten Belästigungen der Bevölkerung. Veröffentl. Med.verwaltung 1929, 30, Nr. 2.

werden. BREE¹ betrachtet in hygienischer Hinsicht den Straßenstaub stets als Schädling, weil er infolge seiner vielfach splittrigen und scharfkantigen Bestandteile leicht Entzündungen der Augenbindehaut sowie Verletzungen der Schleimhaut der Atmungsorgane hervorruft, wodurch das Eindringen von Krankheitserregern in den Körper begünstigt wird; darüber hinaus wirke der Straßenstaub beeinträchtigend auf die Gesundheit, da die durch ihn empfundene Belästigung zur Störung des allgemeinen Wohlbefindens sowie zur schnelleren Ermüdung führe. Nach HAHN² wächst mit dem ungeheuren Wachstum der Städte an sich und des Verkehrs im besonderen die Gelegenheit zur Infektionsübertragung auch durch Staub; insbesondere müssen überfüllte Wohnungen und überfüllte Fahrzeuge des öffentlichen Verkehrs die Infektionsmöglichkeit namentlich für die Atmungsorgane, aber auch für die akuten Exantheme (Masern, Scharlach) steigern.

Ruß (Kohlenstaub) ist nach GÄRTNER³ in der freien Atmosphäre selten in solchen Mengen enthalten, daß gesundheitliche Schädigungen durch ihn entstehen; FLÜGGE-HEYMANN⁴ schreibt, daß durch die Entwicklung der Industrie und das Anwachsen der großen Städte die Ansammlung von Rauch und Ruß an vielen Orten zu einer argen Plage geworden ist, daß beim Menschen sich die eingeatmeten Kohleteilchen in die Lunge einlagern, ferner in die Bronchialdrüsen, von wo aus Verschleppungen durch die Blutbahn nach Leber, Milz usw. stattfinden können, daß jedoch eine schwere Schädigung der Lunge durch die Kohleeinlagerung nicht zustandezukommen scheint. HAHN² ist der Ansicht, daß wir Spuren von Kohlenstaubeinlagerungen bei jedem Städter als Folge der Rauch- und Rußeinatmung finden, was gewöhnlich als eine ziemlich belanglose Erscheinung betrachtet wird, aber daß diese leichteste Form der Kohlenlunge nicht als so harmlos gelten kann, wie man gemeinhin annimmt.

Mit diesen und ähnlichen, zahlreich im Schrifttum vorhandenen Angaben läßt sich ebenso wenig anfangen wie mit dem Versuch von ASCHER⁵, auf statistischem Wege die Zunahme akuter Lungenerkrankungen mit der zunehmenden Verunreinigung der Stadtluft durch die Rauchgase in Zusammenhang zu bringen, weil bei der Entstehung dieser Erkrankungen eine Reihe anderer, schwer erfaßbarer Faktoren mitwirkt.

Wenn in Tabelle 27 (s. S. 537) Angaben aus dem Schrifttum über die in der freien Luft vorhandene Menge Staub (gewichtsmäßig oder nach Zahl der Teilchen in einer bestimmten Luftmenge) zusammengestellt sind, so ist zu bemerken, daß diese Zahlen hygienisch nicht verwertbar sind, weil sie mit Untersuchungsmethoden gewonnen wurden, die den an sie zu stellenden hygienischen Anforderungen nicht gewachsen waren, und weil — dies sei besonders betont — die jeweils herrschenden Witterungsfaktoren zur Zeit der Untersuchungen gar nicht oder nur mangelhaft berücksichtigt wurden. Durch die Zersplitterung in Hunderte von Untersuchungsmethoden zur Staubbestimmung (vgl. HEYMANN⁶), die alle einer gemeinsamen hygienischen Grundlage entbehren, werden die gewonnenen Ergebnisse untereinander unvergleichbar.

¹ W. BREE: Das Vorkommen des Straßenstaubes. Art und Entstehung. Bauingenieur 1929, 10, 535.

² M. HAHN: Zur großstädtischen Verkehrshygiene. Gesundh.-Ing. 1928, 51, 232.

³ A. GÄRTNER: Leitfaden der Hygiene. 6. Aufl. Berlin: S. Karger 1914.

⁴ FLÜGGE-HEYMANN: Grundriß der Hygiene. 10. Aufl. Berlin: Julius Springer 1927.

⁵ L. ASCHER: Die Rauchplage in den Städten. Deutsch. Viertelj.schr. öffentl. Gesundh.-pflege 1910, 42, 115.

⁶ B. HEYMANN: Die Verfahren der quantitativen Bestimmung des Staubes in der Atemluft. Zentralbl. ges. Hyg. 1931, 24, 1.

Tabelle 27. Einige Angaben über die nach dem Schrifttum in der Luft enthaltene Staubmenge und über die Staubteilchen¹.

Angaben von bzw. zitiert nach	Staubmenge (Gewicht) in 1 cbm Luft mg	Angaben über den Ort der Entahme und dergl.
GÄRTNER ² , FLÜGGE ³ und FLÜGGE-HEYMANN ⁴ GOTSCHLICH ⁵	0,2—25 0,52—3,48 (2,66 im Durchschnitt)	In den Straßen der Städte In 32 deutschen Großstädten
RUBNER, v. GRUBER und FICKER ⁶ FLURY-ZERNIK ⁷	23 6	In Paris bei trockenem Wetter Desgleichen nach Regen
RUBNER, v. GRUBER und FICKER ⁶ zit. nach FODOR WELDELT ⁸	Auf dem Lande 0,25—4,5 0,24—0,77	In Budapest, 5 m über dem Erdboden
PALMER, COLEMAN und WARD ⁹	3—4,5 0,15 1,77 17,65 4,60 2,47	In Landluft bei trockenem Wetter Desgleichen bei feuchtem Wetter Im Freien auf einem Institutsbalkon der Stadt New York Im Freien, Wolkenkratzerstraße (untere Stockwerke) New York Desgleichen 10. Stockwerk Desgleichen 58. Stockwerk
Staubteilchen in 1 ccm Luft		
FLÜGGE ³ und FLÜGGE-HEYMANN ⁴ THIESING ¹⁰	500—5000 100000—500000 3200 130000 5000 45000 400000 150000 500 5000 1080 210—260	Auf dem Lande In größeren Städten Nach Regen Bei klarem, trockenem Wetter In Edinburgh bei klarer Luft Desgleichen bei trüber Luft In London } im Mittel In München } Auf dem Lande bei klarer Luft Desgleichen bei trüber Luft Am Schliersee Auf dem Rigi
FLURY und ZERNIK ⁷ WELDELT ⁸ PFAFF ¹¹	50000—200000 200—300 32000 130000 30—400 250—2800 200 mindestens 4000	Großstadt überhaupt Auf dem Rigi Bei Regen } nach AITKEN bei schönem Wetter } In Davos In Saarbrücken Bei Schneefall In einer Großstadtstraße mit starkem Autoverkehr

¹ Vgl. auch — insbesondere über das Vorkommen von Ruß (Kohlenstaub) in der Luft — A. FRUBÖSE: Die Bedeutung der verunreinigten Luft für die menschliche Gesundheit, mit besonderer Berücksichtigung der Großstädte und Industriebezirke. Veröffentl. Med.verwaltung 1927, 23, Nr. 10.

² A. GÄRTNER: Leitfaden der Hygiene. 6. Aufl. Berlin: S. Karger 1914.

³ C. FLÜGGE: Grundriß der Hygiene. 9. Aufl. Berlin u. Leipzig: de Gruyter & Co. 1921.

⁴ FLÜGGE-HEYMANN: Grundriß der Hygiene. 10. Aufl. Berlin: Julius Springer 1927.

⁵ E. GOTSCHLICH: Handbuch der hygienischen Untersuchungsmethoden, Bd. III. Jena: Gustav Fischer 1929.

⁶ M. RUBNER, M. v. GRUBER u. M. FICKER: Handbuch der Hygiene, Bd. I. Berlin: S. Hirzel 1911.

⁷ F. FLURY u. F. ZERNIK: Schädliche Gase. Berlin: Julius Springer 1931.

⁸ R. WELDELT: Die Luft in den Städten. Wasser u. Gas 1922/23, 13, 643.

⁹ G. T. PALMER, L. V. COLEMAN u. H. C. WARD: A study of methods for determining air dustiness. Amer. Journ. publ. Health 1916, 6, 1049.

¹⁰ H. THIESING: Der Sieg über den Straßenstaub. Städtereinigung 1927, 19, 505.

¹¹ J. PFAFF: Vom Feinstaub der Stadt- und Zimmerluft. Gesundh.-Ing. 1934, 57, 57.

Staubbestimmungen in der Luft zur Auswertung ihrer Ergebnisse in hygienischer Hinsicht haben nur Zweck, wenn durch sie die Staubzahl, d. h. die Zahl der Staubteilchen in 1 ccm Luft, ferner die Zahl der Staubteilchen unterhalb einer bestimmten Größenordnung, in der Regel unter 10μ , und schließlich der Anteil an gesundheitsgefährlichen Stoffen, vor allem an kieselsäurehaltigen und Metallteilchen ermittelt werden kann. Das ist neuerdings durch das Zeißsche Freiluftkonimeter¹ (vgl. auch Untersuchungsmethoden) ermöglicht. Hierdurch soll aber einzelnen anderen Staubbestimmungsmethoden ihr jeweiliger Wert nicht abgesprochen werden, sofern ihre Ergebnisse nicht etwa in gesundheitlicher Hinsicht ausgewertet werden.

Umfangreiche Staubuntersuchungen mit dem Zeiß-Konimeter, bei welchen vor allem hygienische Gesichtspunkte in den Vordergrund gestellt wurden, hat LÖBNER (1934)² in Leipzig und neuerdings auch in Berlin (1936)³ vorgenommen. Bei beiden Untersuchungen kommt das von LÖBNER entwickelte Verfahren der Staubverteilungsmessung zur Anwendung und erweist sich gerade für hygienische Staubuntersuchungen als sehr brauchbar. Mit diesem Verfahren kann die Staubverteilung über ein großes Gebiet in wenigen Stunden festgestellt werden. Unter Zuhilfenahme eines Kraftwagens können die Staubgehalte der Straßenluft — nur medizinisch wirksamer Staub $\leq 20 \mu$ wird berücksichtigt — in etwa $1\frac{1}{2}$ m über der Straßenoberfläche an zahlreichen Stellen des Untersuchungsgebietes rasch hintereinander gemessen werden. Die gemessenen Staubgehalte, in eine Karte des Untersuchungsgebietes eingetragen und von Linien gleichen Staubgehaltes umzogen, ergeben das Bild der Staubverteilung.

Eine solche Staubverteilung gibt sofort einen Überblick über die Staubverhältnisse im betreffenden Gebiet und gestattet die Feststellung der Lage noch unbekannter Staubquellen und deren Wirkungsbereich auf ihre Umgebung; es lassen sich aus ihr Anhaltspunkte gewinnen, die für die Beurteilung der Filterwirkung, für Neuerrichtung bzw. Verbesserung von Grünanlagen zum Schutz gegen Verstaubung durch benachbarte Staubquellen von Bedeutung sind.

Der meist in Relativangaben dargestellten Staubverteilung wird eine Tabelle mit den gemessenen Absolutwerten des Staubgehaltes der Luft und den meteorologischen Bedingungen während der Untersuchungszeit beigegeben. Die Absolutwerttafel dient zur mengenmäßigen Beurteilung der Staubverhältnisse. Die artmäßige Analyse der Konimeter-Staubbilder, die für die hygienische Bewertung der gemessenen Luftverunreinigung von großer Bedeutung ist, kann, sobald sie genügend ausgebaut ist, ohne weiteres an den gewonnenen Staubproben vorgenommen werden.

Durch vergleichende Staubuntersuchungen zu verschiedenen Jahreszeiten konnte LÖBNER feststellen, daß die Staubentwicklung und -verteilung in Großstädten hauptsächlich beeinflussenden Ursachen im Winter der Hausbrand und im Sommer ausschließlich der Verkehr sind. Die Tabelle 28 (s. S. 539), einer Veröffentlichung von LÖBNER⁴ entnommen, bringt z. B. eine Gegenüberstellung der absoluten Staubgehalte der Berliner Straßenluft im Winter 1935/36 und Sommer 1936.

Aus dieser Tabelle ist zweifellos schon zu ersehen, daß der Staub im Sommer sein Herkommen einer ganz anderen Quelle verdankt als im Winter. In

¹ Vgl. H. LEHMANN, F. LOEWE u. K. A. TRÄNKLE: Das Zeißsche Freiluftkonimeter. Arch. Hygiene 1934, 112, 141.

² A. LÖBNER: Horizontale und vertikale Staubverteilung in einer Großstadt. Veröffentlich. Geophysik. Inst. Univ. Leipzig 1935, 7, H. 2.

³ A. LÖBNER: Methodik und Ergebnisse von Staubbestimmungen im Freien mit dem Zeißschen Freiluftkonimeter. Gesundh.-Ing. 1937, 60, 97.

⁴ A. LÖBNER: Vergleichende Untersuchungen über den Staubgehalt der Großstadtluft im Winter und Sommer. Kleine Mitt. Landesanst. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1937, 13, 181.

Tabelle 28. Mittlere Staubgehalte der Straßenluft Berlins in den Vormittagsstunden von 9—12 Uhr (Staubgehalte in den einzelnen Ortsteilen).

Ortsteil	Staubgehalt G im		Änderung (G _{So} /G _{Wi} —1) · 100 %
	Winter 1935/36 Staubteilchen/l	Sommer 1936 Staubteilchen/l	
Siemensstadt	10 800	9 100	— 16
Westend	8 200	7 900	— 4
Charlottenburg	16 900	9 300	— 45
Wilmerdorf	11 100	9 300	— 16
Dahlem	8 700	8 600	— 1
Steglitz	13 300	6 500	— 51
Tempelhof	12 100	7 000	— 42
Neukölln	16 900	8 400	— 50
Lichtenberg	15 300	7 900	— 48
Wedding	12 100	7 900	— 35
Moabit	13 900	9 500	— 32
Tiergarten	9 600	16 600	+ 73
Mitte	12 900	13 700	+ 6
Gesamt- untersuchungsgebiet	12 100	9 400	— 22

Meteorologische Verhältnisse:

Temperatur	1° C	16° C
Relative Feuchte	85%	70%
Wind	W 1 m/s	SW 5 m/s
Allgemein	meist bedeckt, Straßen feucht, Verkehr mäßig	meist bedeckt, Straßen trocken, Verkehr sehr stark

fast allen Ortsteilen ist eine Abnahme des Staubgehaltes der Straßenluft im Sommer festzustellen und nur in einem bzw. zwei Stadtteilen eine wesentliche Erhöhung (Tiergarten + 73%, Mitte + 6%). Die Zusammensetzung des Winterstaubes ist dabei sehr einheitlich (feinste Teilchen von etwa gleichmäßiger Größe 2μ), im Sommerstaub dagegen sind die charakteristischen Verkehrsstaube (wie Asphaltabrieb, Sand, Autoruß) besonders in den Stadtteilen Tiergarten und Mitte in großen Mengen festzustellen. Beachtet man die Gesundheitsschädlichkeit von Sand und Asphalt (Teer), so dürfte wohl dem Sommerstaub die größere hygienische Bedenklichkeit zukommen, um so mehr als auch die absoluten Sommerwerte in verkehrsreichen Gebieten sehr wesentlich höher liegen als der winterliche Durchschnittswert im Gesamtgebiet.

LÖBNER hat die Staubverteilungsmessung auch in der Senkrechten durchgeführt¹ und kommt zu verschiedenen Staubschichten über der Großstadt. So liegt dicht über dem Boden bis etwa in das erste Stockwerk der Häuser eine Staubschicht, die dem Verkehr auf der Straße zuzuschreiben ist, eine zweite Staubschicht dicht über der Häuserhöhe entstammt dem Hausbrand, und schließlich fand LÖBNER in etwa 60 m Höhe eine dritte Staubschicht, die er den hohen Fabrikschornsteinen der Stadt zuschreibt. Das Wesen und Verhalten dieser Staubschichten über der Stadt in Abhängigkeit von den meteorologischen Bedingungen der Außenluft stellen einen wesentlichen Faktor für die allgemeine Verstaubung der Großstadt dar.

Hinsichtlich des Staubgehaltes der Luft in geschlossenen, nichtgewerblichen Räumen kann gelten, daß dieser, wenigstens in der Feinheit, in der er

¹ A. LÖBNER: Horizontale und vertikale Staubverteilung in einer Großstadt. Veröffentlich. Geophysik. Inst. Univ. Leipzig 1935, 7, H. 2.

nach dem oben Gesagten hygienisch bedenklich ist, ungefähr gleich dem der Außenluft ist, wie dies PESCH¹ dargetan hat und wie aus den, seiner Arbeit

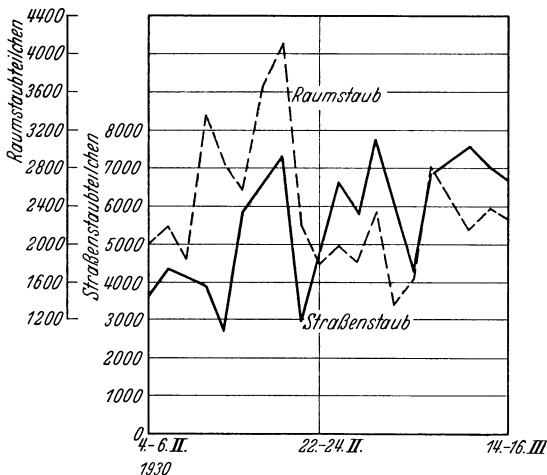


Abb. 2. Die während 5 Wochen gleichzeitig gewonnenen Straßen- und Raumstaubwerte. (Nach PESCH.)

entnommenen graphischen Darstellungen (Abb. 2 und 3) hervorgeht (Parallelität zwischen Straßen- und Raumstaubzunahme und -abnahme, zwischen Verkehr in den Räumen (Aufwirbelung!) und Staubgehalt der Luft). Dies gilt allerdings nicht für Räume mit starken Menschenansammlungen, z. B. in Ausstellungshallen, Theatern, Kinos, Gaststätten, Verkehrsmitteln usw.

Auch bezüglich des Staubvorkommens in nichtgewerblichen Räumen sind bisher keine vergleichbaren Unterlagen vorhanden. Die im Schrifttum enthaltenen Ergebnisse von Untersuchungen, wie sie — gleich

denen in der freien Luft — mit den verschiedensten Methoden durchgeführt wurden, finden sich in der Tabelle 29 (s. S. 541).

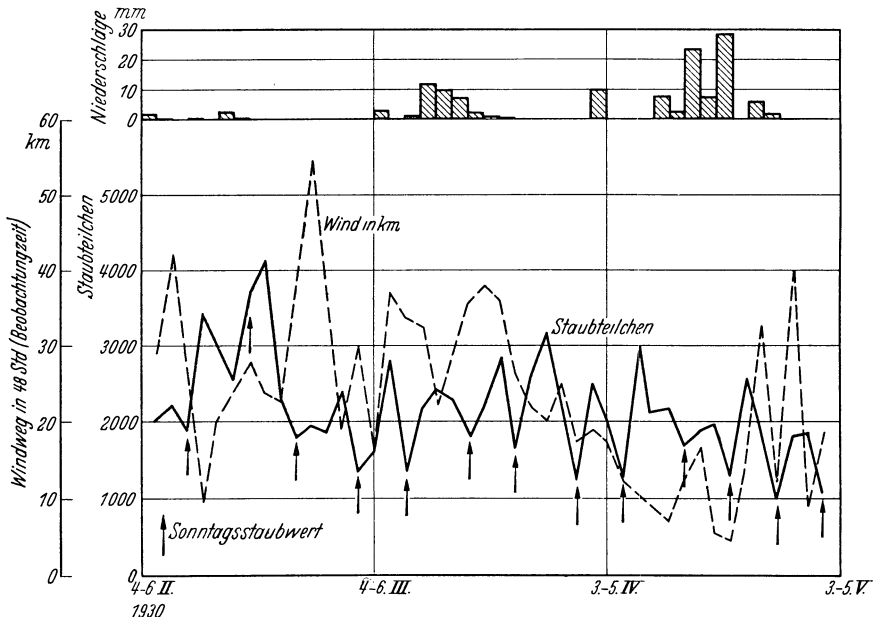


Abb. 3. Die nach dem mikroskopischen Staubbestimmungsverfahren in 3 Beobachtungsmonaten gewonnenen Tagesstaubwerte, die den in einem Raum für die Staubbildung wichtigen Verkehr deutlich erkennen lassen. (Nach PESCH.)

Durch Verwendung von arsenhaltigen Schädlingsbekämpfungsmitteln zum Beizen von Saatgetreide, zur Schädlingsbekämpfung im Obst- und

¹ K. L. PESCH: Mikroskopische Staubbestimmung in Räumen. Arch. Hygiene 1931, 105, 61.

Tabelle 29. In nichtgewerblichen Räumen ermittelte Staubwerte.

Angaben von bzw. zitiert nach	Staubmenge (Gewicht) in 1 cbm Luft mg	
FLURY und ZERNIK ¹	1— 2 8—10	In Wohnzimmern In Schlafzimmern
LEHMANN, ENGEL, WENZEL ²	0 1,6	In Studierzimmern In Wohn- und Kinderzimmern
PALMER, COLEMAN and WARD ³	7,06 21,20 31,8	Im Warenhaus (Erdgeschoß) Im Frühstücksraum einer Schule Auf Untergrundbahnsteig
	Staubteilchen in 1 cem Luft	
RUBNER, v. GRUBER und FICKER ⁴	175000 300000 400000 350000	Im Sitzungssaal vor der Sitzung nahe Erdboden Desgleichen nahe der Decke Desgleichen nach der Sitzung nahe Erdboden Desgleichen nahe der Decke
WELDERT ⁵	1 860 000	In Zimmerluft
PFÄFF ⁶	640 und 760	In gut gereinigtem Zimmer

Weinbau und in der Forstwirtschaft kann es zu direkten Schädigungen von Menschen durch Einatmung der mit den Mitteln geschwängerten Luft⁷, aber auch zu indirekter Schädigung durch Genuß von Früchten, an denen solche Präparate haften, kommen. Arsen- und Bleipräparate werden als Vernebelungsmittel, als Spritzmittel (Schweinfurter Grün und Verwandte, Bleiarseniat), als Stäubemittel (hauptsächlich Calciumarseniat und die oben genannten) und als Streumittel verwendet, deren Rückstände erfahrungsgemäß längere Zeit auf Obst und Trauben haften. So sind seit 1924 im badischen Weinbaugebiet im Kaiserstuhl 94 schwere Arsenvergiftungen mit 22 Todesfällen vorgekommen, und in Forsten, in denen die Forleule mit Arsenverstäubung bekämpft wird, beobachtete man das Verschwinden der Singvögel⁸. Desgleichen sind Gesundheitsschädigungen vom Charakter der akuten und chronischen Arsenvergiftung bei Weinbauern in der Umgegend von Freiburg i. Br. beobachtet worden, die auf den Arsengehalt der Rebschädlingsbekämpfungsmittel, insbesondere der staubförmigen Mittel, zurückgeführt werden; unterstützt wurden die Schädigungen durch den sog. „Haustrunk“, den zweiten Preßsaft der Reben, während der Verkaufswein sich als arsenfrei erwies (DÖRLE und ZIEGLER⁹). BAADER¹⁰ berichtet über Massenvergiftungen von Tieren, Vergiftungen von Weidevieh und über Arsen-

¹ F. FLURY u. F. ZERNIK: Schädliche Gase. Berlin: Julius Springer 1931.

² K. B. LEHMANN, ENGEL u. WENZEL: Beihefte zum Zentralblatt für Gewerbehygiene, Bd. I, Nr. 2. Berlin-Leipzig: Verlag Chemie G. m. b. H. 1925.

³ G. T. PALMER, L. V. COLEMAN u. H. C. WARD: Amer. Journ. publ. Health 1916, 6, 1049.

⁴ M. RUBNER, M. v. GRUBER u. M. FICKER: Handbuch der Hygiene, Bd. I. Berlin: S. Hirzel 1911.

⁵ R. WELDERT: Die Luft in den Städten. Wasser u. Gas 1922/23, 13, 643.

⁶ J. PFÄFF: Der Staub und das ultraviolette Licht. Naturforscher 1930, 7, 197.

⁷ P. MANTHEY: Über die Gefahren der Anwendung arsenhaltiger Mittel gegen Schädlinge. Zeitschr. Desinf.- u. Gesundh.wesen 1931, 23, 245.

⁸ Zit. nach W. KOLLATH: Grundlagen, Methoden und Ziele der Hygiene. Leipzig: S. Hirzel 1937.

⁹ M. DÖRLE u. K. ZIEGLER: Schädigungen bei Rebschädlingsbekämpfung. Zeitschr. klin. Med. 1929, 112, 237. Ref. Deutsch. Zeitschr. ges. gerichtl. Med. 1931, 16, 99.

¹⁰ E. W. BAADER: Arsenvergiftungen bei der Schädlingsbekämpfung mit Flugzeugen. Med. Welt 1929, 3, 1285.

vergiftung eines Flugzeugführers, der bei der Waldschädlingsbekämpfung aus dem Flugzeug täglich 3000—4000 kg, im Höchstfall 10000 kg Arsencalciumcarbonat abwarf. In Organen von durch Verwendung von arsenhaltigen Stäubemitteln vergiftetem Weidevieh wurden nach KRÜGER¹ bei Kühen in 100 g Leber 0,5 mg, in 100 g Milch 0,4 mg Arsen, berechnet auf Arsen trioxyd (As_2O_3), nachgewiesen. Über die Schädigung von Fischen in Gewässern, die durch die Forstschädlingsbekämpfung mit arsenhaltigen Mitteln in Mitleidenschaft gezogen wurden, berichtet BANDT² und stellt in Versuchen die letale Dosis für empfindliche Fische (Forellen) mit 20—25 mg/l, im übrigen mit 25 bis 30 mg/l As_2O_3 fest.

Nach dem Behandeln der Früchte bzw. der Pflanzen mit arsenhaltigen Stäube-, Spritzmitteln u. dgl. können Reste derselben auf diesen haften bleiben und eine Gefahr für den Menschen beim Genuß bilden. So wurden nach LENDRICH³ 1926/27 auf amerikanischen Äpfeln von verschiedenen Sorten auf je 1 kg 2,20—850 mg Arsen (As_2O_3) und 0,34—17,12 mg Blei nachgewiesen, wovon nach Reinigung der Früchte immer noch 0,16—4,10 mg Arsen und 0,08 bis 6,56 mg Blei an der Schale haften. Auch auf deutschen Trauben wurden beide Giftstoffe als Rückstand des Spritzverfahrens festgestellt, was zu einem Verbot bleihaltiger Spritzmittel im Weinbau⁴ geführt hat. WASER⁵ bezeichnet den höchstzulässigen Arsengehalt bei bespritztem Obst und Gemüse mit 0,1 mg As/kg. LOCKEMANN⁶ berichtet von einem Massensterben von Flugbienen nach Bestäubung von in Blüte stehenden Rapsfeldern mit Gralit, einem arsenhaltigen Mittel; die untersuchten Honigproben enthielten jedoch nicht mehr Arsen, als dies normal vorkommt (auf 5—10 Millionen Gewichtsteile Honig 1 Gewichtsteil Arsen).

Aber auch in der Umgegend von Industriewerken kann es zu Verunreinigungen der Luft durch Arsenstaub kommen. So berichtet SOWDEN⁷ über Nachprüfung von Flugstaubentwicklung aus Schornsteinen eines Elektrizitätswerkes, wobei er in den Staubproben 7—500 Teile Arsen auf 1 Million Staubteilchen fand; das Arsen entstammte der Feuerungskohle, die Einatmung solcher Luft wird als bedenklich bezeichnet.

2. Belebte Bestandteile (Bakterien usw.).

Lebewesen kleinster Art (Mikroorganismen), wie Bakterien, Sproß-, Schimmelpilze u. dgl. können sich sowohl in ihrer Lebens- (Vegetations-)form als auch in ihrer Dauer- (Sporen-)form in der Luft kürzere oder längere Zeit entweder frei schwebend oder an Staubkörnern angeheftet halten. Der im vorhergehenden Abschnitt behandelte Staub der Luft kann somit auch als Transportmittel für Mikroorganismen saprober oder pathogener Natur dienen.

Die Frage des Vorkommens von Kleinlebewesen in der Luft hat bis in das Zeitalter der Entdeckung der Bakterien hinein eine bedeutsame Rolle gespielt

¹ K. KRÜGER: Vergiftungserscheinungen an Weidevieh nach der Verwendung von arsenhaltigen Stäubemitteln. Nachr.-Bl. deutsch. Pflanzenschutz 1933, 13, 1.

² H. J. BANDT: Über die Giftwirkung arsenhaltiger Bestäubungsmittel zur Bekämpfung von Forstschädlingen auf Fische. Deutsch. Forstztg. 1932, 47, Nr. 8.

³ K. LENDRICH: Die Bedeutung der Schädlingsbekämpfung mit Arsen und Bleiverbindungen in der Landwirtschaft für die Lebensmittelversorgung. Arch. Hygiene 1928, 100, 57. ⁴ RGBl. 1928, I, 137.

⁵ E. WASER: Über den zulässigen Gehalt von Lebensmitteln an Arsen. Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene (Zürich) 20, 147. Ref. C. 1929, 100II, 1236.

⁶ G. LOCKEMANN: Über den Arsengehalt von Honig und Bienen nach Verstäubung arsenhaltiger Schädlingsbekämpfungsmittel. Z. 1935, 69, 80.

⁷ G. SOWDEN: Luftverunreinigung durch Arsenstaub. Ref. Zentralbl. ges. Hyg. 1928, 17, 18.

im Streit um die Urzeugung und um die Entstehungsursache schwerer Seuchen¹. Die Theorie der Urzeugung wurde einwandfrei durch H. HOFFMANN 1860 und L. PASTEUR 1861 durch den experimentellen Beweis, daß in der Luft befindliche kleinste, aber unsichtbare Lebewesen die Entstehung lebender Wesen aus toten Stoffen vortäuschen, widerlegt. Seit den Zeiten eines Hippokrates glaubte man, daß die Seuchen durch ein in der Luft befindliches fauliges Sekret, das sog. Miasma verursacht würden, eine Lehre, die bis in die bakteriologische Zeit hinein, z. B. in der Sewage-(Kanalgas-)theorie der Engländer², nach der die Keime übertragbarer Krankheiten aus einer mit Fäulnisgasen beladenen Luft unmittelbar entstehen können, eine bedeutsame Rolle gespielt hat. Als man nach der Entdeckung der Bakterien diese Kleinlebewesen in unendlich großen Mengen auch in der Luft nachweisen konnte, lag der Gedanke nahe, nun auch der Luft eine große Rolle bei der Übertragung ansteckender Krankheiten zuzuschreiben. Schon TYNDALL³ wies 1881 auf die Möglichkeit solcher Krankheitsübertragungen durch die Luft hin. R. KOCH und seine Schüler lehrten, daß die Tuberkulose durch in die Atemluft des Menschen gelangenden feinsten, trockenen und mit Tuberkelbacillen behafteten Staub entstehe. Die Versuche FLÜGGES und seiner Schüler hingegen drängten diese Lehre gegen Ende der 90er Jahre des verflorbenen Jahrhunderts zugunsten der sog. Tröpfcheninfektion, bei der nicht die Luft unmittelbar, sondern die vom Menschen beim Husten, Niesen usw. gebildeten Wassertröpfchen die Träger der Tuberkelbacillen sind, zurück. Hiermit war die Zeit der Luft-Bakterienfurcht, die zu manchen grotesken „Schutzmaßnahmen“ geführt hat, vorüber.

Wir wissen heute, daß den Mikroorganismen in der freien Luft als Krankheitserregern keine Bedeutung beizumessen ist, weil es weithin durch die Luft übertragbare Krankheiten gar nicht gibt, und daß diese Art der Ausbreitung vielmehr fast ausschließlich auf geschlossene Räume beschränkt ist, in diesen aber so viele andere schädliche Beimengungen, wie scharfe oder giftige Gase und Staubarten, auf den Menschen wirken, daß daneben die allgemeine Schädigung durch die Bakterien im Staub ziemlich geringfügig erscheint (v. VAGEDES³). Hingegen werden sonstige Mikroorganismen in der Luft im Haushalte des Menschen, z. B. auf dem Gebiete der Lebensmittelhaltung, eine, wenn auch bescheidene, Bedeutung haben. So stellte v. DARÁNYI⁴ im Freien bis zu 50% sporentragende, saprophytische Bacillen, die meistens mit den Heubacillen verwandt waren, ferner fäulnisserregende, sporentragende Bakterien aus dem Darminhalt verschiedener Tiere fest, während deren relative Menge in von Menschen bewohnten Räumen kleiner war. Mit den Dungstoffen wächst auch die Zahl der säurefesten Bakterien, während der Gehalt der Luft an Colikeimen verhältnismäßig klein (kaum 1%) ist. *Staphylococcus albus* kommt in überraschend hoher Zahl in von Menschen bewohnten Räumen vor.

Hinsichtlich des Gehaltes der Luft im Freien und in geschlossenen nicht-gewerblichen Räumen an Mikroorganismen sind wir heute in einer ähnlich

¹ Vgl. H. LEHMANN: Entwicklung, Zweck und Ziel der Lufthygiene im Hinblick auf die menschliche Gesundheit und öffentliche Gesundheitspflege. Kleine Mitt. Landesanst. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1932, 8, 308. — Vgl. K. v. VAGEDES: Über Bakterien und ihre Beziehungen zur Wasser-, Boden- und Lufthygiene. Kleine Mitt. Landesanst. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1933, 9, 253. — Vgl. H. LEHMANN: Die Welt der Bakterien. Leipzig: L. Voß 1931.

² Vgl. hierzu P. FELDMANN: Diss. Würzburg 1926. Teildruck: Hygienisch-psychologische Studien über die Kanalgastrheorie. Deutsch. Zeitschr. öffentl. Gesundh.pflege 1925/26, 2, 206.

³ K. v. VAGEDES: Über Bakterien und ihre Beziehungen zur Wasser-, Boden- und Lufthygiene. Kleine Mitt. Landesanst. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1933, 9, 253.

⁴ J. v. DARÁNYI: Qualitative Untersuchung der Luftbakterien. Arch. Hygiene 1926, 96, 182.

Tabelle 30. Keimzahl in der freien Luft und in geschlossenen Räumen.

Angaben von bzw. zitiert nach	Keime	Schimmelpilze	Ort
	in 1 cbm Luft		
a) Keimzahl in der freien Luft			
MIQUEL, zitiert nach GÄRTNER ¹	Bis zu 3480	—	Paris, Rue de Tivoli
	494	—	Parc de Montsouris, im Frühjahr
	650	—	Desgleichen, im Sommer
	380	—	Desgleichen, im Herbst
	260	—	Desgleichen, im Winter
MIQUEL, zitiert nach STÖCKICHT ² GOTSCHLICH ³	5445	1680	Paris
	300	205	Parc de Montsouris
	5000 im Durchschnitt	—	Paris, Straßenluft, Durchschnitt
PRAUSNITZ ⁴	100—1000	Schimmelpilze überwiegen	Luft im Freien
BUHTZ ⁵	200—1000	etwa die Hälfte Schimmelpilze	Berlin, Straßenluft bei trockenem Wetter (100 m über der Straße etwa noch 1/3 der Keime)
MIQUEL, zitiert nach RUBNER, v. GRUBER und FICKER ⁶	1865—9780	—	Paris, Place Loban
	170—590	—	Parc de Montsouris } Durchschnitt der Jahre 1881—1890
FLÜGGE, zitiert nach v. VAGEDES ⁷	100—200	400—800	—
MIRONE, zitiert nach v. VAGEDES ⁷	960—3980	—	Straßen von Turin
UFFELMANN, zitiert nach RUBNER, v. GRUBER und FICKER ⁶	150—1300	—	Universitätshof Rostock im Sommer
	150—750	—	Desgleichen im Freien
	50—300	—	Desgleichen am Seestrande
b) Keimzahl in geschlossenen Räumen			
PRAUSNITZ ⁴	2000—50000	—	Bewohnte Räume
NEUMANN, zitiert nach GÄRTNER ¹	8000—14000	—	Baracken von Moabit, morgens während der Reinigung
	2000	—	Desgleichen, mittags
	400—1300	—	Desgleichen, abends, 2 Stunden nach dem Schlafengehen
HESSE, zitiert nach v. VAGEDES ⁷	3000	—	Schulzimmer, 8 Uhr, vor Betreten der Schulräume
	21000	—	Desgleichen, 9 1/2 Uhr, während des Unterrichts
	40000	—	Desgleichen, 11 1/2 Uhr, bei Ver- lassen des Raumes

unglücklichen Lage wie in bezug auf die Staubbestimmung. Es sind für die Keimzahlbestimmung in der Luft viele Methoden — wenn auch glücklicherweise

¹ A. GÄRTNER: Leitfaden der Hygiene. 6. Aufl. Berlin: S. Karger 1914.

² K. STÖCKICHT: Staub und Luftkeime. Delbag-Mitt. 1924, 4.

³ E. GOTSCHLICH: Handbuch der hygienischen Untersuchungsmethoden, Bd. III. Jena: Gustav Fischer 1929.

⁴ W. PRAUSNITZ: Grundzüge der Hygiene. 10. Aufl. München: J. F. Lehmann 1916.

⁵ G. BUHTZ: Die Beurteilung der durch die Zunahme des Kraftwagenverkehrs bedingten Belästigung der Bevölkerung und der hiergegen zu ergreifenden Maßnahmen vom Standpunkte der öffentlichen Gesundheitspflege. Veröffentl. Med.-verwaltung 1929, 30, Nr. 2, 49.

⁶ M. RUBNER, M. v. GRUBER u. M. FICKER: Handbuch der Hygiene, Bd. I. Berlin: S. Hirzel 1911.

⁷ K. v. VAGEDES: Über Bakterien und ihre Beziehungen zur Wasser-, Boden- und Lufthygiene. Kleine Mitt. Landesanst. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1933, 9, 253.

nicht so zahlreich wie bei der Staubbestimmung — angegeben worden, deren Ergebnisse aber in ihrer hygienischen Verwertbarkeit ebenso unvergleichbar sind wie diejenigen der früher vorgenommenen Staubbestimmungen. Das gilt auch für die von SCHÄFER¹ kürzlich in der Straßenluft von Leipzig durchgeführten Untersuchungen auf Bakterien und Pilze. Die Zusammenstellung in Tabelle 30, (s. S. 544), die jedoch bei weitem keinen Anspruch auf Vollständigkeit macht, möge dies dartun.

Während die in der Luft vorhandenen Mikroorganismen für die Wirtschaft des Menschen von Bedeutung sein können, muß die Lufthygiene naturgemäß Wert darauflegen, ob und gegebenenfalls in welcher Zahl krankheitserregende (pathogene) Mikroorganismen in der Atemluft des Menschen sowohl im Freien als auch in geschlossenen nichtgewerblichen Räumen vorhanden sind.

Das werden — außer den durch die Luft übertragbaren Viruskrankheiten Pocken und Psittakose² (bei Grippe ist dies noch unentschieden) — im allgemeinen nur solche sein, die einer gewissen Austrocknung widerstehen können. Außer den Tuberkelbacillen sind dies die Erreger des Milzbrandes, des Wundstarrkrampfes, des Gasbrandes, ferner Eitererreger und — selten — Diphtheriebacillen³ sowie die nur hin und wieder beim Menschen Krankheiten verursachenden Sporen der Schimmelpilze. Die Haltbarkeit von Tuberkelbacillen in der Luft bzw. im Staube ist zeitlich begrenzt (vgl. hierüber unter anderem KIRSTEIN⁴), die Lebensdauer von Milzbrandern, zum mindesten in ihrer Sporenform, allerdings fast unbegrenzt. Über Erkrankungsmöglichkeiten von Mensch und Tier durch Schimmelpilze vgl. unter anderem SCHÜTZ⁵ und DREISBACH⁶.

Zur Beantwortung der Fragen auch nach dem — evtl. zahlenmäßigen — Vorkommen von Krankheitserregern in der freien Luft und in geschlossenen nichtgewerblichen Räumen reichen die bisher vorhandenen Untersuchungsergebnisse, insbesondere aber die hierfür verwendeten Apparaturen (vgl. Abschn. D, S. 595 ff.) noch nicht aus.

D. Die Untersuchung der Luft.

I. Physikalische Verfahren zur Untersuchung der Luft.

(Von A. HELLER, Berlin-Dahlem.)

Wie bereits früher im einzelnen dargetan worden ist (vgl. S. 498 ff.), haben die physikalischen Zustandsänderungen, denen die Luft unterworfen ist, mannigfache hygienische Bedeutung für den Menschen. So ist es verständlich, daß den physikalischen Verfahren zur Untersuchung der Luft schon früh die notwendige Beachtung zuteil geworden ist. Die physikalische Untersuchung der Luft erstreckt sich in der Regel auf die sog. sechs meteorologischen Elemente, nämlich: 1. Temperatur, 2. Feuchtigkeit, 3. Bewölkung (Sonnenscheindauer, Sonnenintensität), 4. Niederschläge (Regen und Schnee), 5. Luftdruck und

¹ K. SCHÄFER: Die Bakterienflora in den Straßen und auf den öffentlichen Plätzen der Stadt Leipzig. Diss. Leipzig 1935.

² W. F. WELLS: Air-borne infection and sanitary air control. Journ. ind. Hygiene 1935, 17, 253. — H. D. CHOPE u. W. G. SMILLIE: Air-borne infection. Journ. ind. Hygiene a. Toxic. 1936, 18, 780.

³ Vgl. unter anderem C. E. A. WINSLOW u. I. J. KLIGLER: A quantitative study of the bacteria in city dust. Amer. Journ. publ. Health 1912, 2, 663.

⁴ F. KIRSTEIN: Über die Dauer der Lebensfähigkeit von Tuberkelbacillen an flugfähigen Stäubchen. Zeitschr. Hygiene, Infekt.-Krankh. 1905, 50, 186.

⁵ W. SCHÜTZ: Eindringen von Pilzsporen in die Atemwege usw. Mitt. kaiserl. Gesundheits.-Amt 1884, 2, 208.

⁶ E. DREISBACH: Auch eine „Pilzvergiftung“. Münch. med. Wochenschr. 1913, 60, 591.

6. Wind (Richtung und Stärke). Witterung und Klima sind vorwiegend von dem Zusammenwirken dieser Elemente abhängig. Unter Witterung versteht man die Gesamtheit dieser Elemente für irgendeinen Ort oder Zeitpunkt, unter Klima die durchschnittlichen Werte dieser Elemente für einen Ort oder Landstrich auf Grund langjähriger Beobachtungen.

Die Ermittlung der einzelnen Werte für die meteorologischen Elemente ist Aufgabe der örtlichen Wetterdienststellen, deren übergeordnete Dienststelle, das Reichsamt für Wetterdienst, für einheitliche Durchführung und Auswertung der Messungen durch die Aufstellung von Richtlinien Sorge trägt. Die Verfahren findet man ausführlich in den Lehrbüchern der Meteorologie beschrieben, von denen hier das umfangreiche Werk von HANN-SÜRING¹ genannt sei. Wir beschränken uns an dieser Stelle auf einige allgemeine Bemerkungen über die Ermittlung der Werte.

1. Temperatur.

Zur Feststellung der Temperatur dienen genau eingestellte Thermometer mit einer Einteilung zwischen -30° und $+40^{\circ}$, weil in diesem Temperaturbereich (im allgemeinen zwischen -25° und $+35^{\circ}$) die Temperatur in Deutschland schwankt. Das Thermometer muß mit der Kugel frei in der beschatteten Luft hängen. Am zweckmässigsten werden die Thermometer an freien Geländestellen in 2—3 m über dem Erdboden befindlichen Lattengehäusen aufgestellt, so daß sie immer im Schatten stehen und doch von allen Seiten vom Wind oder Luftzug bestrichen werden können. Thermometer sollen nicht an den Außenwänden, auch wenn diese nach Norden gelegen sind, aufgestellt oder aufgehängt werden, weil an solchen Stellen die Luftbewegung beschränkt ist und die von der Wand zurückgestrahlte Wärme den Stand des Thermometers beeinflussen kann. Für genaue Ermittlungen der Lufttemperatur benutzt man das zuerst von ARAGO empfohlene Schleuderthermometer oder noch besser das ASSMANNsche Aspirationsthermometer. Das Verfahren der Temperaturmessung mit dem Schleuderthermometer besteht darin, kleinere auf der Röhre geteilte Thermometer an einer Schnur rasch im Kreise herumzuschwingen, bis ihr Stand sich nicht mehr ändert, während beim Aspirationsthermometer mittels einer besonderen Vorrichtung ein Luftstrom von 2—3 m/s Geschwindigkeit an der Kugel vorbeigesaugt wird (vgl. Aspirationspsychrometer; S. 549).

Von den Thermometerskalen kommen jetzt nur mehr die nach CELSIUS (C) benannte hundertteilige Skala und — in einigen ausländischen Staaten — die nach FAHRENHEIT (F) in Betracht. ($0^{\circ}\text{C} = 32^{\circ}\text{F}$; $100^{\circ}\text{C} = 212^{\circ}\text{F}$; demnach $1^{\circ}\text{F} = 0,555^{\circ}\text{C}$.)

2. Feuchtigkeit.

Die Luft vermag bei jeder Temperatur nur eine ganz bestimmte Menge Wasser in Dampfform aufzunehmen. Diese Wassermenge in g/cbm Luft nennt man die maximale Feuchtigkeit (vgl. Tabelle 31, S. 547). Der Feuchtigkeitsgehalt der Luft wird entweder als absolute oder als relative Feuchtigkeit angegeben. Unter absoluter Feuchtigkeit versteht man denjenigen Gehalt der Luft an Wasserdampf, ausgedrückt in g/cbm, welchen die Luft wirklich besitzt. Unter relativer Feuchtigkeit versteht man das Verhältnis des wirklich vorhandenen Wassergehalts der Luft zu dem für die betreffende Temperatur größtmöglichen Wassergehalt, ausgedrückt in von Hundert (%) des letzteren, d. h. also das Verhältnis von absoluter zu maximaler Feuchtigkeit. Sättigungsdefizit ist die Differenz

¹ HANN-SÜRING: Lehrbuch der Meteorologie. 4. Aufl. Leipzig: Chr. Herm. Tauchnitz 1926. (5. Aufl. des Buches erscheint demnächst.)

zwischen der größtmöglichen und der absoluten im Einzelfalle vorhandenen Wassermenge (maximale minus absolute Feuchtigkeit). Vielfach drückt man den Wasserdampfgehalt statt in Gewicht auch in Dampfspannung (Dampfdruck, Dunstdruck, Tension) in Millimeter Quecksilber oder in Millibar aus, wobei dann auch maximale, absolute und relative Dampfspannung und das Spannungsdefizit unterschieden werden.

Tabelle 31. Höchstmöglicher Wassergehalt in g/cbm Luft.
Höchstmögliche Wasserdampfspannung der Luft in mm Quecksilber
bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur ° C	Spannung	Gramm Wasser	Temperatur ° C	Spannung	Gramm Wasser	Temperatur ° C	Spannung	Gramm Wasser
—10	2,0	2,1	8	8,0	8,1	21	18,5	18,2
—8	2,4	2,7	9	8,5	8,8	22	19,7	19,3
—6	2,8	3,2	10	9,1	9,4	23	20,9	20,4
—4	3,3	3,8	11	9,8	10,0	24	22,2	21,5
—2	3,9	4,4	12	10,4	10,6	25	23,6	22,9
0	4,6	4,9	13	11,1	11,3	26	25,0	24,5
1	4,9	5,2	14	11,9	12,0	27	26,5	25,6
2	5,3	5,6	15	12,7	12,8	28	28,1	27,0
3	5,7	6,0	16	13,5	13,6	29	29,8	28,6
4	6,1	6,4	17	14,4	14,5	30	31,6	30,1
5	6,5	6,8	18	15,2	15,1	50	92,2	83,4
6	7,0	7,3	19	16,3	16,2	70	233,8	199,3
7	7,5	7,7	20	17,4	17,2			

Aus der Tabelle 31 geht hervor, daß für die Temperaturen bis zu 30° der Zahlenwert der Spannung in Millimeter Quecksilber etwa derselbe ist wie der Zahlenwert für Gramm Wasser im Kubikmeter Luft.

Das Sättigungsdefizit ist bei derselben relativen Feuchtigkeit, aber bei verschiedenen Temperaturen nicht gleich, sondern steigt jeweils mit der Temperatur schnell an, wie aus der Tabelle 32 zu ersehen ist.

Die absolute Feuchtigkeit läßt sich mit für die Praxis genügender Genauigkeit aus der relativen Feuchtigkeit unter Verwendung der in Tabelle 31

für die maximale Feuchtigkeit mitgeteilten Werte leicht bestimmen, wenn die Temperatur bekannt ist.

Beispiel. Relative Feuchtigkeit 40%, Temperatur $t = 20^\circ$; maximale Feuchtigkeit (vgl. Tabelle 31) 17,2 g/cbm. $\frac{17,2 \times 40}{100} = 6,9$ g/cbm ist der Wert für die absolute Feuchtigkeit.

Das genaueste, aber auch umständlichste Verfahren zur Bestimmung der absoluten Feuchtigkeit ist die gewichtsmäßige Ermittlung der in einem gemessenen Luftraum vorhandenen Wassermenge nach Absorption des Wassers durch konzentrierte Schwefelsäure oder Phosphorpentoxid (Phosphorsäureanhydrid P_2O_5). Eine gemessene Luftmenge wird durch zwei hintereinander geschaltete U-förmige Röhren hindurchgesaugt, die mit konzentrierter Schwefelsäure getränkte Bimssteinstückchen oder auch nur konzentrierte Schwefelsäure enthalten. Vor die Röhren schaltet man zweckmäßigerweise ein mit Watte gefülltes Röhrchen ein, um Staub, Ruß und andere feste Verunreinigungen

Tabelle 32. Sättigungsdefizit für
1 cbm Luft in Gramm.

Temperatur ° C	Relative Feuchtigkeit				
	40%	50%	60%	70%	80%
5	4,06	3,27	2,56	1,85	1,14
10	5,50	4,81	3,67	2,68	1,83
15	7,52	6,32	5,04	3,77	2,49
20	10,45	8,71	6,96	5,37	3,48
30	18,93	15,73	12,61	9,98	6,31
40	32,94	26,35	21,98	18,84	10,98

zurückzuhalten. Die Gewichtszunahme der U-Rohre gibt unmittelbar die in dem durchgesaugten Luftvolumen vorhandene Wassermenge an. Noch besser als Schwefelsäure eignet sich nach GAUTIER für die Absorption Phosphorperoxyd, das vorher bis zur Gewichtsbeständigkeit getrocknet ist. Bei Zimmertemperatur hat man je Liter Luft eine Gewichtszunahme von 2 bis höchstens 25 mg zu erwarten.

Nicht so genau, aber wesentlich einfacher in der Ausführung ist die Bestimmung der Luftfeuchtigkeit mit den aus den Lehrbüchern der Physik bekannten Geräten, den Hygrometern und den Psychrometern. Die Haarhygrometer beruhen auf der Eigenschaft tierischer oder pflanzlicher Fasern, sich bei steigender Feuchtigkeit zu verlängern bzw. bei abnehmender Feuchtigkeit kürzer zu werden. Hat man einmal die Stellung eines mit den Haaren verbundenen Zeigers bei vollständig mit Wasserdampf gesättigter und bei trockener Luft auf einer Skala festgelegt, so kann die Vondertzahl für die relative Feuchtigkeit abgelesen werden. Ein weit verbreitetes Gerät dieser Art ist das in Abb. 4 dargestellte Polymeter von LAMBRECHT.

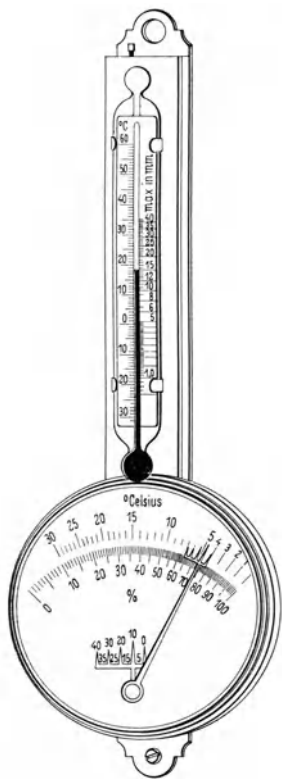


Abb. 4.
Polymeter von LAMBRECHT.
(Nach FUESS.)

meter beruhen auf der Eigenschaft tierischer oder pflanzlicher Fasern, sich bei steigender Feuchtigkeit zu verlängern bzw. bei abnehmender Feuchtigkeit kürzer zu werden. Hat man einmal die Stellung eines mit den Haaren verbundenen Zeigers bei vollständig mit Wasserdampf gesättigter und bei trockener Luft auf einer Skala festgelegt, so kann die Vondertzahl für die relative Feuchtigkeit abgelesen werden. Ein weit verbreitetes Gerät dieser Art ist das in Abb. 4 dargestellte Polymeter von LAMBRECHT. Auf der oberen langen Skala ist neben der Temperatur der Dampfdruck bzw. die maximale Dampfspannung bei der betreffenden Temperatur angegeben; hieraus und aus der am Haarhygrometer abgelesenen relativen Feuchtigkeit läßt sich der absolute Feuchtigkeitsgehalt der Luft berechnen und daraus das Sättigungsdefizit ermitteln.

Vor Benutzung des Haarhygrometers oder des Polymeters, nach dem Transport oder nach längerem Aufbewahren empfiehlt es sich, die Geräte mit einem Psychrometer auf richtige Anzeige zu prüfen. Das gleiche gilt für die auf dem Prinzip der Haarhygrometer beruhenden, jetzt viel benutzten Hygrographen, die, mit einem Uhrwerk versehen, den Gang der relativen Feuchtigkeit jeweils für 24 Stunden oder für eine Woche auf einem auf einer Trommel befestigten Registrierstreifen selbsttätig aufzeichnen. Diese Geräte leisten für Untersuchungen von längerer Dauer ausgezeichnete Dienste.

Die Psychrometer beruhen auf der Messung der Verdunstungskälte, die um so größer ist, je weniger Wasserdampf die Luft enthält. Zwei völlig gleiche und empfindliche Thermometer werden dazu nebeneinander in freier Luft aufgehängt. Während die Kugel des einen Thermometers trocken bleibt, wird die des anderen durch einen in ein kleines Gefäß mit Wasser tauchenden Baumwolldocht oder durch Umwickeln mit einem nassen Musselinlappen beständig feucht gehalten. Von den bekannten und viel verwendeten Geräten dieser Art seien hier erwähnt: das AUGUSTSche Verdunstungspsychrometer, das SCHLEUDERpsychrometer und das ASSMANNsche Aspirationspsychrometer.

Das zur Zeit wohl am meisten benutzte Aspirationspsychrometer von ASSMANN zeigt die Abb. 5 (s. S. 549).

Die beiden Thermometer sind hier in ein Metallgehäuse gefaßt, dessen Außenflächen poliert sind, um Strahlungseinflüsse auf die Thermometergefäße

möglichst auszuschalten. Durch einen oben angebrachten Ventilator, der durch eine Metallfeder getrieben wird, wird an beiden Thermometern, von denen das eine unten mit einem nassen Musselinläppchen umgeben ist, ein gleichmäßiger Luftstrom von 2—3 m/s Geschwindigkeit vorbeigesogen. Nachdem sich die Quecksilbersäule des feuchten Thermometers auf einen bestimmten Punkt eingestellt hat, also nicht mehr weiter sinkt, liest man den Stand der beiden Thermometer ab und berechnet daraus die absolute Feuchtigkeit. Ist die Temperatur des trockenen Thermometers t , die des feuchten t' , die maximale Dampfspannung bei der Temperatur t' , in mm Hg ausgedrückt, e' (vgl. Tabelle 31 S. 547)¹ und die gesuchte Dampfspannung e , so gilt die Formel von SPRUNG:

$$e = e' - \frac{1}{2} (t - t') \cdot \frac{p}{755},$$

wobei p der mittels des Barometers gemessene Luftdruck (mm Hg) ist. Die relative Feuchtigkeit erhält man aus e , wenn man den Wert e durch die der Temperatur des trockenen Thermometers entsprechende Maximaldampfspannung dividiert und das Ergebnis mit 100 multipliziert.

Aus der relativen Feuchtigkeit und der maximalen Dampfspannung kann ferner der Taupunkt berechnet werden. Der Taupunkt ist diejenige Temperatur, für welche die Luft bei der vorhandenen absoluten Feuchtigkeit mit Wasserdampf gesättigt sein würde. Bei weiterer Abkühlung würde sich der Wasserdampf als Tau ausscheiden.

Auch die Bestimmung des Taupunktes mittels der Kondensationshygrometer nach REGNAULT, ALLUARD, DANIELL u. a. ist bisweilen für die Ermittlung des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft benutzt worden. Alle diese Taupunkthygrometer haben indessen keine große Verbreitung gefunden.

Für die Praxis der Luftuntersuchungen erscheint hier noch die Mitteilung der Umrechnung von Wasserdampfspannung auf absolute Feuchtigkeit und umgekehrt zweckmäßig:

$$\text{Spannung} = \text{absolute Feuchtigkeit} \cdot \frac{1 + 0,00366 t}{1,06};$$

$$\text{absolute Feuchtigkeit} = \text{Spannung} \cdot \frac{1,06}{1 + 0,00366 t}.$$

Wie oben gesagt, kann man jedoch bei mittleren Temperaturen Spannung (mm Hg) ungefähr gleich Wasserdampfgehalt (g/cbm) setzen.

3. Bewölkung.

Die Bewölkung wird nach der Art und der Anzahl der Wolken angegeben. Die Art der Wolken teilt man folgendermaßen ein (s. S. 550).

Die Höhenangaben sind nur als Durchschnittswerte anzusehen; die Höhen sind in der warmen Jahreszeit größer als in der kalten.

Den Bewölkungsgrad drückt man in Zahlen aus, in der Weise, daß die von Wolken bedeckte Himmelsfläche nach ganzen Zehnteln abgeschätzt wird, z. B. bedeutet „0“ wolkenlos, „10“ vollständig bedeckt.

¹ Die den einzelnen Zehntelgraden entsprechenden Werte für die maximale Dampfspannung sind den Zahlentafeln zu entnehmen, die in den den Aspirationspsychrometern nach ASSMANN beigegebenen Gebrauchsanweisungen enthalten sind.

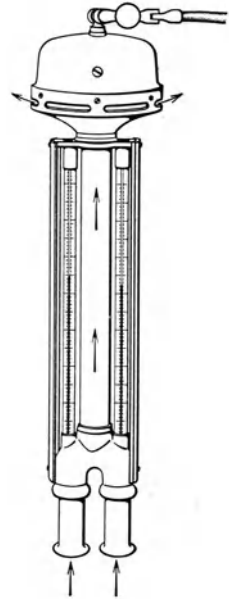


Abb. 5. Aspirationspsychrometer von ASSMANN. (Nach FUESS.)

Höhe	Bezeichnung	Aussehen
Obere Wolken, über 7000 m	1. Cirrus (Ci.)	Vereinzelte, zarte Wolken von faserigem, federartigem Gebilde, meistens weiß
I. Mittelhohe Wolken, 7000 m bis 3000 m	2. Cirrostratus (Ci.-St.)	Feiner, weißlicher Schleier
	3. Cirro-Cumulus (Ci.-Cu.)	Schäfchenwolken; kleine, zusammengeballte oder flockenförmige Massen
	4. Altocumulus (A.-Cu.)	Dickere Ballen, weiß oder blaßgrau
	5. Altostratus (A.-St.)	Dichter Schleier von grauer oder bläulicher Farbe
II. Untere Wolken, unterhalb 2000 m	6. Stratocumulus (St.-Cu.)	Dicke Ballen und dunkle Wolkenwülste
	7. Nimbus (Nb.)	Regenwolke; dichte Schicht dunkler, formloser Wolken
III. Untertags aufsteigende Wolken	8. Cumulus (Cu.)	Haufenwolken; Gipfel 1800 m, Grundfläche 1400 m; Gipfel in Form einer Kuppel
	9. Cumulonimbus (Cu.-Nb.)	Gewitterwolke; Gipfel 3000—8000 m, Grundfläche 1400 m; gewaltige turm- und bergartige Wolkenmassen
IV. Gehobener Nebel	10. Stratus (St.)	Unter 1000 m, waagerechte Schichtung

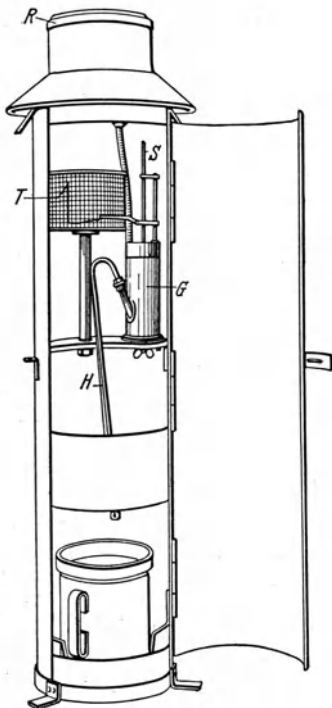


Abb. 6. Selbstschreibender Regenmesser von HELLMANN.
(Nach FUESS.)

4. Niederschläge.

Unter Niederschlägen versteht man diejenigen Wassermengen, welche in flüssigem oder festem Zustande aus der Luft an den Erdboden gelangen. Sie werden mit Hilfe des Regenmessers, eines zylindrischen Blechgefäßes mit 200 qcm Auffangfläche, ermittelt. Der Regen bzw. Schnee sammelt sich in dem oberen Blechtrichter und fließt — der Schnee nach langsamem Auftauen — in ein Sammelgefäß, aus dem er in ein Meßglas gefüllt und seine Höhe in Millimeter gemessen wird.

Der Regenmesser soll an freien, nicht durch nahestehende Gebäude, Bäume oder sonstige Gegenstände eingeengten Stellen so aufgestellt werden, daß sich die Auffangfläche in 1 m Höhe über dem Boden befindet; in schneereichen Gegenden indessen höher, damit kein vom Boden aufgewirbelter Schnee hineingeweht werden kann.

Zur selbsttätig fortlaufenden Aufzeichnung der Regenhöhe verwendet man selbstregistrierende Regenmesser, Ombrographen oder Schreibregensmesser. Von den verschiedenen Arten sei hier das vielbenutzte Gerät von HELLMANN - FUESS (Abb. 6) kurz beschrieben. Auf einem zylindrischen Gehäuse aus starkem Eisenblech sitzt das Auffanggerät. Ein scharf abgedrehter Messingring umgrenzt eine Auffangfläche von 200 qcm. Das einfallende Regenwasser fließt durch eine Metall-

röhre in das zylindrische Messinggefäß G mit Schwimmer, an dessen Achse S ein Hebelarm mit der Schreibfeder sitzt. Dadurch überträgt sich die Bewegung

des Schwimmers auf den Schreibstreifen, der auf der Trommel *T* durch einen federnden Messingstreifen in bekannter Weise befestigt wird. Das in der Trommel befindliche Uhrwerk dreht diese in 24 Stunden bzw. in 7 Tagen einmal um ihre Achse.

Die Schwierigkeit, die Aufzeichnungen auch bei Frostwetter fortzusetzen, ist dadurch zu überwinden, daß man das Einfrieren des Gerätes durch Einbau einer elektrischen Glühlampe verhindert. Die Lampe wird solange in Betrieb gehalten, wie Frostgefahr besteht.

Vom Reichsamt für Wetterdienst sind einheitliche Richtlinien für die Messung von Niederschlägen und für die Auswertung dieser Messungen erlassen worden, auf die hier jedoch nur hingewiesen werden kann¹.

5. Luftdruck.

Der Luftdruck wird in bekannter Weise durch Quecksilber- oder Aneroidbarometer gemessen oder durch Barographen fortlaufend aufgezeichnet. Er wird auf die Höhe des Meeresspiegels (0 m) und auf die Temperatur von 0° C reduziert.

Früher wurde der Druck allgemein in Millimeter Quecksilbersäule angegeben. Die meisten in Deutschland verwendeten Barometer und Barographen haben auch heute noch Millimeterskalen. In den Wetterkarten indessen wird der Luftdruck allgemein heute in Millibar (mb) angegeben, d. h. in der dem C.G.S.-System entsprechenden Druckeinheit. 1 Millibar = 3/4 mm Quecksilber bzw. 1 mm Quecksilber = 1,333... mb (s. Tabelle 33).

Tabelle 33. Tabelle zur Umrechnung von mm Quecksilber in mb bei den häufiger gemessenen Luftdrücken.

mm	mb	mm	mb
600	800	740	987
650	867	750	1000
700	933	760	1013
710	947	770	1027
720	960	780	1040
730	973	790	1053

6. Wind.

Unter „Wind“ versteht man die horizontale Bewegung der Luft. Die vertikalen Luftbewegungen pflegt man im allgemeinen nicht zu empfinden. Die horizontalen Bewegungen der Luft nimmt man erst bei einer Geschwindigkeit von 1 m/s deutlich wahr.

Der Wind wird charakterisiert durch seine Richtung und Stärke. Als Windrichtung bezeichnet man die Himmelsrichtung, aus welcher der Wind weht. Sie wird meist nach den 8 Hauptrichtungen, seltener nach 16 Punkten des Horizontes unterschieden. Zur Bezeichnung der Himmelsrichtungen bedient man sich in Deutschland der Buchstaben N (Nord), O (Ost), S (Süd) und W (West) bzw. der entsprechenden Zusammensetzungen dieser Buchstaben, z. B. NO (Nordost). Einer internationalen Vereinbarung entsprechend wird Ost mit E bezeichnet. E ist die Abkürzung von East. Man hat die Abkürzung für das englische Wort gewählt, weil O im französischen die Abkürzung von Ouest, also von West, bedeuten würde. „Der Beobachter des deutschen Reichswetterdienstes verwende aber nur die Anfangsbuchstaben der deutschen Richtungsbezeichnungen“².

Die Windstärke richtet sich nach dem Unterschied des Luftdruckes zweier Orte. Als Maßstab für diese Verschiedenheit dient der barometrische Gradient, d. h. der Unterschied des Luftdruckes zweier Orte, deren Verbindungs-

¹ Reichsamt für Wetterdienst: Anleitung für die Beobachter an den Niederschlagsmeßstellen des Deutschen Reichswetterdienstes. Berlin: Julius Springer 1936.

² Vgl. Anleitung für die Beobachter an den Niederschlagsmeßstellen des Reichswetterdienstes, S. 16.

linie zu den Isobaren senkrecht steht und deren Abstand 111 km = 1 Äquatorgrad beträgt. Indem man die Orte mit gleichem Barometerstande durch Linien (Isobaren) verbindet und solche Linien für Orte mit je 5 Millibar Luftdruckunterschied herstellt, erhält man die Gradienten der Wetterkarten. Je näher diese Linien zusammenliegen, um so schneller ist die Luftbewegung von den Gegenden mit höherem zu denen mit niedrigerem Barometerstand. Auf die sonstigen Ursachen, welche — wie die gleichzeitige Umdrehung der Erde und die verschiedenen Gelände- und Temperaturverhältnisse — auf die Richtung und Stärke der Winde Einfluß haben, kann hier nicht eingegangen werden.

Zur Feststellung von Windgeschwindigkeit und Windstärke mißt man entweder den Winddruck oder den Windweg in der Zeiteinheit oder beide zugleich.

Der Winddruck wird vielfach mit Hilfe der WILDSchen Windfahne mit Stärketafel nach der BEAUFORT-Skala gemessen. Mit der in genügender Höhe aufgestellten Windfahne ist eine Platte verbunden, welche sich mit jener dreht und sich stets senkrecht gegen die Windrichtung stellt. Seitlich ist ein kreisförmiger Reif mit Eisenstäben angebracht, an welchem die Tafel sich vorbeibewegt. Je höher die Tafel gehoben wird, um so stärker ist die Luftbewegung und umgekehrt. Jedem Eisenstab, den die bewegliche Platte anzeigt, entspricht eine bestimmte Windstärke. Bei der BEAUFORT-Skala bedeuten (s. Tabelle 34):

Tabelle 34. Windstärketafel.

Windstärke nach BEAUFORT-Skala	Bezeichnung	Mittlere Grenzen der Windgeschwindigkeit in m/s	Kennzeichen
0	Windstille	0— 1	Vollkommene Windstille, Kalme
1	Leiser Zug	1— 2	Der Rauch steigt noch „fast gerade“ empor
2	Leichter Wind	2— 4	Für das Gefühl eben bemerkbar
3	Schwacher Wind	4— 6	Bewegt einen leichten Wimpel, auch die Blätter der Bäume
4	Mäßiger Wind	6— 8	Streckt einen Wimpel; bewegt kleine Zweige der Bäume
5	Frischer Wind	8—10	Bewegt größere Zweige der Bäume; für das Gefühl schon unangenehm
6	Starker Wind	10—12	Wird an Häusern und festen Gegenständen hörbar; bewegt große Äste
7	Steifer Wind	12—14	Bewegt schwächere Baumstämme; wirft auf stehendem Wasser Wellen, die oben überstürzen
8	Stürmischer Wind	14—17	Ganze Bäume werden bewegt; ein gegen den Wind schreitender Mensch wird merklich aufgehalten
9	Sturm	17—20	Leichtere Gegenstände, wie Dachziegel usw. werden aus ihrer Lage gebracht
10	Schwerer Sturm	20—23	Bäume werden umgeworfen
11	Orkanartiger Sturm	23—30	Zerstörende Wirkungen schwerer Art
12	Orkan	Über 30	Verwüstende Wirkungen

Neben dieser 12teiligen ist auch eine 6teilige Skala für die Windstärke in Gebrauch.

Die Windstärke läßt sich ferner durch die Sauganemometer, durch PITOT-Röhren oder durch Stauscheiben messen¹. In Verbindung mit elektrischen

¹ Vgl. HANN u. SÜRING: Lehrbuch der Meteorologie. 4. Aufl. S. 391. Leipzig: Chr. Herm. Tauchnitz 1926.

Hitzdrahtthermometern sind die Staurohre zur Messung der kleinsten Windschwankungen geeignet (Anemoklinograph von GERDIEN).

Während die Druck- und Sauganemometer die im Augenblick der Messung herrschenden Windstärken angeben, mißt man mit den Schalenkreuzanemometern den Windweg während einer gewissen Zeit, also die mittlere Windgeschwindigkeit. Die Drehungen des Schalenkreuzes werden auf Zählwerke übertragen, so daß die Windwege in Meter unmittelbar abgelesen werden können. Ein großes Anwendungsgebiet haben sich die mit elektrischer Fernübertragung ausgerüsteten Windmesser und diejenigen Meßgeräte erobert, welche die Windgeschwindigkeit und die Windrichtung gleichzeitig selbsttätig aufzeichnen, die sog. Kontaktanemographen.

Außer den eigentlichen meteorologischen Elementen kommen für die physikalische Untersuchung der Luft noch folgende, in vieler Hinsicht ebenfalls wichtige Eigenschaften bzw. Werte in Betracht: Die Abkühlungsgröße, die Sonnenintensität, die Sonnenscheindauer, die Helligkeit, die Sicht (Sichtweite), die Lufterlektrizität und die Radioaktivität.

7. Abkühlungsgröße.

Die Luftbewegung beeinflusst bekanntlich die Wärmeabgabe des menschlichen Körpers sehr stark und wirkt bei Hitze erfrischend ein. Die Abkühlung bei leblosen Körpern ist proportional der Quadratwurzel aus der Windgeschwindigkeit. Sie geht nach der Gleichung $D = 0,094 (30 - t) \cdot \sqrt{v}$ vor sich, wobei D die Abkühlung in °C, t die Lufttemperatur und v die Windgeschwindigkeit bedeutet (v. SCHUCKMANN und B. HEYMANN). Um die gemeinsame erwärmende Wirkung von Temperatur und Windgeschwindigkeit zu ermitteln, sind verschiedene Geräte geschaffen worden. Es seien hier genannt das Homoeotherm von FRANKENHÄUSER, das Frigorimeter von DORNO, ferner die Geräte von KRIEGER, REICHENBACH, VERNON, JÖTTEN, HILL und das in jüngster Zeit von EDA und KATUKI geschaffene Rafrachometer sowie das Eupatheoskop. (Die entsprechenden Schrifttumsangaben vgl. S. 499—502). Die weiteste Verbreitung hat von allen diesen Apparaten bisher das HILLSche Katathermometer gefunden. Es besteht aus einem großen zylindrischen Alkoholgefäß, das in einem Wasserbade von 50—60° C kurz erwärmt und dessen Abkühlung sodann beobachtet wird. Aus den gemessenen Abkühlungszeiten erhält man die für die Behaglichkeitsempfindung wichtigen „trockenen bzw. feuchten Katazahlen“. Die näheren Einzelheiten findet man in der Gebrauchsanweisung zum Katathermometer Nr. 22.

8. Sonnenintensität.

Sowohl in meteorologischer als auch in gesundheitlicher Hinsicht ist die Sonnenintensität oder die Intensität der Sonnenstrahlung von Bedeutung. Für die Messung der Wärmestrahlung der Sonne am Erdboden gibt es grundsätzlich drei Verfahren: das kalorimetrische, das Kompensations- und das Bimetallverfahren.

Auf dem kalorimetrischen Verfahren beruhen das Pyrheliometer von PUILLET und das Insulations- oder Vakuumthermometer¹, während das Gerät von ANGSTRÖM nach der Kompensationsmethode arbeitet. Das Bimetallverfahren benutzt MICHELSON in seinem Aktinometer. Das heute am meisten verwendete Gerät ist aber zweifellos der Strahlungsschreiber (Aktinograph) von ROBITZSCH. Das Gerät liefert ohne weiteres die Größe der sicht-

¹ Vgl. E. GOTSCHLICH: Handbuch der hygienischen Untersuchungsmethoden, Bd. I, S. 666. Jena: Gustav Fischer 1926.

baren Sonnen- und Himmelsstrahlung auf die horizontale Fläche. Sein wesentlicher Bestandteil ist ein Paar horizontal ausgerichteteter gleicher Bimetallstreifen, von denen der eine geschwärzt, der andere weiß gefärbt ist. Beide Streifen sind mechanisch derart mit einem Schreibhebel verbunden, daß der Unterschied ihrer Temperaturen, unabhängig von der absoluten Temperaturhöhe, aufgezeichnet wird. Da die Farbe der Streifen die langwellige Strahlung in nahezu gleicher Weise absorbiert, gelangt im wesentlichen nur die im sichtbaren Gebiet auf die horizontale Ebene eingestrahlte Energie zur Aufzeichnung.

Neben dem Aktinographen hat ROBITZSCH noch einen Strahlungsintensitätsmesser geschaffen, ein Strahlungsthermometer, das eine Verbesserung des früher viel benutzten ARAGO-DAVY-Aktinometers, eines nach dem kalorimetrischen Verfahren arbeitenden Gerätes, darstellt.

9. Sonnenscheindauer.

Zur Aufzeichnung der Sonnenscheindauer dient der Sonnenscheinauto-graph (Heliograph). Dieses Gerät besteht im wesentlichen aus einer sehr homogenen Glaskugel, welche vor einem dem Gange der Sonne entsprechend gekrümmten, mit Tagesstunden versehenen Papierstreifen derart angeordnet ist, daß der Brennpunkt jeweils auf den Streifen fällt und hier das Papier versengt, solange die Sonnenstrahlen einwirken. Aus der Brandlinie ergibt sich die Sonnenscheindauer (Geräte nach CAMPBELL-STOKES und STADE-BECKER).

10. Helligkeit.

Der Möglichkeiten zur Ermittlung der Helligkeit gibt es viele. Auf die Beschreibung der zahlreichen Geräte, die für die Messung der Helligkeit verwendet werden, kann hier verzichtet werden, weil sie den Zwecken dieses Buches zu fern liegen. Die Messung geschieht meist auf photometrischem Wege. Die photometrischen Verfahren werden zweckmäßig ergänzt durch photoelektrische, welche das Ultraviolettpektrum und den kurzwelligen Teil des sichtbaren Spektrums zu messen gestatten.

11. Sicht.

Sichtmessungen sind im Interesse der Orientierung und der Sicherheit für den Luft- und Seeverkehr äußerst wichtig. Ein Meßverfahren zur quantitativen Sichtbestimmung hat WIGAND¹ entwickelt, auf dem die von der Firma R. Fuess, Steglitz, herausgebrachten Geräte, Stufensichtmesser und Keilsichtmesser, beruhen. Eine eingehende Beschreibung der Geräte an Hand von Abbildungen befindet sich in der Druckschrift O. J. I. der Firma R. Fuess, Steglitz.

12. Luftelektrizität.

Die atmosphärischen Erscheinungen sind eng verbunden mit elektrischen Vorgängen in der Luft. Die Luft ist positiv oder negativ elektrisch. Je weiter ein Punkt von der Erdoberfläche entfernt ist, um so größer ist das Potential. Die Änderung, welche das Potential an einem Punkte der Atmosphäre nach oben zu erfährt, ist das Potentialgefälle (elektrische Spannung). Dieses wird mit Elektroskopen oder Elektrometern gemessen. Auch für die Messung der luftelektrischen Zerstreuung, des Entweichens der Elektrizität, gibt es Apparate. Zur Bestimmung der Leitfähigkeit haben SCHERING und GERDIEN Geräte entwickelt².

¹ A. WIGAND: Physikal. Zeitschr. 1919, 20, 151; 1921, 22, 484; 1922, 23, 277.

² Vgl. E. GOTSCHLICH: Handbuch der hygienischen Untersuchungsmethoden, Bd. I, S. 674. Jena: Gustav Fischer 1926.

13. Radioaktivität.

Der Emanationsgehalt der atmosphärischen Luft wird gewöhnlich aus den Niederschlägen radioaktiver Zerfallsprodukte auf isoliert ausgespannten Drähten mit hohem negativem Potential (200 V) indirekt bestimmt, indem man die in einem Ionisationsgefäß festgestellte Entladungsgeschwindigkeit mißt. Diese in Volt/Stunde, geteilt durch die Drahtlänge in Meter, wird nach ELSTER und GEBTEL als „Aktivierungszahl“ bezeichnet (HANN und SÜRING, S. 763).

II. Chemische Verfahren zur Untersuchung der Luft.

(Von A. HELLER, Berlin-Dahlem).

Es sollen an dieser Stelle nur die Nachweis- und Bestimmungsverfahren für diejenigen Luftbestandteile und gelegentlichen Luftverunreinigungen abgehandelt werden, die in der freien Luft und in der Luft nichtgewerblicher Räume vorkommen (vgl. auch S. 489).

Bevor auf die Bestimmungsverfahren für die einzelnen Stoffe eingegangen wird, seien einige allgemeine Bemerkungen über die Luftuntersuchung vorausgeschickt.

Allgemeines. Für die Wahl des Untersuchungsverfahrens ist in erster Linie die Fragestellung maßgebend. Man verwendet keine langwierigen und umständlichen quantitativen Bestimmungsverfahren, wenn schon ein einfacher Nachweis eines bestimmten Stoffes zum Ziele führt, und man ist andererseits heute noch oftmals gezwungen, die bekannten Bestimmungsverfahren abzuändern oder zu ergänzen, weil — das gilt insbesondere für die Untersuchungen in freier Luft — die Aufgabe mit den vorhandenen Verfahren noch nicht befriedigend gelöst werden kann.

Schon in der Luft geschlossener Räume ist es bisweilen nicht einfach, zuverlässige und brauchbare Werte für die meist in äußerst geringen Mengen vorhandenen Verunreinigungen zu erhalten, obwohl hierfür zahlreiche Verfahren angegeben worden sind, welche im Laufe der Zeit bei gewerbehygienischen Untersuchungen ausgearbeitet wurden, und welche auch für die Untersuchung der Luft nichtgewerblicher Räume Verwendung finden können. Viel schwieriger noch liegen aber die Verhältnisse bei Luftuntersuchungen im Freien, die in größerer Anzahl überhaupt erst in jüngster Zeit ausgeführt worden sind.

Bei Luftuntersuchungen muß man grundsätzlich unterscheiden zwischen Raumluf- und Freiluftuntersuchungen, weil einmal viele Hilfsmittel, die bei Raumluf-untersuchungen zur Verfügung stehen, im Freien fehlen, und weil zum anderen — und das ist für die richtige Ausführung einer Luftuntersuchung von noch größerer Bedeutung — der Luftzustand, der naturgemäß das Verhalten der Verunreinigung maßgeblich beeinflußt, berücksichtigt werden muß. Es würde zu weit führen, auf diese Zusammenhänge, die W. LIESEGANG¹ in seinem Buch „Die Reinhaltung der Luft“ weitgehend behandelt hat, hier einzugehen. Für die Wahl der Untersuchungsverfahren und für die Auswertung der Ergebnisse spielen die meteorologischen, topographischen und sonstigen Umweltverhältnisse eine bedeutende Rolle. Diese Zusammenhänge müssen beachtet werden, wenn man Fehlergebnisse und Fehlschlüsse vermeiden will. Es soll schon an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß die absolute Konzentrationsbestimmung von Luftbestandteilen, die ohnehin draußen meist große Schwierigkeiten bietet, in Anbetracht der Unstetigkeit des Luftzustandes

¹ W. LIESEGANG: Die Reinhaltung der Luft. In: Ergebnisse der angewandten physikalischen Chemie, Bd. III 1, S. 90. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1935.

im Freien für sich allein völlig wertlos ist. Es gehört eine große Anzahl von solchen Einzelbestimmungen dazu, um z. B. in der Umgebung von Industriebetrieben die Auswirkungsmöglichkeiten der aus einem Werk stammenden Abgase einigermaßen richtig zu beurteilen.

So ist es verständlich, daß viele Rauchschadenforscher von absoluten Konzentrationsbestimmungen abgingen und Standardverfahren benutzten (vgl. Schwefeldioxyd, S. 579). Nach W. LIESEGANG ist bei dem gegenwärtigen Stande der analytischen Chemie eine weitere praktische Verwendung solcher Standardverfahren durchaus zu empfehlen.

Es ist somit leicht einzusehen, daß allgemeingültige Vorschriften für die Probenahme und für die Durchführung der Luftuntersuchungen nicht gegeben werden können. Bei der Besprechung der für die einzelnen Bestandteile ausgearbeiteten Verfahren wird jeweils auf die verwendeten Geräte und Hilfsmittel eingegangen werden.

Bei den quantitativen Bestimmungsverfahren indessen hat man immer auf irgendeine Weise dasjenige Luftvolumen zu ermitteln, in welchem die Menge des betreffenden Stoffes bestimmt werden soll. Die Luftmenge mißt man entweder in geeichten Meßgefäßen, in Büretten oder Pipetten, oder aber man leitet den Luftstrom durch Meßuhren oder Strömungsmesser, die eine Feststellung der Luftmenge gestatten. Um die Reduktion des ermittelten Volumens auf das Normalvolumen vornehmen zu können, hat man ferner Luftdruck und Temperatur oder den Reduktionsfaktor selbst (vgl. S. 557) abzulesen.

Bekanntlich ist der Rauminhalt der Gase von dem Luftdruck und von der Temperatur abhängig. Für Vergleichszwecke ist es daher notwendig, beim Messen der Gase einen bestimmten Luftdruck und eine bestimmte Temperatur als normal anzunehmen und den unter anderen Bedingungen gefundenen Rauminhalt eines Gases hierauf zu beziehen. Allgemein wird als Normaltemperatur 0° C und als Normaldruck ein Barometerstand von 760 mm Quecksilber (Hg) oder 1013 Millibar (mb) angenommen. Die Berechnung erfolgt nach der Gleichung (1):

$$v_0 = \frac{v \times b}{b_0 (1 + \alpha t)} \quad (\text{Gesetz von BOYLE-GAY-LUSSAC}), \quad (1)$$

wobei v_0 der Rauminhalt des Gases bei 0° C, v der bei der Temperatur t und dem Barometerstand b gemessene Rauminhalt, b der während der Messung festgestellte Barometerstand, t die ermittelte Temperatur und b_0 der Normaldruck (760 mm bzw. 1013 mb) bedeutet. Der Zahlenwert für den Ausdehnungskoeffizienten α der Gase ist 0,003665. Diese Beziehung gilt streng genommen nur für völlig trockene Gase. Befindet sich das Gas jedoch — wie in den meisten Fällen — über einer Sperrflüssigkeit, so ist noch eine weitere Berichtigung notwendig. Der Druck b wird dann um die Flüssigkeitstension p_w , die ihrerseits vom Druck und von der Temperatur abhängt, vermindert, so daß für die Umrechnung des Rauminhalts bei feuchten Gasen die Gleichung (2) gilt:

$$v_0 = \frac{v (b - p_w)}{b_0 (1 + \alpha t)}. \quad (2)$$

Die Umrechnungsfaktoren für den Faktor $f = \frac{v_0}{v}$ können den in den einschlägigen Handbüchern befindlichen Tabellen entnommen werden.

Vor einiger Zeit ist von der Firma Bergmann-Altman, K.-G., Berlin NW 7, ein nach Angaben von H. TRÖBS geschaffenes Gerät, der Gasreduktor, in den Handel gebracht worden, der durch einfache Ablesung des Umrechnungsfaktors die Ermittlung des Normalvolumens wesentlich vereinfacht. Gemäß der beiden oben mitgeteilten Gleichungen (1) und (2) gibt es zwei Arten dieser Geräte, je eine für die Ablesung des Faktors beim Arbeiten mit trockenen und mit feuchten Gasen. Von beiden Arten wiederum sind zwei Ausführungen geschaffen worden, eine für die Höhenlage bis zu 600 m und eine für die Höhenlage von 600 m aufwärts. Die Abb. 7 und 8 zeigen die Form der TRÖBSSchen Gasreduktoren (s. S. 557).

In dem erweiterten Schenkel (auf der linken Seite der Abb. 7 und 8) ist eine Gasmenge von einer gefärbten Manometerflüssigkeit bestimmter Zusammensetzung eingeschlossen. Auf der Veränderung dieses abgeschlossenen Gasvolumens durch die herrschenden Temperatur- und Luftdruckverhältnisse beruht die Wirkung des Gasreduktors, indem sich die Veränderung des Rauminhalts auf den Stand der Manometerflüssigkeit auswirkt, der unmittelbar den Umrechnungsfaktor anzeigt.

A. Gasförmige Luftbestandteile und -verunreinigungen.

1. Sauerstoff.

Alles in allem ist die Bestimmung des Sauerstoffgehalts der Luft für hygienische Zwecke von untergeordneter Bedeutung. Sollte sie dennoch einmal notwendig sein, so geschieht sie nach den Verfahren der Gasanalyse, die in zahlreichen Lehrbüchern eingehend beschrieben sind. Man verwendet gewöhnlich die Absorptionsapparate von ORSAT oder von WINKLER, HEMPEL oder auch die BUNTE-Bürette¹. Der Sauerstoff wird mittels alkalischer Pyrogalllösung oder Phosphorstückchen aus einem gemessenen Luftvolumen herausgenommen, nachdem man vorher das Kohlendioxyd durch Kalilauge entfernt hat.

Der L. W. WINKLERSchen Sauerstoffbestimmung im Wasser ist eine Titriermethode für den Luft-sauerstoff nachgebildet worden, die in den Handbüchern der hygienischen Untersuchungsmethoden meist ausführlich gebracht wird (Apparat nach CHLOPIN²).

2. Stickstoff.

Eine unmittelbare Bestimmung des Stickstoffs in der Luft wird kaum vorgenommen. Man faßt den beim Gang der Luftanalyse nicht bestimm- baren Rest als Stickstoff auf; doch ist dabei zu bedenken, daß dieser Rest außerdem Gase der Edelgasgruppe, vor allem etwa 1% Argon enthält. Die Menge der anderen Edelgase ist allerdings äußerst gering. Nach DAMKÖHLER³ enthalten 10⁶ Volumteile Luft 1,08 Teile Krypton und 0,08 Teile Xenon.

3. Kohlendioxyd.

Da die Veränderungen des Kohlendioxydgehalts in der freien Luft nur gering sind, da andererseits aber der toxische Schwellenwert für Kohlendioxyd außerordentlich hoch — bei 8—10% — liegt, kommt in der Außenluft eine Bestimmung der Kohlendioxydmenge kaum in Betracht. Anders verhält es sich in Wohn-, Versammlungs- und Aufenthaltsräumen (vgl. S. 503), so daß der Bestimmung

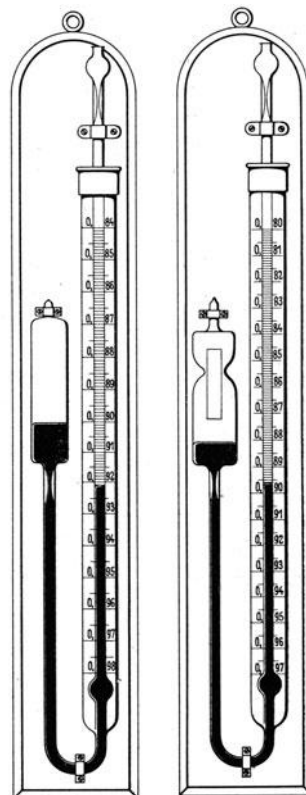


Abb. 7.

Abb. 8.

Abb. 7. Der Gasreduktor nach Tröbs für trockene Gase.

Abb. 8. Der Gasreduktor nach Tröbs für feuchte Gase.

(Nach Bergmann-Altman, K.-G., Berlin NW 7.)

¹ Vgl. z. B. BERL-LUNGE: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. 8. Aufl. Bd. II I, S. 398. Berlin: Julius Springer 1932.

² CHLOPIN: Arch. Hygiene 1900, 37, 323.

³ DAMKÖHLER: Zeitschr. Elektrochem. 1935, 41, 74; C. 1935, 106 I, 2150. ...

des Kohlendioxyds (CO_2) für die Beurteilung der Luft auch nichtgewerblicher Räume eine große Bedeutung zukommt. Es gibt zahlreiche Bestimmungsverfahren, von denen nur die gebräuchlichsten hier eingehender beschrieben werden können.

Gewichtsanalytisch bestimmt man das Kohlendioxyd der Luft in der Weise, daß man, wie bei der gewichtsanalytischen Bestimmung des Wasserdampfes, eine bestimmte Luftmenge langsam erst durch 2 U-förmige, mit in Schwefelsäure getränkten Bimssteinstückchen gefüllte Rohre und danach durch zwei weitere vorher gewogene Rohre streichen läßt, welche mit konzentrierter Kalilauge getränkte Bimssteinstückchen enthalten. Die Gewichtszunahme dieser Rohre gibt die Menge Kohlendioxyd in der betreffenden Luftmenge an. Statt der Kalilauge kann auch Natronkalk zur Absorption des Kohlendioxyds verwendet werden.

$$1 \text{ g } \text{CO}_2 = 508,4 \text{ ccm } \text{CO}_2 \text{ oder } 1 \text{ ccm } \text{CO}_2 = 0,00197 \text{ g.}$$

Eine genauere Beschreibung des gewichtsanalytischen Verfahrens und der dafür benötigten Geräte erübrigt sich, da es nur sehr selten angewendet wird. Besitzen wir doch in dem maßanalytischen Verfahren von PETTENKOFER ein einfacheres und ebenso sicheres Mittel zur Kohlendioxydbestimmung. PETTENKOFER hat für die Ermittlung des augenblicklichen Kohlendioxydgehalts das sog. Flaschenverfahren, für die Bestimmung des Durchschnittsgehaltes der Luft an Kohlendioxyd in einem Raum das Röhrenverfahren angegeben, die beide noch heute sehr viel benutzt werden.

Für die Kohlendioxydbestimmung nach PETTENKOFER werden benötigt:

Oxalsäurelösung, von welcher 1 ccm einer CO_2 -Menge von $\frac{1}{4}$ ccm unter Normalbedingungen (0°C ; 760 mm Hg) entspricht. Dazu löst man 1,4158 g reinste, nicht verwitterte Oxalsäurekrystalle in Wasser und füllt auf 1 Liter auf. Steht nur verwitterte Oxalsäure zur Verfügung, so muß sie aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert werden. Eine stärkere Oxalsäure (2,8648 g auf 1 Liter Wasser) wird für Luftuntersuchungen ebenfalls manchmal verwendet. 1 ccm Oxalsäure entspricht 1 mg CO_2 .

Barytwasser, von dem 25 ccm ungefähr der gleichen Menge der erstgenannten meist verwendeten Oxalsäurelösung entsprechen. Man löst dazu etwa 4,5 g reines krystallisiertes Bariumhydroxyd $[\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8 \text{H}_2\text{O}]$ und 0,25 g Bariumchlorid in 1 Liter Wasser. Der Bariumchloridzusatz ist notwendig, um gegebenenfalls im Bariumhydroxyd vorhandenes Ätzalkali (NaOH oder KOH) unschädlich zu machen. Die erhaltene trübe Flüssigkeit läßt man absitzen und sorgt dafür, daß das Barytwasser vor jedem Kohlensäurezutritt, der eine Veränderung des Titers herbeiführen würde, geschützt wird. Dazu wird die Vorratsflasche mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen; durch die eine Bohrung geht eine fast bis auf den Boden reichende Glasröhre, die einen mit einem Quetschhahn versehenen Gummischlauch trägt. In diesen Schlauch wird die Spitze der Pipette bei der Entnahme des Barytwassers eingeschoben. Die andere Bohrung des Gummistopfens dient zur Aufnahme eines Natronkalkröhrchens, so daß die beim Absaugen des Barytwassers in die Vorratsflasche eindringende Luft durch dieses Röhrchen hindurchtreten muß und hierbei ihre Kohlensäure abgibt.

Indicatorlösung, alkoholische Lösung von Phenolphthalein (1 : 30) oder Rosolsäure (1 g in 500 ccm 80%igem Alkohol; die saure Lösung wird mit etwas Barytwasser versetzt, bis die Farbe gerade an die Grenze von Rot kommt).

PETTENKOFERS Flaschenverfahren. Der Inhalt einer 4—6 Liter fassenden Flasche wird in der Weise genau festgestellt, daß man die Flasche zunächst vollkommen trocken und dann bis zum Rande mit Wasser gefüllt wägt. Die Differenz gibt den Inhalt der Flasche in Kubikzentimeter an. Nachdem die Flasche gut getrocknet ist, verschließt man sie, bringt sie in den Raum, dessen Luft untersucht werden soll, und wartet noch eine kurze Zeit, bis die Flasche die Raumtemperatur angenommen hat. Dann wird sie durch etwa 60 Stöße mit einem Blasebalg, dessen mit Gummischlauch versehene Ausströmöffnung durch ein langes spitzes Rohr bis auf den Boden der Flasche reicht, mit der zu untersuchenden Luft gefüllt. Dabei ist darauf zu achten, daß keine Ausatemluft, die ja 4% Kohlendioxyd enthält, in die Flasche gelangt. Hierzu stellt

man die Flasche auf einen Stuhl und wendet bei der Handhabung des Blasebalgs den Kopf ab, wenn man es nicht überhaupt vorzieht, die Einströmöffnung des Blasebalgs mit einem etwa $\frac{1}{2}$ m langen Metallrohr zu versehen, dessen Öffnung vom Untersucher abgewendet wird. Nach dem Einblasen der Luft wird die Flasche mit einer gut schließenden Gummikappe verschlossen und die Temperatur des Raumes und der Barometerstand abgelesen. Dann läßt man aus einer möglichst tief in die Flasche eingeführten Pipette 100 ccm klares Barytwasser unter vorsichtigem Lüften der Gummikappe einfließen und verschließt sofort wieder. Hierbei ist darauf zu sehen, daß die Flasche nicht durch die Hand erwärmt wird, weil alsdann ein Teil der Luft ausströmen würde, und ferner, daß auch jetzt keine Ausatemluft in die Flasche gelangt (Pipette nicht ausblasen!).

Nun schüttelt man 15—20 Minuten lang das Barytwasser in der Flasche langsam hin und her, so daß es sich an den Wandungen ausbreitet und alles Kohlendioxyd unter Bildung von Bariumcarbonat (Trübung!) aufnimmt. Man gießt dann die getrübe Flüssigkeit am offenen Fenster oder im Freien möglichst rasch in eine nur wenig über 100 ccm fassende Stöpselflasche ab, verstöpselt und wartet so lange, bis sich das Bariumcarbonat vollständig abgesetzt hat; das dauert etwa 1—2 Stunden.

Dann führt man vorsichtig eine 25 ccm-Pipette in die Flasche ein und saugt 25 ccm, ohne den Niederschlag vom Boden der Flasche aufzuwirbeln, an, hebt die Pipette langsam heraus und titriert die völlig klare Lösung mit der nach der gegebenen Vorschrift bereiteten Oxalsäure in einem Erlenmeyerkolben unter Zusatz von 5 ccm Indicatorlösung.

Inzwischen, am zweckmäßigsten während der Zeit des Absetzens des Niederschlages im Barytwasser, hat man den Wert der Barytlauge ermittelt, indem man von derselben ebenfalls 25 ccm mit der Oxalsäure titriert hat.

Der Unterschied im Oxalsäureverbrauch für die ursprüngliche Barytlauge und für die nach dem Schütteln mit Luft zeigt die Kohlendioxydmenge an, die in dem abgemessenen Luftvolumen enthalten ist.

Beispiel. Es seien für 25 ccm Barytlauge verbraucht:
 vor dem Schütteln mit Luft 24,4 ccm Oxalsäurelösung,
 nach " " " " " 22,8 ccm
 Das ergibt einen Unterschied von 1,6 ccm Oxalsäurelösung, die in diesem Falle durch das in der Luft vorhanden gewesene Kohlendioxyd ersetzt worden sind. Da 1 ccm Oxalsäurelösung $\frac{1}{4}$ ccm Kohlendioxyd entspricht, so waren $\frac{1,6 \times 0,25}{1} = 0,4$ ccm Kohlendioxyd für 25 ccm Barytlauge vorhanden oder das Vierfache für 100 ccm, also 1,6 ccm Kohlendioxyd.

Diese Zahl muß aber noch auf 0° und 760 mm Barometerstand umgerechnet werden, weil ja auch die Angabe des Titors der Oxalsäure sich auf diese Werte bezieht.

a) Bei der Reduktion des Barometerstandes auf 0° ist zunächst zu berücksichtigen, daß 1 mm Quecksilbersäule durch Temperaturerhöhung um 1° C um 0,00018 mm erhöht wird und um diese Größe reduziert werden muß.

Beispiel. Barometerstand $b = 750$ mm bei Temperatur $t = 15^\circ$ C entspricht einem Barometerstand von 748 mm bei 0° C:

$$750 - (750 \times 15 \times 0,00018) = 750 - 2 = 748.$$

b) Der Barometerstand ist also in die vorzunehmende Umrechnung mit 748 mm einzusetzen. Die abgelesene Temperatur sei 15° C, die abgemessene Luftmenge 4000 ccm (Inhalt der Flasche 4100—100 ccm Barytwasser). Nach S. 556 ist:

$$v_0 = \frac{v \times b}{b_0 (1 + \alpha t)} \text{ also } = \frac{4000 \times 748}{760 (1 + 0,003665 \times 15)} = 3732 \text{ ccm,}$$

d. h. die angewendete Menge Luft nimmt bei 0° C und 760 mm Barometerstand nur 3732 ccm ein.

Hierin sind 1,6 ccm Kohlendioxyd gefunden worden, also in 1000 ccm nach der Gleichung:

$$3732 : 1000 = 1,6 : x (= 0,43 \text{ ccm})$$

0,43 ccm Kohlendioxyd unter Normalbedingungen = 0,43‰.

Es erübrigt sich, auf die zahlreichen Verbesserungsvorschläge der Flaschenmethode einzugehen. Die geringen Fehler, welche nach diesem Verfahren gemacht werden können, kommen praktisch in keiner Weise in Betracht, da Angaben in ‰ und Zehnteln davon bereits vollkommen ausreichen. Je mehr Luft man für die Bestimmung des Kohlendioxyds verwenden kann, desto genauer sind die gefundenen Werte. Daher empfiehlt es sich, möglichst große Flaschen (mit etwa 6 Liter Inhalt) zu wählen.

PETTENKOFERS Röhrenverfahren. Die Bestimmung des Durchschnittsgehaltes der Raumluft an Kohlendioxyd geschieht am besten in folgender Weise: Zwei nach unten durchgebogene Röhren werden zu etwa $\frac{3}{4}$ mit einer abgemessenen Menge (100—250 ccm) Barytwasser beschickt. Dann läßt man mittels eines Aspirators eine gemessene Menge Luft langsam durch diese Lösungen hindurchstreichen. Bei niedrigem Kohlendioxydgehalt müssen mindestens 4 Liter Luft durchgesogen werden, bei hohem CO₂-Gehalt genügt im allgemeinen bereits 1 Liter. Luftdruck und -temperatur werden festgestellt. Das Titrieren und Berechnen des Kohlendioxydgehaltes erfolgt genau so, wie oben für das Flaschenverfahren geschildert worden ist.

J. WALKER¹ hat beobachtet, daß bei dem **PETTENKOFERS**chen Verfahren leicht zuviel Kohlendioxyd gefunden wird. Er führt dies auf nachträgliches Anziehen von Kohlendioxyd durch Barytwasser zurück. Das von ihm geschaffene Gerät gestattet das Filtrieren der Barytlösung nach der Absorption unter Luftabschluß. Er filtriert in Salzsäure von bekanntem Gehalt, welche dann mit titrierter Barytlauge gesättigt wird.

SARLÓ² benutzt an Stelle von Barytwasser zur Absorption des Kohlendioxyds Kalkwasser und titriert mit empirisch eingestellter Salzsäure. Zur Untersuchung saugt er etwa 2 Liter Luft in 10 Minuten durch die Absorptionslösung. Die von ihm angegebene Apparatur zeichnet sich durch Einfachheit der Handhabung aus und ermöglicht eine genaue Bestimmung in etwa 15 Minuten. Auch **KROGH** und **BRANDT-REHBERG³** bevorzugen die Durchsaugungsmethode, behalten aber die Barytlauge bei und titrieren mit Salzsäure zurück. Durch Anwendung der Mikrotitration konnten sie die zur Untersuchung erforderliche Luftmenge auf 50—100 ccm verringern.

M. H. HEY⁴ hat in jüngster Zeit einen neuen Apparat zur Bestimmung von Kohlendioxyd mittels Barytwasser angegeben, der ebenfalls unter völligem Ausschluß des Luftkohlendioxyds arbeitet und der für Mikroanalysen gedacht ist.

L. W. WINKLER⁵ bestimmt den Kohlendioxydgehalt der Luft ebenfalls durch Titration, verwendet jedoch dazu Natriumcarbonatlösung. Die Reaktion $\text{CO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{NaHCO}_3$, die in stark verdünnter wäßriger Lösung nur langsam verläuft, geht in alkoholischer Lösung äußerst rasch vor sich.

Man bringt die zu untersuchende Luft in einen peinlich gesäuberten (ausgedämpften) und getrockneten enghalsigen Meßkolben von 250 ccm Inhalt. In einem Erlenmeyer mischt man 10 ccm 96%igen Alkohol mit 2 Tropfen 1%iger

¹ J. WALKER: Journ. Chem. Soc. London 1900, 77, 1110; Z. 1901, 4, 476.

² SARLÓ: Chem. Fabrik 1931, 40, 397.

³ KROGH u. BRANDT-REHBERG: Biochem. Zeitschr. 1929, 205, 265.

⁴ M. H. HEY: Mineral. Magazine 1935, 24, 76; C. 1935, 106 II, 2704.

⁵ L. W. WINKLER: Zeitschr. analyt. Chem. 1933, 92, 23.

alkoholischer Phenolphthaleinlösung und soviel 0,02 N.-Natriumcarbonatlösung, daß der Alkohol beständig blaßrot bleibt. Der Inhalt des Erlenmeyers wird langsam in den schief gehaltenen Meßkolben, der die zu untersuchende Luft enthält, eingegossen, wiederum verschlossen und abgewartet, bis der Alkohol, seiner Dampfspannung entsprechend, den Kolben erfüllt. Nach kurzem Lüften des Stopfens zur Herstellung des Druckausgleichs wird der Kolben wieder geschlossen und kräftig geschüttelt. Schließlich wird aus einer Feinburette mit 0,02 N.-Natriumcarbonatlösung titriert, bis die blaßrote Färbung des Alkohols sich nicht mehr ändert. Bei der Titration ist der störende Einfluß der Ausatemluft durch Vorstellen einer Glasscheibe zu verhindern. Bei der Berechnung werden Luftdruck und -temperatur in der üblichen Weise berücksichtigt. Das Verfahren soll trotz seiner Einfachheit sehr genaue Ergebnisse liefern und wird vom Verfasser als „Halbmikro-Schnellverfahren“ für Kohlendioxydbestimmungen bei lufthygienischen Untersuchungen empfohlen¹. 1 cem Natriumcarbonatlösung = 0,224 cem CO₂ (0° C; 760 mm Hg).

Später hat WINKLER² das beschriebene Verfahren noch soweit verfeinert, daß sehr kleine Schwankungen der in der freien Luft enthaltenen Kohlendioxydmenge genau bestimmt werden können. Zum Verschließen des Meßkolbens benutzt er jetzt einen neuartigen Glasstöpsel mit Schauröhre. Um bei Beendigung der Titration den Farbenvergleich vornehmen zu können, wendet er eine zweite Schauröhre von gleicher Abmessung an. Die Färbungen der „blaßrosenroten“ Lösungen sollen am besten bei künstlicher Beleuchtung verglichen werden.

Weit weniger als die maßanalytischen Verfahren haben sich die Verfahren der gasvolumetrischen Kohlendioxydbestimmung in die hygienische Praxis eingeführt, obgleich die mit ihnen erreichbare Genauigkeit außerordentlich groß ist. Die gasvolumetrische Bestimmung beruht darauf, daß man eine abgemessene Luftmenge mit Alkali in Berührung bringt, wobei das Kohlendioxyd absorbiert wird. Die festgestellte Volumenabnahme entspricht dem Kohlendioxydgehalt der zu untersuchenden Luft.

Ein solches Verfahren hat zuerst PETERSSON³ angegeben, das er später mit PALMQUIST⁴ und mit GERDA TROILI⁵ u. a. noch verbessert hat. Ein für hygienische Untersuchungen geeignetes leicht tragbares Gerät, das ebenfalls nach dem gasvolumetrischen Verfahren arbeitet, hat ANDERSON⁶ beschrieben. Die größte Bedeutung von den nach diesem Verfahren arbeitenden Geräten hat wohl der Apparat von HALDANE⁷ erlangt, mit dem neben dem Kohlendioxydgehalt auch der Gehalt an Sauerstoff und an verbrennbaren Gasen (H₂, CO, CH₄) bestimmt werden kann. Nach K. B. LEHMANN⁸ liefert das Gerät⁹ äußerst genaue Ergebnisse, wenn es richtig angewendet wird¹⁰.

Auf potentiometrischem Wege bestimmt Y. KAUKO¹¹ das Kohlendioxyd der Luft. Diese wird durch eine Bicarbonatlösung bis zur Einstellung des Gleichgewichts hindurchgeleitet und danach das p_H der Lösung ermittelt. Wenn die Genauigkeit des gefundenen p_H-Wertes ± 0,01 beträgt, läßt sich der Kohlen-

¹ Zeitschr. analyt. Chem. 1933, **92**, 245.

² L. W. WINKLER: Zeitschr. analyt. Chem. 1935, **100**, 29.

³ PETERSSON: Zeitschr. analyt. Chem. 1886, **25**, 467.

⁴ PALMQUIST: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1887, **20**, 2129.

⁵ GERDA TROILI: Zeitschr. Hygiene 1897, **26**, 57.

⁶ ANDERSON: Zeitschr. Hygiene 1913, **73**, 549.

⁷ HALDANE: Journ. Hyg. 1901, **1**, 109; Z. 1903, **6**, 502.

⁸ K. B. LEHMANN: BERL-LUNGE: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. 8. Aufl. Bd. III, S. 403. Berlin: Julius Springer 1932.

⁹ Zu beziehen von Bleckmann & Burger, Berlin NW 7, Ziegelstr. 31.

¹⁰ Über Einzelheiten beim Gebrauch des Apparates vgl. auch Biochem. Zeitschr. 1927, **188**, 35. ¹¹ Y. KAUKO: Angew. Chem. 1934, **47**, 164.

dioxydgehalt mit einer Genauigkeit von $\pm 2,3\%$ bestimmen. Für Kohlendioxydgehalte von 100% bis herab zu 0,1% wird eine Bicarbonatlösung von $\text{NaHCO}_3 \cdot 10^{-3}$ Mol/l benutzt, während man für Kohlendioxydgehalte von 0,1—0,01% eine Lösung von $\text{NaHCO}_3 \cdot 10^{-4}$ Mol/l verwendet. Später hat KAUKO¹ das Verfahren noch weiter vervollkommnet. Auf die apparative Ausgestaltung und die näheren Einzelheiten des Verfahrens kann hier nicht eingegangen werden; es sei auf die Arbeiten von KAUKO und CARLBERG² und von CARLBERG³ verwiesen.

Kohlendioxydbestimmungen in der Luft bedingen wegen der Allgegenwart dieses Stoffes immer eine ganze Anzahl von Vorsichtsmaßnahmen; man hat daher zur Vereinfachung — unter Verzichtleistung auf weitgehende Genauigkeit der Ergebnisse — auch einige Annäherungsverfahren ausgearbeitet, die in vielen Fällen bereits ausreichen.

Von diesen Annäherungsmethoden ist wohl am bekanntesten das minimetrische Verfahren nach LUNGE und ZECKENDORF⁴.

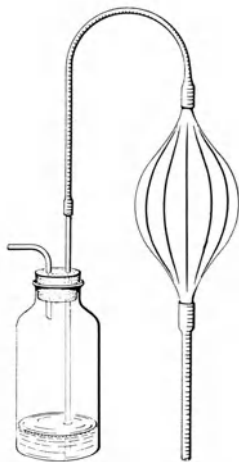


Abb. 9.
LUNGE'S minimetrischer
Apparat zur Bestimmung des
Kohlendioxyds in der Luft.

Durch Lösen von 5,3 g wasserfreier Soda (Na_2CO_3) oder 14,3 g krystallisierter Soda ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$) in destilliertem Wasser und Auffüllen auf 1 Liter stellt man sich eine N/10-Sodalösung her, der man dann noch durch Zusatz von 0,1 g Phenolphthalein eine dunkelrote Farbe gibt. Von dieser Lösung, die sich bei richtigem Aufbewahren (Flasche gut verschließen!) monatelang hält, setzt man vor dem Gebrauch 2 ccm zu 100 ccm frisch ausgekochten und in einer verschlossenen Flasche abgekühlten destillierten Wassers. Die Bestimmung erfolgt in einer Flasche von 110 ccm Inhalt mit weitem Hals, einer sog. Pulverflasche, in welcher sich ein Gummistopfen mit doppelter Bohrung befindet (vgl. Abb. 9).

Durch die Löcher des Stopfens sind 2 Glasröhren geführt, von denen die rechtwinklig umgebogene unmittelbar unter dem Stopfen endet, während die zweite in die Flüssigkeit bis beinahe auf den Boden der Flasche herunterreicht. Das freie Ende dieser Röhre ist mit einem Kautschukschlauch verschlossen, an welchem sich ein genau 70 ccm fassender Kautschukball befindet, der, mit Klappen versehen, die Luft nur in einer Richtung hindurchtreten läßt. Zunächst füllt man die Flasche durch mehrfaches Zusammendrücken des Kautschukballs mit der zu untersuchenden Luft, öffnet dann den Stopfen und läßt schnell 10 ccm der auf N/500 verdünnten Sodalösung zufließen. Darauf drückt man die Luft, welche sich in dem Ball befindet, langsam durch die Flüssigkeit und schüttelt 1 Minute lang den Inhalt der Flasche um. Der Kautschukball füllt sich langsam von neuem mit Luft, und es wird nun das Zusammendrücken des Balles, wobei jeweils 70 ccm Luft durch die Flüssigkeit hindurchstreichen, und das Umschütteln so oft wiederholt, bis der rote Farbton der Flüssigkeit in einen leicht gelblichen übergegangen ist. Aus der Tabelle 35 (s. S. 563) von LUNGE und ZECKENDORF kann man für die hier beschriebenen Verhältnisse (N/500-Sodalösung) aus der Anzahl der notwendigen Füllungen den Kohlendioxydgehalt der Luft ablesen.

¹ Y. KAUKO: Angew. Chem. 1935, 48, 539.

² KAUKO u. CARLBERG: Zeitschr. analyt. Chem. 1935, 102, 393.

³ CARLBERG: Suomen Kemistilehti 1935, 8, B. 4; C. 1935, 106 II, 559.

⁴ LUNGE u. ZECKENDORF: Zeitschr. angew. Chem. 1888, 1, 395; 1889, 2, 12.

Tabelle 35.

Zahl der Füllungen	Kohlendioxydgehalt der Luft in ‰	Zahl der Füllungen	Kohlendioxydgehalt der Luft in ‰	Zahl der Füllungen	Kohlendioxydgehalt der Luft in ‰
2	3,00	11	0,86	20	0,62
3	2,50	12	0,83	22	0,58
4	2,10	13	0,80	24	0,54
5	1,80	14	0,77	26	0,51
6	1,55	15	0,74	28	0,49
7	1,35	16	0,71	30	0,48
8	1,15	17	0,69	35	0,42
9	1,00	18	0,66	40	0,38
10	0,90	19	0,64		

Bei niedrigen Kohlendioxydgehalten der Luft ist demnach das Verfahren etwas umständlich, da man sehr oft die Füllungen wiederholen und umschütteln muß.

K. B. LEHMANN und FUCHS¹ fanden, daß bei unreiner Luft eine doppelt so konzentrierte (N/250-)Natriumcarbonatlösung (4 ccm Stammlösung auf 100) zweckmäßiger ist, da mit der schwachen Lösung die Ergebnisse zu ungenau werden. Es bedeuten dann:

16 Füllungen = 1,2%	5 Füllungen = 3,0%
8 „ = 2,0%	4 „ = 3,6%
7 „ = 2,2%	3 „ = 4,2%
6 „ = 2,5%	2 „ = 4,9%

DAVIES und LELLAN² haben das Verfahren von LUNGE und ZECKENDORF etwas abgeändert.

Auf demselben Grundsatz beruhen das Carbacidometer von H. WOLPERT³ und die neuerdings von MICHAELOFF⁴ herausgebrachte Schnellmethode zur Bestimmung des Kohlendioxyds.

Nach K. B. LEHMANN⁵ hat das WOLPERTSche Gerät, das vom Mechaniker des Hygienischen Instituts zu Berlin zu beziehen ist, den Vorteil, daß man mit ihm bequem und rasch eine Untersuchung ausführen kann, dafür aber den Nachteil, daß höchstens 50 ccm untersucht und nur 2 ccm einer sehr schwachen Natriumcarbonatlösung verwendet werden können.

Ein anderes Gerät, das ebenfalls annähernd richtige Ergebnisse liefert und das von Laien bedient werden kann, ist das Aeronom der DRÄGER-Werke, das von WETZKE⁶ und von BACHMANN⁷ beschrieben worden ist (vgl. auch RAUCH⁸). In dem Aeronom wird eine abgeschlossene Luftmenge mit Natronlauge von Kohlendioxyd befreit und der entstehende Unterdruck durch ein Manometer sichtbar gemacht; es handelt sich hier also um eine volumetrische Messung. Die geeichte Skala gestattet die Ablesung des Kohlendioxydgehalts in ‰.

In diesem Zusammenhang sei auch auf die Veröffentlichung von LASKA⁹ über die Bestimmung des Kohlendioxyds in Luft mit Hilfe des Photocolorimeters hingewiesen.

¹ K. B. LEHMANN u. FUCHS: Die Methoden der praktischen Hygiene. 2. Aufl. S. 139. Wiesbaden 1901.

² DAVIES u. LELLAN: Journ. Soc. chem. Ind. 1909, 28, 232; Z. 1910, 19, 350.

³ H. WOLPERT: Arch. Hygiene 1896, 27, 291.

⁴ MICHAELOFF: Ann. Hyg. publ., ind. soc. 1935, N. s. 13, 22; C. 1935, 106 I, 3014.

⁵ K. B. LEHMANN: BERL-LUNGE: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. 8. Aufl. Bd. II 1, S. 405. Berlin: Julius Springer 1932.

⁶ WETZKE: Zentralbl. Gewerbehyg. 1913, 1, 346.

⁷ BACHMANN: Zeitschr. Hygiene 1919, 89, 165.

⁸ RAUCH: Zeitschr. Hygiene 1921, 91, 1.

⁹ LASKA: Chem. Listy Vedu Průmysl 1935, 29, 201; C. 1935, 106 II, 3952.

Eine allerdings sehr umständliche und nur für die Kontrolle der mit einfacheren Verfahren erhaltenen Ergebnisse gedachte genaue Methode zur Bestimmung des Kohlendioxydgehalts geben KAUKO, CARLBERG und MANTERE¹ an (wiederholtes Ausfrieren!).

4. Kohlenoxyd.

Qualitativer Nachweis.

Für den qualitativen Nachweis von Kohlenoxyd (CO) sind verschiedene Verfahren in Gebrauch, von denen allerdings die meisten nichtspezifisch sind. Diese unspezifischen Verfahren beruhen auf Eigenschaften, die Kohlenoxyd mit anderen reduzierenden Stoffen gemeinsam hat.

Palladiumchlorür (PdCl₂). Vorausgesetzt, daß weder Schwefelwasserstoff noch Ammoniak oder Acetylen, daß ferner nach L. WEIN² keine schweren Kohlenwasserstoffe und auch nicht mehr als 1% Wasserstoff, d. h. also, daß keine wesentlichen Mengen von Reduktionsmitteln anwesend sind, kann man sich des Palladiumchlorürs bedienen, welches durch Kohlenoxyd zu schwarzem metallischen Palladium reduziert wird.

Nach K. B. LEHMANN³ geht man bei Ausführung der Reaktion zweckmäßig in folgender Weise vor: Man tränkt schmale Streifen von Filtrierpapier mit einer Lösung des Palladiumchlorürs, welche 0,2 mg PdCl₂ in 1 ccm Wasser enthält. Einen getrockneten derartigen Streifen hängt man, nachdem man ihn wieder befeuchtet hat, in eine Flasche, welche etwas Wasser enthält, und in die man gleichzeitig 10 Liter der zu untersuchenden Luft eingeblasen hat. Man verschließt mit einem Korkstopfen und läßt einige Zeit stehen. 0,5⁰/₁₀₀ Kohlenoxyd in der Luft bewirken schon nach wenigen Minuten die Bildung eines schwarzen, glänzenden Häutchens an der Oberfläche des Papiers. Bei 0,1⁰/₁₀₀ entsteht die Färbung erst nach 2—4 Stunden, bei noch geringerem Gehalt erst nach noch längerer Zeit. Abgesehen von anderen Reduktionsmitteln kann auch die Lichtwirkung Ausscheidung von Palladium und damit Färbung hervorrufen.

Statt Papierstreifen zu verwenden, kann man auch die zu untersuchende Luft durch die Reagenslösung langsam hindurchströmen lassen, nachdem man die Luft durch Waschen mit verdünnter Schwefelsäure und einer Lösung von Bleiacetat von Ammoniak und Schwefelwasserstoff befreit hat (v. FODOR).

L. W. WINKLER⁴ empfiehlt, der Palladiumchlorürlösung salzsäurehaltige Ammoniummolybdatlösung zuzusetzen. An der nach 1—2 Stunden auftretenden grünlichblauen Färbung können dann noch 0,05⁰/₁₀₀ Kohlenoxyd nachgewiesen werden.

Den Einfluß, den verschiedene Zusätze auf die Empfindlichkeit von Palladiumchlorürlösungen gegenüber Kohlenoxyd besitzen, erörtert W. DALLER⁵. Er hat festgestellt, daß Palladolösungen, welche Natriumsulfit enthalten, sogar für quantitative Bestimmungen des Kohlenoxyds verwendet werden können.

Nach LJUNGGREN⁶ färbt sich Palladiumchlorürpapier, unter Natriumacetatzusatz hergestellt und schwach befeuchtet, bei 2⁰/₁₀₀ Kohlenoxyd in 1 Minute, bei 0,01⁰/₁₀₀ in 20 Minuten.

¹ KAUKO, CARLBERG u. MANTERE: Zeitschr. anorgan. allg. Chem. 1935, **223**, 33; C. 1935, 106 II, 2407.

² L. WEIN: Glückauf 1925, **61**, 1623; C. 1926, **97** I, 1456.

³ K. B. LEHMANN: In BERL-LUNGE: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. 8. Aufl. Bd. II 1, S. 427. Berlin: Julius Springer 1932.

⁴ L. W. WINKLER: Zeitschr. analyt. Chem. 1935, **100**, 321; **102**, 99.

⁵ W. DALLER: Zeitschr. analyt. Chem. 1935, **103**, 83.

⁶ LJUNGGREN: Journ. ind. Hygiene 1929, **11**, Nr. 9.

MICHAELOFF¹ benutzt in seinem Gerät zur Schnellbestimmung des Kohlendioxydgehaltes (S. 563) ebenfalls Palladiumchlorür als Reagens zum Nachweis des Kohlenoxyds.

NOWICKI² gibt an, daß er mit seinem „Kohlenoxyddetektor“ den Kohlenoxydgehalt der Luft annähernd quantitativ bestimmen kann. Er mißt die Zeit, die verstreicht, bis mit Palladiumchlorürlösung getränkte Papierstreifen eine bestimmte Schwärzung erreicht haben.

Ammoniakalische Silberlösung. KAST und SELLE³ setzen der von THIELE und MANCHOT zum Kohlenoxydnachweis empfohlenen ammoniakalischen Silberlösung noch Natronlauge zu, um die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen. Das Reagens bereiten sie folgendermaßen: 1,7 g Silbernitrat werden in Wasser gelöst, mit 36 ccm 10%igem Ammoniak und 200 ccm 8%iger Natronlauge versetzt. Dann wird mit Wasser auf 1 Liter aufgefüllt. 1 ccm dieser Lösung schmilzt man in evakuierte Reagensgläser von 10—20 ccm Inhalt ein, die man in der zu untersuchenden Luft öffnet. Je nach der Menge des in der Luft vorhandenen Kohlenoxyds tritt nach 20—30 Sekunden eine bräunliche Färbung ein. An der Intensität der Färbung kann man bei einiger Übung Kohlenoxydgehalte von 0,5—0,05% voneinander unterscheiden.

Auch mit Silberlösung getränktes Reagenspapier läßt sich zum Nachweis des Kohlenoxyds verwenden, doch hat dieses ebenso wie das Palladiumchlorürpapier den Nachteil der Lichtempfindlichkeit.

Nach H. R. AMBLER und T. C. SUTTON⁴ lassen sich mit Palladiumchlorür bis zu 0,15, mit Jodpentoxyd bis zu 0,0005^{0/100} Kohlenoxyd in der Luft nachweisen. Für die Praxis genügt nach ihrer Ansicht die Empfindlichkeit der Palladiumchlorürreaktion.

Auf die Umsetzung des Kohlenoxyds mit anderen, ebenfalls unspezifischen Reagenzien, wie z. B. Jodpentoxyd, „Hopcalit“ — das ist ein Gemisch von Metalloxyden — wird später (S. 567ff., quantitative Bestimmung) eingegangen werden.

Die spezifischen Nachweisverfahren für Kohlenoxyd beruhen auf dem Additionsvermögen des Hämoglobins und der Cuprosalze.

Hämoglobinverfahren. Schüttelt man kohlenoxydhaltige Luft mit Blut, so lagert sich Kohlenoxyd unter Verdrängung des im Oxyhämoglobin (O·Hb) enthaltenen Sauerstoffs und unter Bildung von Kohlenoxydhämoglobin (CO·Hb), einer sehr beständigen Additionsverbindung, an das Hämoglobin an. Dieses kann sowohl spektroskopisch als auch chemisch nachgewiesen werden.

Sämtliche Vorschriften für den spektroskopischen Nachweis sind Änderungen der zuerst von HOPPE-SEYLER⁵ gegebenen Vorschrift.

Nach K. B. LEHMANN führt man die spektroskopische Prüfung auf Grund des von VOGEL⁶ ausgearbeiteten Verfahrens am zweckmäßigsten in folgender Weise aus:

10 ccm frisches, defibriniertes Blut werden mit etwa 50 ccm Wasser verdünnt und in eine Flasche von 6—10 Liter Inhalt gegossen, welche man mittels eines Blasebalgs mit der zu untersuchenden Luft gefüllt hat. Man verschließt die Flasche mit einer Kautschukkappe und schüttelt vorsichtig während 1/2 Stunde von Zeit zu Zeit um. Bei Vorhandensein von reichlichen Mengen Kohlenoxyd bekommt das Blut eine blaurote Färbung. Die Farbänderung ist insbesondere beim Vergleich mit dem ursprünglichen Blut sofort erkennbar. Zur spektroskopischen Untersuchung verdünnt man 10 Tropfen sowohl von normalem

¹ MICHAELOFF: Zit. S. 563, Fußnote 4.

² NOWICKI: Chem.-Ztg. 1911, **35**, 1120.

³ KAST u. SELLE: Glückauf 1926, **62**, 804.

⁴ H. R. AMBLER u. T. C. SUTTON: Nach Nature 1933, **131**, 766.

⁵ HOPPE-SEYLER: Zeitschr. analyt. Chem. 1864, **3**, 439.

⁶ VOGEL: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1877, **10**, 794; 1878, **11**, 235.

als auch von mit Kohlenoxyd geschütteltem Blut auf etwa 20 ccm. Normales Blut zeigt bei der Prüfung in Gelb und Grün zwischen den FRAUNHOFERSchen Linien D und E zwei Absorptionsstreifen mit scharfen Rändern. Das Kohlenoxydhämoglobin zeigt ebenfalls zwei scharfe Streifen, sie liegen jedoch näher beisammen. Der Unterschied wird sehr deutlich, wenn man beide Blutproben mit Reduktionsmitteln, mit Schwefelammonium oder mit STOKEScher Flüssigkeit (weinsaures Eisenoxydulammoniak¹), versetzt.

Während das Oxyhämoglobin des normalen Blutes sofort zu Hämoglobin reduziert wird, ist das Kohlenoxydhämoglobin beständig. Bei der spektroskopischen Prüfung zeigt nun das Hämoglobin ein breites, stark verwaschenes Absorptionsband im grünen Teil des Spektrums. Die beiden Absorptionsstreifen zwischen den Linien D und E sind ausgelöscht, während das Kohlenoxydhämoglobin die beiden getrennten Streifen zwischen D und E fast unverändert beibehalten hat. Nach VOGEL läßt sich in dieser Weise noch ein Kohlenoxydgehalt der Luft von 2,5⁰/₁₀₀ nachweisen.

NICLOUX² steigert durch Zusatz von einigen Tropfen 2%iger Saponinlösung die Empfindlichkeit der Reaktion soweit, daß noch 0,02⁰/₁₀₀ Kohlenoxyd in der Luft nachgewiesen werden können.

KAGAN³, der Kohlenoxydbestimmungen nach NICLOUX durchführte, berichtet, daß dieses Verfahren für quantitative Bestimmungen nicht brauchbar, für qualitative Zwecke dagegen gut geeignet ist.

Anmerkung. Nach verschiedenen Arbeiten ist die gleichzeitige Gegenwart von Sauerstoff für die spektroskopische Untersuchung sehr störend. Um diese Störung zu beseitigen, saugen ZUNTZ und KOSTIN⁴ einige Liter der zu untersuchenden Luft zunächst in eine Flüssigkeit, die mit verdünntem Ammoniak befeuchtete Eisendrahtnetze enthält. Diese sollen den Sauerstoff in 1½ Stunden vollständig herausnehmen. J. OGIER und E. KOHN-ABREST entfernen den Sauerstoff zuvor durch Hydrosulfidlösung.

Statt des spektroskopischen Nachweises des Kohlenoxydhämoglobins kann man auch chemische Reaktionen anwenden, um das vom Blut absorbierte Kohlenoxyd nachzuweisen.

Das beste der vorgeschlagenen Verfahren ist nach K. B. LEHMANN⁵ das von WELZEL⁶. Man absorbiert in einem Luftvolumen von etwa 10 Liter durch 20 ccm einer 20%igen Blutlösung das Kohlenoxyd, wie oben angegeben, und versetzt nun dieses Blut und außerdem eine normale Blutlösung mit verschiedenen Eiweißfällungsmitteln. Dabei entstehen verschieden gefärbte Niederschläge, weil die Widerstandsfähigkeit des CO-Hämoglobins gegenüber Reduktions- und eiweißfällenden Mitteln weit größer ist als die des O-Hämoglobins. Als Fällungsmittel wurden Tanninlösung und essigsäure Ferrocyanalkaliumlösung benutzt. Während nach den Angaben von WELZEL sich auf diese Weise noch 0,005⁰/₁₀₀ CO nachweisen ließen, konnte SMOLCZYK⁷ diese Genauigkeit nicht erreichen.

FRANZEN und v. MAYER⁸ verwendeten auf Vorschlag von RUBNER⁹ Bleiessig als Fällungsmittel. In der gleichen Arbeit findet sich auch eine Vorschrift

¹ Diese Lösung stellt man her, indem man etwas Ferrosulfat in Wasser löst, feste Weinsäure bis zum Entstehen eines starken Niederschlages hinzusetzt und dann den Niederschlag durch Zugabe von überschüssigem Ammoniak löst. Die schwarzgrüne Flüssigkeit ist verschlossen aufzubewahren.

² NICLOUX: Bull. Soc. chim. France 1925, 37, 760; C. 1925, 96 II, 1074.

³ KAGAN: Deutsch. Zeitschr. ges. gerichtl. Med. 1935, 25, 154.

⁴ ZUNTZ u. KOSTIN: Arch. Anat. u. Physiol. 1900, Suppl., 315; Z. 1904, 4, 476.

⁵ K. B. LEHMANN: In BERL-LUNGE: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. 8. Aufl. Bd. II 1, S. 429. Berlin: Julius Springer 1932.

⁶ WELZEL: Verh. physik.-med. Ges. Würzburg 1889, 23.

⁷ SMOLCZYK: Gasmaske 1929, 1, 9.

⁸ FRANZEN u. v. MAYER: Zeitschr. analyt. Chem. 1911, 50, 669.

⁹ RUBNER: Arch. Hygiene 1890, 10, 397.

für die zuerst von HOPPE-SEYLER¹ angegebene und von E. SALKOWSKI² abgeänderte Reaktion mit Natronlauge, die ebenfalls Blut mit CO-Hämoglobin anders färbt als normales Blut.

Die Fähigkeit des Hämoglobins, Kohlenoxyd zu absorbieren, ist von VAN SLYKE und SALVESEN³ zur volumetrischen Bestimmung des Kohlenoxyds benutzt worden. Es genügen dazu 2 ccm Blut, aus dem das angelagerte Kohlenoxyd einschließlich des gegebenenfalls vorhandenen Sauerstoffs durch Kaliumferricyanid in Freiheit gesetzt wird. Sauerstoff wird mit alkalischer Pyrogallolösung entfernt und der Gasrest gemessen (Kohlenoxyd).

Ein photometrisches Verfahren zur schnellen und genauen Messung sehr kleiner Mengen von Kohlenoxydhämoglobin im Blut hat kürzlich J. MAY⁴ mitgeteilt. Er benutzt das PULFRICH-Photometer von Zeiss und Quecksilberdampflicht. Die kleinste meßbare Menge beträgt etwa 2% Kohlenoxydhämoglobin, und Abstufungen von $\frac{1}{2}$ % Kohlenoxydhämoglobin können mit diesem Verfahren ermittelt werden.

Kupferchlorürlösung. In ähnlicher Weise wie an Hämoglobin lagert sich das Kohlenoxyd auch leicht an Kupferchlorür (Cu_2Cl_2) an, wenn man das Gas in die salzsaure oder ammoniakalische Lösung des Salzes einleitet. Das Verfahren ist bei Anwendung bestimmter Vorsichtsmaßregeln in der technischen Gasanalyse gut brauchbar, hat aber für hygienische Untersuchungen kaum Bedeutung.

Quantitative Bestimmung.

Wie schon oben ausgeführt wurde, ist eine ganze Reihe von Verfahren, die dem Nachweis des Kohlenoxyds dienen, so weit vervollkommen worden, daß sie wenigstens annähernd richtige Werte für die quantitative Bestimmung des Kohlenoxydgehaltes der Luft geben. Dies gilt insbesondere für die unspezifischen Verfahren (Palladiumchlorür- und Silberlösung).

Das Palladiumchlorürverfahren nach v. Fodor (vgl. S. 564) ist darüber hinaus auch zu einem quantitativen Bestimmungsverfahren ausgebaut worden. Eine abgemessene Menge kohlenoxydhaltiger Luft wird mit mäßig verdünntem Blut geschüttelt und das dabei gebildete Kohlenoxydhämoglobin durch Erwärmen zerlegt. Das in Freiheit gesetzte Kohlenoxyd wird nach Entfernung von Schwefelwasserstoff, Ammoniak usw. durch eine Palladiumchlorürlösung 1 : 500 hindurchgeleitet, das sich ausscheidende Palladium in Königswasser gelöst und aus der Lösung mit titrierter Kaliumjodidlösung (1,486 g KJ in 1 Liter) das Palladojodid (PdJ_2) ausgefällt. 1 ccm KJ-Lösung entspricht 0,1 ccm CO (0° ; 760 mm).

Nach O. BRUNCK⁵ verwendet man besser eine Lösung von Natriumpalladiumchlorür (4,762 g Pd in 1 Liter) und setzt hierzu die Hälfte der angewendeten Menge — für 1% CO genügen 20 ccm — einer 5%igen Natriumacetatlösung, filtriert das reduzierte Palladium ab, wäscht aus, verascht im Wasserstoffstrom, glüht und wägt. 1 mg Pd = 0,262 mg CO.

J. J. PONTAG⁶ hat für die Untersuchung des Tabakrauches auf Kohlenoxyd ein Verfahren ausgearbeitet, welches ebenfalls auf der Verwendung von Palladiumchlorür beruht.

¹ HOPPE-SEYLER: Virchows Arch. 1858, **13**, 104.

² E. SALKOWSKI: Zeitschr. physiol. Chem. 1888, **12**, 227.

³ VAN SLYKE u. SALVESEN: Journ. Biol. Chem. 1919, Nr. 40.

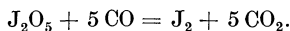
⁴ J. MAY: Arch. Gewerbepath. u. Gewerbehyg. 1937, **8**, 21.

⁵ O. BRUNCK: Zeitschr. angew. Chem. 1912, **25**, 2479.

⁶ J. J. PONTAG: In BERL-LUNGE: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. 8. Aufl. Bd. II 1, S. 430. Berlin: Julius Springer 1932.

Vor kurzem hat L. W. WINKLER¹ ein titrimetrisches Palladiumverfahren angegeben, nach dem noch ein Gehalt von 0,05⁰/₁₀₀ Kohlenoxyd mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen sein soll.

Das Jodpentoxydverfahren. Jodpentoxyd setzt sich mit Kohlenoxyd nach folgender Gleichung um:



Unabhängig voneinander haben M. NICLOUX² und A. GAUTIER³ Bestimmungsverfahren auf Grund dieser Reaktion vor langer Zeit veröffentlicht. Während NICLOUX aus der colorimetrisch bestimmten Menge des in Freiheit gesetzten Jodes auf die Kohlenoxydmenge schließt, bestimmt GAUTIER das entwickelte Kohlendioxyd volumetrisch und berechnet daraus den Kohlenoxydgehalt. Der Vorteil des Jodpentoxydverfahrens gegenüber den mit Palladium- und Silber-salzen arbeitenden Methoden liegt darin, daß das Jodpentoxyd erst bei höheren Temperaturen oxydierend wirkt, und daß die Schwierigkeiten mit lichtempfindlichen Lösungen hier fortfallen. So liegt es nahe, daß dieses Verfahren sehr oft für die quantitative Bestimmung des Kohlenoxyds herangezogen worden ist, und daß daher im Laufe der Zeit auch eine ganze Reihe von Abänderungsvorschlägen in das Schrifttum eingegangen ist. Ich beschränke mich auf die Mitteilung von Schrifttumsstellen, an denen die Arbeiten folgender Autoren aufzufinden sind: LEVY und PÉCOUL⁴, L. P. KINNICUT und G. R. SANDFORD⁵, J. LIVINGSTON, R. MORGAN und J. E. MC WORTHER⁶, NESMELOW⁷ und schließlich FROBOESE⁸. Eine der neueren Ausführungsformen des Jodpentoxydverfahrens, das wohl von allen Verfahren der CO-Bestimmung das gebräuchlichste geworden ist, soll indessen eingehender besprochen werden.

P. SCHLÄPFER und E. HOFMANN⁹ haben ein Gerät für die Prüfung von Luft- und Gasproben auf Kohlenoxyd und Kohlendioxyd in kohlenoxydhaltiger Atmosphäre beschrieben. Das Gerät ist in einem gut tragbaren Kasten fest untergebracht, so daß man auch außerhalb des Laboratoriums am Ort der Entnahme der Luftprobe die Untersuchung vornehmen kann. Der elektrisch geheizte Ofen, in dem sich die Reaktionsröhre mit dem Jodpentoxyd befindet, erfordert nur Anschluß an eine Licht- oder Kraftleitung mittels Steckkontakt. Als Spülgas kann die zu untersuchende Luft benutzt werden, da sie durch geeignete Vorkehrungen von allen störenden Bestandteilen gereinigt wird. Ein weiterer Vorteil ist, daß viele Analysen nacheinander ausgeführt werden können (Reihenuntersuchungen!). Auch sehr kleine Kohlenoxydmengen können noch mit ausreichender Genauigkeit ermittelt werden (bis herab zu 0,05⁰/₁₀₀ CO).

Das Gerät¹⁰ ist in den Abb. 10 und 11 (s. S. 569) wiedergegeben.

Das Jodpentoxyd bedarf einer Reinigung, bevor es für die Untersuchung benutzt werden kann. Zur Füllung eines Reaktionsrohres werden 60 g käufliche Jodsäure in destilliertem Wasser gelöst, die Lösung durch ein Tonfilter gegossen und dann langsam zur Trockne eingedampft. Der erhaltene Rückstand wird beim Durchleiten von reiner, trockener Luft im U-Rohr im Ölbad 4 Stunden

¹ L. W. WINKLER: Zeitschr. analyt. Chem. 1935, **100**, 321; **102**, 99.

² M. NICLOUX: Compt. rend. Paris 1898, **126**, 746; **Z.** 1898, **1**, 656.

³ A. GAUTIER: Compt. rend. Paris 1898, **126**, 931; **Z.** 1898, **1**, 657, 658.

⁴ LEVY u. PÉCOUL: Compt. rend. Paris 1905, **140**, 98; **Z.** 1906, **11**, 691.

⁵ L. P. KINNICUT u. G. R. SANDFORD: Journ. Amer. Chem. Soc. 1900, **22**, 14; **Z.** 1900, **3**, 866.

⁶ J. LIVINGSTON, R. MORGAN u. J. E. MC WORTHER: Journ. Amer. Chem. Soc. 1907, **29**, 1589; **Z.** 1908, **15**, 764.

⁷ NESMELOW: Chem.-Ztg. 1907, **31**, Rep. 545; **Z.** 1909, **17**, 432.

⁸ V. FROBOESE: Zeitschr. analyt. Chem. 1915, **54**, 1.

⁹ P. SCHLÄPFER u. E. HOFMANN: Monats-Bulletin des Schweizerischen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern 1927, **7**, 293; 349.

¹⁰ Das Gerät wird von der Firma Schiltknecht (Ing.) in Zürich vertrieben.

auf 190° C erhitzt. Dabei wird alles Anhydridwasser und außerdem etwas Jod abgespalten. Man läßt danach im Luftstrom auf 120° C abkühlen und setzt bei dieser Temperatur das Durchleiten von Luft fort, bis alles Jod ausgetrieben ist, was gewöhnlich 2 Stunden dauert. Nach einer weiteren halben Stunde soll mit Chloroform oder Jodzinkstärkelösung keine Jodreaktion mehr auftreten.

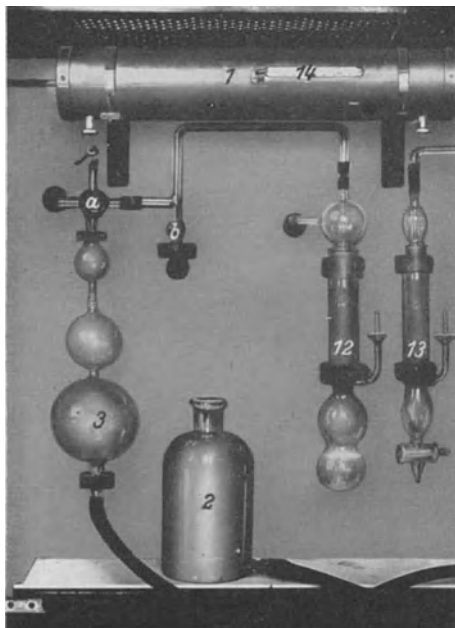


Abb. 10. Vorderansicht des Gerätes.

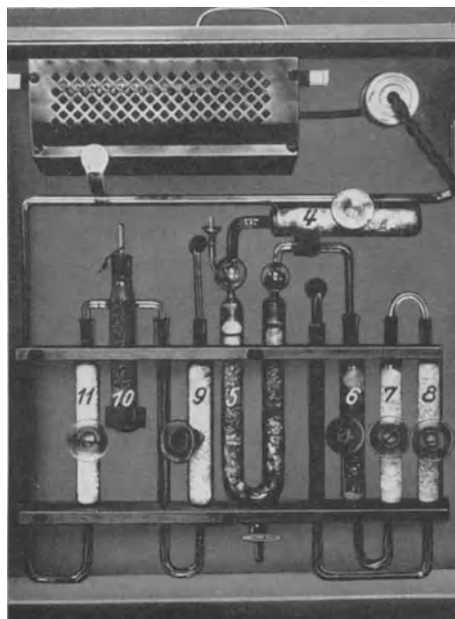


Abb. 11. Hinteransicht des Gerätes.

Erläuterungen der Abbildungen.

- | | |
|---------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| 1 Ofen mit Reaktionsrohr | |
| 2 Niveaugefäß | |
| 3 Meßgefäß zum Abmessen von 10, 50 oder 200 ccm Luft bzw. Gas | |
| 4 Chlorcalciumrohr | } Zur Entfernung der Verunreinigungen aus dem Spülgas (4—8) |
| 5 Rohr mit Jodpentoxyd und 10%iges Oleum auf Bimsstein | |
| 6 Elektrolytkupferrohr | |
| 7 Kalihydratrohr | |
| 8 Natronkalk-Chlorcalciumrohr | } Trocknungssystem (9—11) |
| 9 Chlorcalciumrohr | |
| 10 Rohr mit konzentrierter Schwefelsäure-Bimsstein | |
| 11 Natronkalk-Chlorcalciumrohr | |
| 12 Absorptionsgefäß zur Bestimmung des Kohlendioxyds | |
| 13 Absorptionsgefäß zur Bestimmung des Jodes | |
| 14 Thermometer | |
| a) Vierweghahn nach SCHILTKNECHT | |
| b) Hahn für das Umleitungssystem (4—8) | |

Das Jodpentoxyd — etwa 50 g — wird nun in feiner Verteilung auf etwa 20 g gekörntem Bimsstein in das Reaktionsrohr eingeschmolzen.

Vor Beginn der Analyse ist dafür Sorge zu tragen, daß sich im Reaktionsrohr kein freies Jod befindet, da bei längerem Aufbewahren das Jodpentoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur Spuren von Jod abgibt. Zu diesem Zwecke wird der Ofen rasch auf 130—135° C erhitzt und durch Regelung des Widerstandes die Ofentemperatur auf dieser Höhe gehalten. In das Absorptionsgefäß 13 gibt

man 7—8 ccm Chloroform oder Jodzinkstärkelösung und leitet nun durch das Gerät Außenluft, die man durch Senken des Niveaugefäßes in die Meßbürette gebracht hat. Diese Luft wird zur Entfernung von Verunreinigungen durch entsprechende Stellung des Vierweghahns *a* mit einer Geschwindigkeit von etwa 70—80 ccm/Min. durch das Umlaufsystem (4—8) getrieben, dringt durch den geöffneten Hahn *b* in das Absorptionsgefäß 12 ein, gelangt von hier durch das Trocknungssystem (9—11) zum Reaktionsrohr und geht schließlich mit den im Rohr befindlichen Joddämpfen in das Absorptionsgefäß 13. Solange freies Jod im Reaktionsrohr ist, beobachtet man eine Farbreaktion in diesem Absorptionsgefäß. Erst wenn die Lösung hier nicht mehr gefärbt wird, ist das Reaktionsrohr für die Untersuchung fertig.

Zur Untersuchung der Luft auf Kohlenoxyd und Kohlendioxyd wird das Absorptionsgefäß 12 mit 30 ccm N/10-Barytwasser $[\text{Ba}(\text{OH})_2]$, das Absorptionsgefäß 13 mit 7—8 ccm reinem Chloroform oder reiner Jodzinkstärkelösung beschickt. Dann wird je nach dem Kohlenoxydgehalt des zu untersuchenden Gases eine bestimmte Menge, 10, 50 oder 200 ccm, in die Bürette 3 gesaugt. Durch Hochstellen des Niveaugefäßes 2 wird die zu untersuchende Luft durch geeignete Einstellung des Vierweghahns *a* bei geschlossenem Hahn *b* in das Absorptionsgefäß 12 und von dort durch das Trocknungssystem (9—11) in das im Ofen 1 befindliche Reaktionsrohr gedrückt. Die Temperatur des Ofens wird genau zwischen 130 und 135° C gehalten. Die Geschwindigkeit des Gasstromes wird mittels eines zwischen dem Niveaugefäß 2 und der Meßbürette 3 befindlichen Quetschhahns so geregelt, daß etwa 30 ccm/Min. durch das Gerät strömen. Ist alles Gas aus der Bürette herausgedrückt, so wird durch Verbindung der Bürette 3 mit der Außenluft und durch Senken des Niveaugefäßes 2 Luft in die Bürette gesaugt. Diese Luft — es kann dafür auch die zu untersuchende Luft verwendet werden — wird zur Reinigung von Kohlenoxyd durch das Umlaufsystem (4—8) geleitet und dient dazu, das noch im Reaktionsrohr befindliche Jod in das Absorptionsgefäß 13 zu treiben. Bei geringer Jodabscheidung — also geringem Kohlenoxydgehalt — genügt zweimaliges Durchleiten von 200 ccm Spülluft; ist die Jodabscheidung stärker, so muß 3—4mal gespült werden.

Die jodhaltige Chloroform- oder Jodzinkstärkelösung wird in ein Kochkölbchen abgelassen, das Absorptionsgefäß 13 mit reiner Lösung ausgespült und die Spülflüssigkeit mit der Absorptionslösung vereinigt. Das Jod titriert man mit N/1000-Thiosulfatlösung unter Schütteln auf farblos.

Der Prozentgehalt an Kohlenoxyd errechnet sich nach der Formel:

$$\frac{5,6 \times a}{f \times v} = \% \text{ CO},$$

wobei *a* die bei der Titration verbrauchte Thiosulfatmenge in Kubikzentimeter, *v* die für die Analyse verwendete Luftmenge in Kubikzentimeter und *f* den am Gasreduktor¹ abgelesenen Faktor bedeutet.

Anmerkung. Aus der Titerabnahme des im Absorptionsgefäß 12 befindlichen Barytwassers kann man leicht neben der CO-Bestimmung die in der Luft enthaltene Kohlendioxydmenge ermitteln.

Nach SCHLÄPFER und HOFMANN soll Luft mit mehr als 0,4% Kohlenoxyd mit diesem Gerät nicht untersucht werden. Zur Erzielung guter Ergebnisse ist auf genaue Innehaltung der vorgeschriebenen Temperatur von 130—135° C noch besonders hinzuweisen. Als Absorptionslösung für das Jod ziehe ich Jodzinkstärkelösung dem Chloroform vor².

¹ Siehe S. 557.

² Kleine Mitt. Landesanst. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1932, 8, 189.

O. FISCHINGER¹ hat ebenfalls mit dem Jodpentoxydverfahren gute Ergebnisse erhalten. Er arbeitet jedoch mit einer Reaktionstemperatur von 80° C.

TAUSZ und JUNGMANN² lassen zur Bestimmung des Kohlenoxyds die von den störenden Beimengungen gereinigte Luft über auf 120—130° C erhitztes reines Jodpentoxyd strömen und bestimmen das ausgeschiedene Jod mit N/100-Thiosulfatlösung unter Verwendung einer PREGLSchen Mikrobürette.

Neuerdings ist das Jodpentoxydverfahren von BORINSKI und MURSCHAUSER³ apparativ so ausgestaltet worden, daß die Kohlenoxydbestimmung auch von einem Nichtfachmann vorgenommen werden kann. Der Kohlenoxyd-gehalt der Luft wird in diesem Falle aus der bis zum Eintritt der Reaktion verbrauchten Luftmenge ermittelt.

Andere Verfahren, welche durch Oxydationsmittel oder Verbrennen das Kohlenoxyd in Kohlendioxyd überführen. SPITTA⁴ hat für die quantitative Bestimmung von Kohlenoxyd in der Luft ein Verfahren ausgearbeitet, das auf der Verbrennung mit Palladiumasbest beruht. Danach wird einmal das in einer abgemessenen Luftmenge befindliche Kohlendioxyd und zum anderen das nach dem Verbrennen des Kohlenoxyds in der gleichen Luftmenge vorhandene Kohlendioxyd bestimmt. Wenn man durch Einstellung der Temperatur auf 150—160° C dafür sorgt, daß andere C-haltige Stoffe (Kohlenwasserstoffe) nicht mitverbrennen können, vermag man aus der Differenz zwischen den beiden Kohlendioxydbestimmungen auf den Kohlenoxydwert zu schließen.

Leitet man ein Kohlenoxyd-Luftgemisch über eine Mischung aus Metalloxyden, sog. „Hopcalit“ — in der Hauptsache Mangansuperoxyd —, so wird das Kohlenoxyd restlos und schnell zu Kohlendioxyd oxydiert, vorausgesetzt, daß Feuchtigkeit und andere störende Gase vorher entfernt worden sind. Bei der Oxydation nach der Gleichung: $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 67960\text{ cal}$ werden erhebliche Wärmemengen frei, welche die Temperatur der an dem Katalysator vorbeiströmenden Luft entsprechend erhöhen.

Ein Gerät, das durch die Messung der Temperaturerhöhung den Kohlenoxyd-gehalt der Luft zu bestimmen gestattet, wird vom Drägerwerk in Lübeck hergestellt und ist von H. und B. DRÄGER⁵ beschrieben worden. Die zu untersuchende Luft wird von einem Ventilator angesaugt, von Chlor und Schwefelwasserstoff befreit, in einer Heizschlange auf 100° C erwärmt und in das Hopcalit enthaltende Reaktionsgefäß geleitet, das ebenso wie die Heizschlange in ein Wasserbad eingebaut ist. Je nach der Menge des Kohlenoxyds wird die Temperatur der den Apparat durchströmenden Luft mehr oder weniger erhöht. Ein bis über die Reaktionsmasse reichendes Thermometer mit $\frac{1}{5}^\circ$ -Teilung zeigt diese Erhöhung mit ausreichender Genauigkeit an. Werden bei normalem Luftdruck und bei kohlenoxydfreier Luft 100,0° C abgelesen, so steigt das Thermometer bei einem Kohlenoxyd-gehalt von 1% auf etwa 150° C. Die genaue Zahl ist bei jedem Gerät durch Eichung zu ermitteln. Da man am Thermometer noch 0,1° ablesen kann, ergibt sich eine Meßgenauigkeit von 0,02°/100.

Die Frage der Bestimmung kleiner Kohlenoxydmengen mit diesem Gerät hat kürzlich E. HOFMANN⁶ ausführlich behandelt. Er weist auf die möglichen

¹ R. GRASSBERGER: Abhandlungen aus dem Gesamtgebiet der Hygiene, H. 19. Berlin u. Wien: Urban & Schwarzenberg 1935.

² TAUSZ u. JUNGMANN: Gas- u. Wasserfach 1927, 70, 1049.

³ BORINSKI u. MURSCHAUSER: Chem. Fabrik 1932, 5, 41. — Das Gerät ist bei der Firma Bartsch & Quilitz & Co., Berlin NW 40, Döberitzer Str. 3/4, erhältlich.

⁴ SPITTA: Arch. Hygiene 1903, 46, 284; Z. 1903, 6, 1142.

⁵ H. u. B. DRÄGER: Chem. Fabrik 1931, 16, 189; Gesundh.-Ing. 1931, 54, 70 (A. KARSTEN).

⁶ R. GRASSBERGER: Abhandlungen aus dem Gesamtgebiet der Hygiene, H. 18. Berlin u. Wien: Urban & Schwarzenberg 1935.

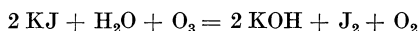
Fehlerquellen hin, kommt aber dennoch zu dem Schluß, daß sich das Gerät in der Hand eines mit ihm vertrauten Untersuchers recht gut eignet.

Auch der Siemenssche Kohlenoxydprüfer¹ arbeitet auf physikalischer Grundlage. Eine Beschreibung erübrigt sich hier, weil er für Bestimmungen des Kohlenoxyds in atmosphärischer Luft nicht gedacht ist.

5. Ozon.

Zum chemischen Nachweis des Ozons sind zahlreiche Reagenzien verwendbar, doch sind die Umsetzungen meist nicht spezifisch, in dem auch andere Luftbestandteile, z. B. Wasserstoffsperoxyd, salpetrige Säure oder Chlor die gleichen Umsetzungen hervorrufen. So berichtet K. B. LEHMANN², daß die Blaufärbung einer angesäuerten Jodkaliumstärkelösung weder qualitativ noch quantitativ zum Ozonnachweis brauchbar ist. Andere Oxydationsmittel geben ebenfalls eine Blaufärbung, während Lichtwirkung oder Reduktionsmittel, z. B. Schwefelwasserstoff, die — gegebenenfalls durch Ozon hervorgerufene — Blaufärbung wieder rückgängig machen bzw. das Auftreten einer blauen Farbe überhaupt verhindern.

Wenn die Gegenwart von Chlor ausgeschlossen ist, kann zu einem sicheren Ozonnachweis die sofortige Bläuung einer neutralen Jodkaliumstärkelösung dienen, die durch Nitrite überhaupt nicht, durch Wasserstoffsperoxyd nur sehr spät erfolgt. Meist verwendet man zum Nachweis des Ozons Jodkaliumstärkepapier, d. h. Fließpapier, das mit einer neutralen Lösung von 1 Teil KJ, 10 Teilen Stärke und 200 Teilen Wasser getränkt ist³. Bei Vorhandensein von Ozon wird der Papierstreifen nach Anfeuchten mit Wasser mehr oder weniger stark gebläut. Die Reaktion verläuft nach der Formel:



unter Jodabscheidung und gleichzeitigem Auftreten von Ätzkali (Nachweis mit rotem Lackmuspapier). Etwa vorhandenes Wasserstoffsperoxyd wird durch Vorlage von fester Chromsäure entfernt. Aus dem Grad der Bläuung kann mit Hilfe einer empirisch hergestellten Skala auf den Ozongehalt geschlossen werden, wenn man die Luftmenge kennt, welche am Papier vorbeigeflossen ist.

Vielfach verwendet man zum Ozonnachweis das „Tetrapapier“ von WURSTER⁴. Das in dem Papier enthaltene Tetramethyl-p-phenylendiamin wird bei Vorhandensein von Ozon zu einem blauen Farbstoff oxydiert. Dr. SCHUCHARDT-Görlitz bringt eine Farbenskala in den Handel, nach der die mit diesem Verfahren nachgewiesenen Ozonmengen geschätzt werden können. ARNOLD⁵ benutzt für den gleichen Zweck das „Tetramethylbasenpapier“, dessen wirksame Substanz Tetramethyl-p-diaminodiphenylmethan ist. Papierstreifen, die mit einer alkoholischen Lösung (Methylalkohol) dieser Substanz getränkt sind, färben sich durch Einwirkung von Ozon violett, mit Stickstoffdioxyd (NO₂) strohgelb und mit Brom oder Chlor tiefblau.

ENGLER und WILD⁶ geben folgenden Ozonnachweis an: eine größere Luftmenge wird zur Entfernung des Wasserstoffsperoxyds zunächst durch feinverteilte Chromsäure geleitet und danach durch eine Glasröhre, in die man

¹ Siemens & Halske A. G., Wernerwerk, Berlin-Siemensstadt: Siemens-Rauchgasprüfer, CO₂-, CO + H₂- und Abgastemperaturmesser. 6. veränd. Aufl. Druckschrift Ms 6. Mit Schriftenverzeichnis.

² K. B. LEHMANN: In BERL-LUNGE: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. 8. Aufl. Bd. II 1, S. 412. Berlin: Julius Springer 1932.

³ WOLFFHÜGEL: Zeitschr. Biol. 1875, 11, 408.

⁴ WURSTER: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1888, 21, 921.

⁵ ARNOLD: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1902, 35, 1324; 1906, 39, 2555.

⁶ ENGLER u. WILD: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1896, 29, 1940.

nebeneinander ein Mangansulfatpapier und ein Thalliumoxydulpapier einlegt. Mangansulfatpapier wird durch Ozon, aber nicht durch Chlor gebräunt, während das Thalliumoxydulpapier ebenfalls durch Ozon, hingegen nicht durch Stickoxyde braungefärbt wird. Die Braunfärbung der beiden Papiere zeigt die Gegenwart von Ozon an.

Über die quantitative Bestimmung des Ozons bei sehr geringer Konzentration haben vor kurzem E. BRINER und H. PAILLARD¹ berichtet. Danach eignet sich zur Absorption des Ozons eine 20%ige Kaliumjodidlösung. Das in Freiheit gesetzte Jod wird durch Titration bestimmt. Das Verfahren ist bis herab zu Ozongehalten von 0,001% anwendbar. Nach den Feststellungen der Letztgenannten ist die Bestimmung des Ozons mit Hilfe von Arsenit (MIQUEL²) nicht einwandfrei. Das Gleiche gilt für Gemische von Arsenit und Jodid. Trotzdem sind vor kurzer Zeit auch noch Untersuchungen über den Ozongehalt der Luft veröffentlicht worden, bei denen alkalische Arsenitlösung von bestimmtem As₂O₃-Gehalt als Reagens benutzt worden ist (DAUVILLIER³).

Für die Bestimmung größerer Mengen von Ozon empfiehlt BRUNCK⁴, die zu untersuchende Luft durch eine Lösung von neutralem Kaliumjodid zu leiten und das ausgeschiedene Jod, nachdem es mit einer äquivalenten Menge von N/10-Schwefelsäure und Stärkekleister versetzt worden ist, mit einer N/100-Lösung von unterschwefligsaurem Natron zurückzutitrieren. Nach K. B. LEHMANN⁵ ist dieses Verfahren nur brauchbar, wenn Wasserstoffsuperoxyd, Chlor und Stickoxyde in nennenswerten Mengen in der Luft nicht vorhanden sind. CAUER⁶ verwendete neuerdings für die quantitative Ermittlung des Ozongehaltes der Luft ebenfalls eine mit wenig Natriumacetat neutral gehaltene Kaliumjodidlösung. Die Menge des ausgeschiedenen Jodes wird colorimetrisch (in Chloroform) bestimmt. Während die Oxydation durch das Ozon in neutraler Jodidlösung quantitativ verläuft, oxydieren die Stickoxyde nicht. Nicht brauchbar jedoch ist das Verfahren bei Gegenwart von Chlor in der Luft, da freies Chlor ebenfalls Jod in Freiheit setzt.

ROTHMUND und BURGSTALLER⁷ bestimmen Ozon und Wasserstoffsuperoxyd nebeneinander jodometrisch. Das Verfahren beruht darauf, daß sich Ozon in schwach saurer Lösung jodometrisch bestimmen läßt, wenn man es zunächst auf Kaliumbromid unter sorgfältiger Vermeidung der Verflüchtigung von Brom einwirken läßt und nachher Kaliumjodid zusetzt. Um zu verhindern, daß das durch Ozon freigemachte Brom vor dem Zusetzen von Kaliumjodid mit Wasserstoffsuperoxyd reagiert, führt man den größten Teil des freien Broms durch Kaliumbromid in das komplexe Ion Br₃' über. Nach der Bestimmung des Ozons fügt man 10 ccm einer N/2-Kaliumjodidlösung, 1 ccm N/10-Ammoniummolybdatlösung und 15 ccm Schwefelsäure (1 : 5) hinzu, um die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen J' und H₂O₂ soweit zu erhöhen (MoO₃!), daß die Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds ermöglicht wird. Das nach 5 Minuten neuerdings ausgeschiedene Jod wird titriert, und dieser Wert entspricht der Menge Wasserstoffsuperoxyd, die in dem gemessenen Luftvolumen enthalten war.

¹ E. BRINER u. H. PAILLARD: *Helv. chim. Acta* 1935, **18**, 234; *Zeitschr. analyt. Chem.* 1936, **104**, 430.

² MIQUEL: *Annuaire de Montsouris* 1885, **90**, 94.

³ DAUVILLIER: *Compt. rend. Paris* 1933, **197**, 1339.

⁴ BRUNCK: *Zeitschr. angew. Chem.* 1903, **16**, 894.

⁵ K. B. LEHMANN: *Die Methoden der praktischen Hygiene*. 2. Aufl. S. 140. Wiesbaden 1901.

⁶ CAUER: *Zeitschr. analyt. Chem.* 1935, **103**, 321; 385.

⁷ ROTHMUND u. BURGSTALLER: *Monatsh. Chem.* 1913, **34**, 693. — BERL-LUNGE: *Chemisch-technische Untersuchungsmethoden*. 8. Aufl. Bd. II 1, S. 413. Berlin: Julius Springer 1932.

Schließlich sei noch kurz auf folgende Arbeiten hingewiesen: USHER und RAO¹ haben ein Verfahren der gleichzeitigen quantitativen Bestimmung von Ozon und Stickstoffdioxid ausgearbeitet. EGOROW² bestimmt bei Abwesenheit von Chlor, das dieselbe Reaktion gibt, das Ozon colorimetrisch mit Hilfe von Fluorescein (Reduktionsprodukt des Fluoresceins). JULIARD und SILBERSCHATZ³ haben neuerdings noch über ein Verfahren der Ozonbestimmung, welches ebenfalls nur bei Abwesenheit von Chlor brauchbar ist, berichtet.

Der Vollständigkeit halber sei darauf hingewiesen, daß der Ozongehalt der Luft auch auf physikalischem Wege bestimmt worden ist. Bezüglich dieser Meßverfahren (photographisch-photometrische Messung des Lichtes einer in größerer Entfernung befindlichen Quarz-Quecksilberlampe oder Messung mit Spektralapparat und Lichtzählrohr) sei auf die Arbeit von GÖTZ und LADENBURG⁴ und auf die von STOLL⁵ verwiesen. F. W. PAUL, MEETHAM und DOBSON⁶ berichten ebenfalls über ein physikalisches Meßverfahren.

6. Wasserstoffsperoxyd.

Zum Nachweis des Wasserstoffsperoxyds (H_2O_2) benutzt man entweder die atmosphärischen Niederschläge, oder man leitet die zu untersuchende Luft durch ein in Kältemischung liegendes Röhrensystem und untersucht die dabei sich abscheidende Flüssigkeit (Schmelzpunkt des H_2O_2 : $-1,7^{\circ}C$).

SCHÖNBEIN führt den Nachweis mit Guajakharz-Malzauszug bzw. -Diastase, welche nach K. B. LEHMANN⁷ unter gewissen Vorsichtsmaßregeln sehr gute Ergebnisse liefern. Die Guajakharzlösung wird durch Auflösen von 1 g Guajakharz, welches nicht am Licht gelegen haben darf (Stücke aus dem Inneren!), in 50 ccm frisch destilliertem 96%igem Alkohol erhalten. 100 ccm der auf Wasserstoffsperoxyd zu prüfenden Flüssigkeit, die eben alkalisch sein muß, werden mit 1 ccm der Guajakharzlösung und mit $\frac{1}{2}$ —1 ccm eines frisch bereiteten Malzauszuges oder einer ebensolchen wäßrigen Diastaselösung versetzt. Tritt nach einigen Minuten eine hellblaue Färbung auf, so ist Wasserstoffsperoxyd vorhanden.

Eine weitere, allerdings wenig spezifische Reaktion zum Nachweis von Wasserstoffsperoxyd ist das Auftreten von Berliner Blau, wenn man Ferrichlorid ($FeCl_3$) mit Kaliumferricyanid [$K_3(Fe(CN)_6)$] — beides in sehr verdünnten Lösungen — zusammenbringt. Wasserstoffsperoxyd reduziert dann das Ferriion zu Ferriion, das seinerseits die bekannte Berlinerblaureaktion liefert.

ARNOLD und MENTZEL⁸ geben an, daß Wasserstoffsperoxyd mit Hilfe einer Lösung von 1 g präzipitierter Vanadinsäure in 100 ccm verdünnter Schwefelsäure nachgewiesen werden kann. Zu 10 ccm der auf Wasserstoffsperoxyd zu prüfenden Flüssigkeit gibt man 3 Tropfen der Vanadinsäurelösung und 10 Tropfen konzentrierte Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure. Noch bei einem Gehalt der Flüssigkeit von 0,0006% H_2O_2 tritt Rotfärbung ein.

Die quantitative Bestimmung des Wasserstoffsperoxyds geschieht am besten nach dem Verfahren von SCHÖNE⁹.

¹ USHER u. RAO: Journ. Chem. Soc. London 1917, **111**, 799.

² EGOROW: Chem. Zentralbl. 1929, **100** I, 1716.

³ JULIARD u. SILBERSCHATZ: Bull. Soc. chim. Belg. 1928, **37**, 205; C. 1928, **99** II, 1014.

⁴ GÖTZ u. LADENBURG: Ergebnisse der kosmischen Physik, Bd. I, 1931; C. 1931, **102** II, 213.

⁵ STOLL: Helv. phys. Acta 1935, **8**, 3; C. 1935, **106** II, 343.

⁶ F. W. PAUL, MEETHAM u. DOBSON: Proceed. Roy. Soc., London, A, 1934, **145**, 416.

⁷ K. B. LEHMANN: In BERL-LUNGE: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. 8. Aufl. Bd. II I, S. 411. Berlin: Julius Springer 1932.

⁸ ARNOLD u. MENTZEL: Z. 1903, **6**, 305.

⁹ SCHÖNE: Zeitschr. analyt. Chem. 1879, **18**, 133.

25 ccm nicht angesäuertes Niederschlagswasser versetzt man mit 1 ccm 5%iger Kaliumjodidlösung und dann mit 2—3 ccm Stärkelösung, wobei¹ noch keine Bläuung auftreten darf. Dann fügt man möglichst wenig (1 Tropfen) 0,5%ige Ferrosulfatlösung hinzu. (Viel Stärke und viel Ferrosulfat setzen die Empfindlichkeit der Reaktion herab.) Bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd tritt Blaufärbung ein.

Unter Verwendung geeigneter Vergleichsproben läßt sich die Wasserstoff-superoxydmenge colorimetrisch bestimmen, sofern man es nicht vorzieht, das ausgeschiedene Jod mit einer Natriumthiosulfatlösung zu titrieren (1 ccm N/10-Na₂S₂O₃-Lösung = 1,7 mg H₂O₂). Bei größeren Wasserstoffsuperoxydmengen ist die Titration zu empfehlen.

Anmerkung. Die Stärkelösung bereitet man in folgender Weise: 1 g beste Stärke wird in einem Reagensglas mit 20—25 ccm destilliertem Wasser geschüttelt. Dann läßt man 1—2 Minuten absitzen und gießt die suspendiert gebliebene Stärke in 400—500 ccm kochendes Wasser. Nachdem noch 1 Minute gekocht worden ist, läßt man abkühlen.

7. Schwefelwasserstoff.

Zum Nachweis von Schwefelwasserstoff (H₂S) in der Luft dienen feuchte, mit einer Lösung von Bleiacetat oder -nitrat getränkte Streifen aus Filtrierpapier. (Bleiacetatpapier ist auch im Handel erhältlich!) Bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff schwärzt sich das Papier durch Bildung von Bleisulfid. Durch längeres Aufbewahren an der Luft verschwindet allerdings die Farbe allmählich wieder, weil das Bleisulfid langsam in weißes Bleisulfat übergeht.

K. B. LEHMANN² hat dieses Verfahren so ausgestaltet, daß es auch quantitativ brauchbare Ergebnisse liefert. Zu diesem Zwecke wird ein frisch mit Bleinitrat getränkter Filtrierpapierstreifen von 5 cm Länge und 2 cm Breite in den Anfang einer Glasröhre von 30 cm Länge und 12 mm Weite eingeschoben. Beim Durchleiten der zu untersuchenden Luft mit Hilfe eines Flaschenaspirators wird das Papier bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff bräunlichgelb bis schwarz gefärbt. 8 Liter Luft, die in einem Zeitraum von 1/2 Stunde in der angegebenen Weise über das Bleipapier geleitet werden, bewirken, der H₂S-Konzentration in Vol.-⁰/₁₀₀ entsprechend, folgende Färbungen:

0,002	blaß gelblichbraun
0,003	kräftig gelbbraun
0,005	dunkelbraun
0,008	schwarzbraun

SMOLCZYK und COBLER³ haben mit feuchtem Bleiacetatpapier folgende Feststellungen gemacht:

Konzentration in Vol.- ⁰ / ₁₀₀	Auftreten der Färbung
3,4	augenblicklich
0,34	sofort
0,034	nach 2 Sekunden
0,0034	nach 30 Sekunden

Für die quantitative Bestimmung des Schwefelwasserstoffs kommt zunächst das jodometrische Verfahren in Betracht. Eine gemessene Luftmenge wird in langsamem Strome durch eine bekannte Menge N/10-Jodjodkaliumlösung geleitet und das verbrauchte Jod mit Natriumthiosulfat zurücktitriert. Um bei längerem Durchleiten von Luft das Mitreißen von Joddämpfen zu vermeiden bzw. den dadurch entstehenden Fehler aufzuheben, ist es zweck-

¹ Erst nach mehreren Stunden erfolgt durch Wasserstoffsuperoxyd auch ohne Ferrosulfatzugabe Jodausscheidung (Blaufärbung).

² K. B. LEHMANN: Arch. Hygiene 1892, 14, 135; 1897, 30, 262.

³ SMOLCZYK u. COBLER: Gasmasken 1930, 2, 27.

mäßig, ein zweites Absorptionsgefäß mit abgemessener N/10-Natriumthiosulfatlösung hinter die Jodlösung zu schalten. Nach beendigtem Durchleiten von Luft werden beide Lösungen vereinigt, und die angewendete Menge Thiosulfatlösung wird bei der Rücktitration berücksichtigt.

Die Jodmethode hat den Nachteil, daß auch andere durch Jod oxydierbare gasförmige Luftbestandteile mit erfaßt werden und gegebenenfalls den Wert erhöhen.

QUITMANN¹ macht neuerdings den Vorschlag, den Schwefelwasserstoff zunächst in Kadmiacetatlösung zu absorbieren, welche in 100 ccm 2 g Kadmiacetat und 2—3 ccm Eisessig enthält, und danach erst mit Jod zu titrieren.

Ein anderes Verfahren, das die Gesamtmenge der schwefelhaltigen Gase — Schwefeldioxyd würde hier das Ergebnis beeinflussen — zu bestimmen gestattet, beruht nach W. LIESEGANG² auf der Anwendung von Aktivkohle. Wird die zu untersuchende Luft mit einer Geschwindigkeit von etwa 5 Liter/Min. durch drei hintereinander geschaltete U-Rohre geleitet, welche mit je 10 g schwefelfreier Aktivkohle beschickt sind, so wird von dieser sowohl H₂S als auch SO₂ quantitativ adsorbiert. Die Kohle wird dann verbrannt, und ihre Verbrennungsgase werden durch 5%ige Kaliumcarbonatlösung geleitet, der einige Tropfen Brom zugefügt sind. Die Asche wird nach Zusatz von Bromwasser mit Salzsäure aufgeköcht und filtriert. Das Filtrat wird mit der vorgelegten Kaliumcarbonatlösung vereinigt und das aus den vereinigten Lösungen durch Fällung mit Bariumchlorid erhaltene Sulfat auf H₂S unter Berücksichtigung der angewendeten Luftmenge umgerechnet.

Ein colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung geringer Schwefelwasserstoffmengen haben kürzlich J. BELL und W. K. HALL³ angegeben. Sie leiten die zu untersuchende Luft mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 100 Liter/Stunde durch 100 ccm einer Lösung, welche 0,05 g Nitroprussidnatrium, 0,37 g Natriumcarbonat und 0,19 g Natriumbicarbonat enthält. Bei einer Schwefelwasserstoffkonzentration von 0,05⁰/₁₀₀ erhält man eine „Rosa“- , bei 0,1 bzw. 0,5⁰/₁₀₀ bekommt man eine „Lila“- bzw. „Dunkelviolet“-Färbung, die beim Durchleiten von reiner Luft wieder verschwindet (Farbstoffbildung verläuft reversibel!).

Ein anderes colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung geringer Schwefelwasserstoffgehalte beschreibt H. BACH⁴.

STASEWITSCH, MATISEN und KOMAROW⁵ bestimmen geringe Schwefelwasserstoffmengen in der Luft als Kadmiumsulfid (wegen dessen „spezifischer“ Färbung und Beständigkeit gegen Luftsauerstoff).

LITTLEFIELD, YANT und BERGER⁶ haben kürzlich über ein Verfahren berichtet, mit dem eine schnelle Bestimmung (in 1 Minute!) kleiner H₂S-Mengen möglich sein soll. Sie füllen ein Glasrohr mit gebrannter Tonerde, die mit einer Lösung von Silbercyanid oder Bleiacetat getränkt ist, leiten eine bestimmte Menge der zu untersuchenden Luft durch das Rohr und vergleichen die dabei entstandene Färbung mit Färbungen, die sie in gleicher Weise mit Gasen von bekanntem Schwefelwasserstoffgehalt bekommen haben.

¹ QUITMANN: Zeitschr. analyt. Chem. 1937, **109**, 241.

² W. LIESEGANG: Kleine Mitt. Landesanst. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1930, **6**, 216.

³ J. BELL u. W. K. HALL: Journ. Soc. chem. Ind. 1936, **55**, 89; Gas- u. Wasserfach 1937, **80**, 241.

⁴ H. BACH: Gas- u. Wasserfach 1929, **72**, 154.

⁵ STASEWITSCH, MATISEN u. KOMAROW: Zentralbl. Gewerbehyg. 1935, **22** (N. F. **12**), 235.

⁶ LITTLEFIELD, YANT u. BERGER: Metallwirtsch., -Wiss., -Techn. 1935, **14**, 762; Zentralbl. Gewerbehyg. 1935, **22** (N. F. **12**), 189.

8. Schwefeldioxyd und Schwefelsäure.

Qualitativ wird Schwefeldioxyd (SO_2) mit feuchtem Kaliumjodat-Stärkepapier, welches bei Einwirkung von Schwefeldioxyd gebläut wird, oder mit Mercuronitratpapier nachgewiesen. Letzteres wird durch die Bildung von Quecksilber zuerst gebräunt, dann geschwärzt (Schwefelwasserstoff erzeugt allerdings eine ähnliche Färbung¹; HgS !). SMOLCZYK und COBLER² haben durch Anwendung von verschiedenen Indicatorpapieren (Lackmus, Kongo, Merckscher Universalindicator) ein Schema aufgestellt, das mit einfachen Mitteln die annähernde Konzentration zu bestimmen gestattet.

Quantitative Verfahren.

Bestimmung als Bariumsulfat. Als Säureanhydrid verbindet sich Schwefeldioxyd leicht mit Wasser unter Bildung von Schwefliger Säure. Daher kommen für die Absorption des Schwefeldioxyds die Lösungen der Alkalihydroxyde oder -carbonate in Betracht. Durch nachträgliche Zugabe von Oxydationsmitteln führt man das dabei entstehende Sulfid in Sulfat über, welches in üblicher Weise mit Bariumchlorid gefällt wird. $1 \text{ mg BaSO}_4 = 0,2744 \text{ mg SO}_2$.

Auch oxydierende Flüssigkeiten, wie ammoniakalisches Wasserstoffsperoxyd, Kaliumpermanganatlösung, Bromwasser und Bromitlauge — eine 5%ige Kaliumcarbonatlösung, der bis zur Gelbfärbung Brom zugesetzt worden ist — finden als Absorptionsmittel für Schwefeldioxyd Verwendung.

GOLDENBERG³ benutzt 0,03%ige Mangansulfatlösung als Absorptionsmittel (katalytische Oxydation zu SO_3 !), während WILSDON und MC.CONNELL⁴ etwa in der Luft befindliches Schwefeldioxyd mit Bleidioxyd (PbO_2) absorbieren (vgl. auch Standardverfahren S. 579).

Ein für die Durchführung der Absorption geeignetes Gerät hat GERLACH⁵ vorgeschlagen. Sein „Rauchluftanalysator“ besteht im wesentlichen aus einem fahrbaren Doppelaspirator aus Zinkblech, einem mit Bromitlauge beschickten Absorptionsgefäß, durch das die zu untersuchende Luft hindurchgesaugt wird, und aus einer Windfahne, welche die Lufteintrittsöffnung nur unter einer bestimmten, jeweils gewünschten Windrichtung freigibt. Als Absorptionsgefäß dienen die gebräuchlichen Waschflaschen.

HURDELBRINK⁶ saugt die Luft durch etwa 60 cm hohe und 6 cm weite, mit Glasperlen gefüllte und mit Jodlösung beschickte Absorptionstürme aus Glas. Als Kraftquelle für das Ansaugen der Luft kann man eine elektrisch betriebene oder eine Wasserstrahlpumpe oder auch einen Flaschenaspirator benutzen. Nachdem eine gewisse Luftmenge durch die Absorptionstürme geleitet worden ist, wird die Jodlösung abgelassen und die in ihr befindliche Schwefelsäure in Bariumsulfat übergeführt.

Ein Nachteil der gewichtsmäßigen Bestimmung liegt in der langen Dauer des Versuchs. Bei einem Luftbedarf von 1000 Liter und einer Durchsauggeschwindigkeit von 3 Liter/Min. benötigt man mehr als 5 Stunden. Bei wenig

¹ K. A. HOFMANN: Lehrbuch der anorganischen Chemie. 7. Aufl. S.151. Braunschweig: Friedr. Vieweg u. Sohn 1931.

² SMOLCZYK u. COBLER: Gasmaske 1930, 2, 27. — Vgl. auch W. LIESEGANG: Die Reinhaltung der Luft, S. 82. Leipzig 1935.

³ GOLDENBERG: Chem. Journ., Ser. B: Journ. angew. Chem. 1934, 7, 1099; C. 1935, 106 II, 3952.

⁴ WILSDON u. MC.CONNELL: Journ. Soc. chem. Ind. 1934, 53, 385 T; Zeitschr. analyt. Chem. 1935, 102, 428.

⁵ Nach J. STOKLASA: Die Beschädigung der Vegetation durch Rauchgase und Fabrikexhalationen. Berlin-Wien: Urban u. Schwarzenberg 1923.

⁶ HURDELBRINK: Deutsch. Viertelj.schr. öffentl. Gesundheitspflege 1909, 41, 372.

verunreinigter Luft braucht man zur Analyse oft bis 20 ccm Luft, um wägbare Sulfatmengen zu erhalten. Außerdem werden bei dieser Art der Untersuchung natürlich gleichzeitig alle anderen Verbindungen des Schwefels mitbestimmt, die durch Jod in Schwefelsäure übergeführt werden.

RUBNER¹ saugte 500—1000 Liter Luft durch Kokosnußkohle, trieb das adsorbierte Schwefeldioxyd durch Erhitzen auf 180° C wieder aus und bestimmte es als Bariumsulfat in vorgelegter Bromlauge.

H. BERGERHOFF geb. KIEMLE² drückt die zu untersuchende Luft mittels eines Kompressors in einen großen, etwa 80 Liter fassenden Behälter, der ein Absorptionsmittel für Schwefeldioxyd enthält, bis in dem Behälter ein hoher Überdruck (10—30 atü) erreicht ist. Das Absorptionsmittel wird dann analysiert. (Das gleiche Verfahren wird übrigens auch für die Bestimmung anderer Luftverunreinigungen, z. B. Schwefelwasserstoff, Chlor, Salzsäure und Stickoxyd vorgeschlagen.)

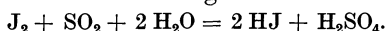
Bestimmung mit Chromsäure. Schwefeldioxyd reduziert Chromsäure. Auf diese Reaktion hat JENTSCH³ ein titrimetrisches Bestimmungsverfahren aufgebaut. Er legt N/100-Chromsäurelösung vor und titriert den Überschuß mit Ferroammoniumsulfat zurück. Letzteres kann auch im Überschuß angewendet werden; man titriert dann mit Kaliumpermanganat zurück. Bei der Reduktion der Chromsäure verwandelt sich die ursprünglich gelbrote Lösung über Gelbgrün in Blaugrün, die Farbe des Chromoxyds (Cr₂O₃). JENTSCH hat durch Mischung von N/100-Chromsäure und N/100-Chromoxyd in bestimmten Mengenverhältnissen eine 13stufige Skala geeicht, die Schwefeldioxydmengen bis 24 mg in 50. ccm N/100-CrO₃-Lösung zu bestimmen gestattet. Zum Durchsaugen der Luft verwendet er einen von WISLICENUS geschaffenen Wechselflaschenaspirator mit automatischer Steuerung.

SWEENEY, ONTCAULT und WITHROW⁴ benutzen zur Bestimmung des Schwefeldioxyds die nach folgender Gleichung verlaufende Umsetzung mit Kaliumpermanganat:



Das aus Schwefelsäure und Kaliumpermanganat hergestellte Gemisch wird geteilt, die Hälfte mit der in einer Sammelflasche eingeschlossenen Luftprobe (24 Liter) zur Reaktion gebracht und der Permanganatverlust durch Nachtitration mit Permanganat bis zur Wiederherstellung der Farbgleichheit mit der anderen Hälfte der Ursprungslösung ermittelt.

Bestimmung mit Jod. Aus dem Jodverbrauch beim Durchleiten einer gemessenen Luftmenge durch Jodlösung ist ebenfalls das Schwefeldioxyd quantitativ bestimmt worden. Die Umsetzung verläuft nach der Gleichung:



Dabei muß beachtet werden, daß das Jod vom Luftstrom mitgerissen wird und demgemäß der SO₂-Wert zu hoch gefunden würde, wenn nicht bestimmte Vorsichtsmaßregeln angewendet werden. K. B. LEHMANN⁵ schlägt deshalb vor, der Jodlösung eine Thiosulfatlösung von bekanntem Gehalt nachzuschalten, wie bei der Schwefelwasserstoffbestimmung beschrieben (vgl. S. 575), und die Titration in den vereinigten Vorlagen auszuführen.

¹ RUBNER: Arch. Hygiene 1906, 57, 323; 59, 91.

² H. BERGERHOFF geb. KIEMLE: DRP. 589355 Kl. 42 I; Chem.-techn. Übersicht 1935, 59, 22.

³ JENTSCH: Über die Erfahrungen bei Abgasanalysen und die Bestimmung geringer Säuremengen in den Gasen industrieller Rauchquellen. Diss. Dresden 1917.

⁴ SWEENEY, ONTCAULT u. WITHROW: Ind. Engin. chem. 1917, 9, 949; C. 1918, 89 I, 1061.

⁵ K. B. LEHMANN: In BERL-LUNGE: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. 8. Aufl. Bd. II 1, S. 415. Berlin: Julius Springer 1932.

Die zuerst von REICH angewandte Jodmethode ist wohl am häufigsten für die quantitative Schwefeldioxydbestimmung benutzt worden, und es wurde eine ganze Reihe von Ausführungsformen vorgeschlagen. Es seien in diesem Zusammenhang nur die Arbeiten folgender Forscher erwähnt: SEIDELL und MESERVE¹, MARSTON und WELLS², THOMAS und ABERSOLD³, RÖTTINGER⁴.

ZEPF und VETTER⁵ fanden, daß sich eine restlose Absorption des Schwefeldioxyds erreichen und ein Jodverlust vermeiden läßt, wenn man der Jodlösung von vornherein eine bestimmte Menge Kaliumjodid und Stärkelösung zufügt. Bei Anwendung annähernd gleicher Konzentrationsverhältnisse für Jod, Jodkalium und Stärke besteht eine stete Proportionalität zwischen Jodkonzentration und Intensität der Blaufärbung. Die Verfasser haben auf dieser Grundlage ein colorimetrisches Verfahren ausgebildet, das vor allem für die Schwefeldioxydbestimmung im Freien gedacht ist.

Zwei hintereinander geschaltete Kugelrohre sind in einem tragbaren und mittels einer besonderen Vorrichtung im Gelände fest aufstellbaren Kasten untergebracht. Das Ansaugen der Luft geschieht mittels Flaschenaspirators, der Vergleich der Färbungen wird in einem Tauchcolorimeter (z. B. im Gerät von Du Bosq) vorgenommen.

1—10 Liter Luft werden mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 2 bis 5 Liter/Min. durch die aufrecht stehenden Kugelrohre hindurchgesaugt. Als Reagenslösung dient eine Mischung aus 1 Teil frisch bereiteter N/10000-Jodlösung, welche im Liter 3 g jodfreies Kaliumjodid enthält, und aus 1—3 Teilen Stärkelösung (4 g lösliche Stärke/Liter). Nach dem Durchsaugen einer bestimmten Luftmenge wird die Färbung der Lösung aus dem ersten Kugelrohr mit der ursprünglichen Lösung oder mit jener aus dem zweiten Kugelrohr im Colorimeter verglichen und aus dem Jodverbrauch die wirksame Menge Schwefeldioxyd bestimmt. Es darf nie mehr als $\frac{1}{3}$ des vorgelegten Jodes verbraucht werden, da sonst das wegen der Einheitlichkeit der Färbung erforderliche Mengenverhältnis der einzelnen Bestandteile der Reaktionslösung gestört wird.

POZZI-ESCOT⁶ schüttelt die Luft mit Jodstärkekleister und vergleicht ebenfalls die dabei entstandene Färbung mit Stärkelösung von bekanntem Jodgehalt.

In der gleichen Arbeit findet man außerdem ein colorimetrisches Bestimmungsverfahren mit Jodpentoxyd. Man leitet die Luft über auf 200° C erhitztes Jodpentoxyd, fängt das durch Reduktion entstandene Jod in Chloroform auf und ermittelt die Jodmenge mit Vergleichslösungen von bekanntem Jodgehalt.

Standardmethoden. Im Hinblick auf die Bewegungs- und Verteilungsweise von Abgasen im Luftraum (vgl. S. 556) haben viele Untersucher von der Bestimmung des absoluten Schwefeldioxydgehaltes in der freien Luft Abstand genommen (OST⁷, BAMBERGER und NUSSBAUM⁸). Einzelbestimmungen können ja immer nur Augenblickswerte liefern, und diese können meist nicht zur Grundlage von Aussagen über Grad und Reichweite einer Abgasverunreinigung gemacht werden, wenn es sich z. B. darum handelt, durch Luftuntersuchungen die Frage nach der Ortsüblichkeit der Einwirkung von Verunreinigungen zu klären. Um diese Frage geht es aber gerade in Rauchschadenfällen. Hier können fast immer nur die Ergebnisse langfristiger Luftproben, die also Durchschnittswerte für eine

¹ SEIDELL u. MESERVE: Ind. Engin. Chem. 1914, 6, 298; C. 1914, 85.I, 1899.

² MARSTON u. WELLS: Bureau of Mines (USA.). Report of the Selby Smelter Commission. Bulletin 98. Washington 1925.

³ THOMAS u. ABERSOLD: Ind. Engin. Chem., Analyt. Edit. 1929, 1, 14.

⁴ RÖTTINGER: Mikrochemie, PREGL-Festschrift, 1929, 313.

⁵ ZEPF u. VETTER: Mikrochemie, EMICH-Festschrift, 1930, 280.

⁶ POZZI-ESCOT: Chem. Zentralbl. 1924, 95 II, 729.

⁷ OST: Chemische Ind. 1900, 23, 292; Zeitschr. angew. Chem. 1907, 20, 1689.

⁸ BAMBERGER u. NUSSBAUM: Zeitschr. angew. Chem. 1928, 41, 22.

längere Entnahmezeit liefern, zur Beurteilung der Abgaseinwirkung herangezogen werden (vgl. auch HAMPEL¹).

In Erkenntnis dieser Tatsachen hat W. LIESEGANG², aufbauend auf den von OST, BAMBERGER und NUSSBAUM angegebenen Verfahren, seine Glockenmethode entwickelt. Zur Durchführung einer Luftuntersuchung auf Schwefeldioxyd bzw. Schwefelsäure werden auf einem um die mutmaßliche Abgasquelle mit bestimmtem Radius geschlagenen Kreisbogen nach den 8 Hauptwindrichtungen 100 Stunden lang genormte Entnahmeglocken (vgl. Abb. 12 und 13) aufgestellt, über die Extraktionshülsen³ gestülpt werden. Die Hülsen stehen mit ihrem unteren Teil in einer rund um die Glocken herumlaufenden Wanne und werden vor der Aufstellung der Glocken im Gelände mit 50 ccm einer Lösung aus Glycerin, Kaliumcarbonat und Wasser im Verhältnis 1 : 1 : 1 getränkt.

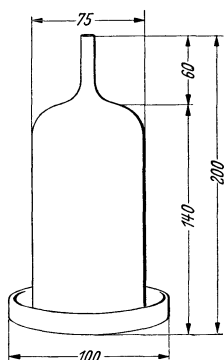


Abb. 12. Entnahmeglocke in Aufsicht.

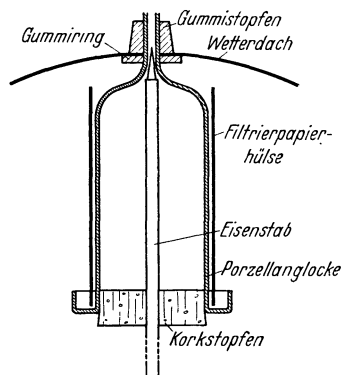


Abb. 13. Entnahmeglocke im Schnitt.

Zum Schutz gegen Niederschläge wird über der Glocke ein Wetterdach aus Aluminium angebracht und das Ganze auf einem Eisenstab befestigt, der senkrecht in den Boden gestoßen wird.

Nach 100 Stunden wird die Extraktionshülse abgenommen und zusammen mit der gegebenenfalls in der Glockenwanne befindlichen Flüssigkeit in einer Transportflasche untergebracht. Im Laboratorium wird der Flascheninhalt abgenutscht, die Hülse mit etwa 600—800 ccm reinem Wasser ausgelaugt und das Filtrat unter Zugabe einiger Tropfen Oxydationsmittel (Wasserstoffsuperoxyd) auf der elektrischen Heizplatte (keine Flammengase!) eingengt. Dann wird mit Salzsäure angesäuert und die gesamte Schwefelmenge aus der klaren, gegebenenfalls vorher filtrierten Lösung mit Bariumchlorid als Sulfat gefällt und gewogen.

Während der 100stündigen Entnahmezeit werden Windrichtung und -stärke mit einem selbstschreibenden Anemometer ermittelt. Die erhaltenen Glockenwerte werden zu den Ergebnissen der Windmessung in Beziehung gesetzt. Dazu zeichnet man in ein Kurvenblatt die Prozente der Zeit ein, während der der Wind nach den einzelnen Richtungen geweht hat, und vergleicht mit der so entstehenden Kurve der prozentualen Windverteilung die Höhe der an den

¹ HAMPEL: Über vergleichende Schwefeldioxydbestimmungen in der Atmosphäre und in den atmosphärischen Niederschlägen und ihre Verwertung zur Beurteilung von Vegetationsschäden. München: Schiller-Akademie 1933.

² W. LIESEGANG: Gesundh.-Ing. 1931, 54, 705; Kleine Mitt. Landesanst. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1932, 8, 174. Ferner: Die Reinhaltung der Luft, S. 90 (a. a. O.).

³ Die Porzellanglocken sind erhältlich bei der Firma Bergmann-Altman K.-G., Berlin NW 7; die Extraktionshülsen mit abgeschnittenem Boden (Nr. 603), Größe 75 × 140 mm liefert die Firma C. Schleicher & Schüll in Düren (Rhld.).

entsprechenden Stellen gefundenen Schwefelwerte. Es ergibt sich dann der Anteil der einzelnen Abgasquelle an der Luftverunreinigung, und es ist möglich, Aussagen über die Herkunft der Luftverunreinigung zu machen, wenn nach der Sachlage mehrere Betriebe als Verunreinigungsquellen in Frage kommen. Da der Wind in dem in Betracht kommenden Zeitraum fast immer nur aus 3—4 von den 8 Hauptwindrichtungen weht, bringen die Werte, die man auf der über dem Winde gelegenen Seite der Abgasquelle findet, die ortsübliche Verunreinigung zum Ausdruck, während eine Erhöhung unter dem Winde die durch den betreffenden Betrieb hervorgerufene Zunahme der Luftverunreinigung erkennen läßt.

Die bei diesem Standardverfahren von einer über eine Porzellan-glocke gestülpten Extraktionshülse in 100 Stunden aufgenommene Schwefelmenge betrug in Milligramm Schwefel (Glockenwert)¹:

in reiner Landluft	Glockenwert bis	5
in Berlin-Dahlem (rauchfreie Lage am Stadtrand)	„ „	20
in der Umgebung von chemischen Fabriken	„ „	50
in der Nähe von Hüttenwerken	„ „	200

Nach den gleichzeitig in vielen Fällen vorgenommenen Bestimmungen der absoluten Schwefeldioxydkonzentration mit dem Gerät von ZEFF und VETTER entsprechen die Glockenwerte folgenden mittleren SO₂-Gehalten (mg SO₂/cbm Luft):

Glockenwert	mg SO ₂ /cbm Luft
10	0,1
10—20	0,1—0,2
25—50	0,2—0,5
50—200	0,5—1,0

Die Zahlen gelten selbstverständlich nur in weiten Grenzen.

WILSDON² stellt schmale Zylinder, deren Flächen mit Bleidioxyd bestrichen sind, an verschiedenen Stellen auf und bestimmt das Bleisulfat quantitativ, das sich während eines Monats durch die in der Luft befindlichen Schwefelverbindungen (Schwefeldioxyd, Schwefeltrioxyd, Schweflige Säure und Schwefelsäure) gebildet hat.

Zur Beurteilung des Schwefeldioxyd- bzw. Schwefelsäuregehalts der Luft werden vielfach auch die Niederschläge untersucht. Wenngleich man auf diese Weise ebenfalls keine absoluten Zahlenwerte erhält, so geben doch die Untersuchungsergebnisse der allmonatlich gesammelten Niederschlagswässer wertvolle Anhaltspunkte über den Grad der Luftverunreinigung. Umfangreiche derartige Untersuchungen werden seit 1914 in England vorgenommen³. In Deutschland bestimmt W. LIESEGANG⁴ seit 1933 die Mengen der in Niederschlagswässern enthaltenen Verunreinigungen, unter anderem auch die SO₃-Mengen, an mehreren Stellen (Industriegebiete, Großstädte, schwach besiedelte Gebiete; vgl. auch: Bestimmung der festen Luftverunreinigungen S. 588).

9. Mercaptan.

Dieses Gas kann man nach RUBNER⁵ nachweisen, indem man Luft durch eine Röhre leitet, die mit Isatinschwefelsäure getränkte poröse Tonstücke enthält. Bei Anwesenheit von Mercaptan färben sich die Tonstücke erst grün, dann blaugrau.

¹ W. LIESEGANG: Die Reinhaltung der Luft. In: Ergebnisse der angewandten physikalischen Chemie, Bd. III 1, S. 87. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1935.

² WILSDON: Department of Scientific and Industrial Research. The Investigation of atmospheric Pollution. 20. Bericht. London 1935.

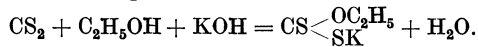
³ Department of Scientific and Industrial Research. The Investigation of atmospheric Pollution. Bisher 22 Jahresberichte. London 1914—1937.

⁴ W. LIESEGANG: Kleine Mitt. Landesanst. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1934, 10, 350.

⁵ M. RUBNER: Arch. Hygiene 1893, 19, 136.

10. Schwefelkohlenstoff.

Schon die geringsten Mengen dieses Stoffes sind am Geruch zu erkennen. K. B. LEHMANN¹ empfiehlt zur Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs das Verfahren von GASTIN. Es beruht darauf, den Schwefelkohlenstoff durch eine Lösung von Kaliumhydroxyd in 96%igem Alkohol in xanthogensaures Kalium überzuführen nach der Gleichung:



Ein bestimmtes Volumen der zu untersuchenden Luft wird durch ein mit starker alkoholischer Kalilauge beschicktes Absorptionsgefäß geleitet. Dann wird der Inhalt des Absorptionsgefäßes mit einem Gemisch von gleichen Teilen Wasser und Alkohol ausgewaschen, mit Essigsäure angesäuert und der Überschuß der Essigsäure mit Calciumcarbonat bis zur neutralen Reaktion abgestumpft. Darauf fügt man Stärkelösung und ebensoviel Wasser hinzu, wie alkoholische Kalilauge verwendet wurde. Man titriert mit Jodlösung (1,667 g Jod/Liter), bis eben eine schwache Blaufärbung auftritt. 1 ccm Jodlösung = 1 mg CS₂.

P. SACCARDI² benutzt zur colorimetrischen Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs die Reaktion mit Bleipflaster, das braun bis schwarz gefärbt wird. Für diese Reaktion werden benötigt: 1—2 ccm Bleiseife-Benzollösung und 1—2 ccm alkoholische Kalilauge. Empfindlichkeit 1 : 1 600 000.

Über den Nachweis und die Bestimmung von Methylmercaptan und Schwefelkohlenstoff in schwefelwasserstoffhaltiger Luft hat kürzlich J. F. REITH³ berichtet.

11. Chlorwasserstoff (Salzsäure).

Salzsäurehaltige Luft, durch Silbernitratlösung geleitet, gibt einen weißen Niederschlag von Silberchlorid. Zur quantitativen Bestimmung des Chlorwasserstoffs leitet man eine bestimmte Luftmenge (20—50 Liter) durch 5 oder 10%ige Natronlauge und titriert das Cl' entweder nach VOLHARD oder nach MOHR.

Nach VOLHARD säuert man mit Salpetersäure an, gibt Silbernitratlösung im Überschuß zu und titriert das überschüssige Ag' mit Rhodanammonium (Indicator: Ferriammoniumsulfat) zurück.

Nach dem bequemeren, nach TILLMANS und HEUBLEIN⁴ ebenfalls sehr genauen Verfahren von MOHR neutralisiert man die Natronlauge genau und titriert mit Silbernitrat unter Verwendung neutraler Kaliumchromatlösung als Indicator. CAUER⁵ bestimmt den Gesamtchlorgehalt bzw. alle in alkalischer Lösung Cl'-bildenden Stoffe der Luft dadurch, daß er die Luft durch eine 1,5%ige (0,27 N.-) Kalilauge leitet und anschließend nach MOHR titriert.

A. HELLER⁶ verwendet die von W. LIESEGANG zur Bestimmung des Schwefelgehaltes der Luft angegebene Glockenmethode (vgl. S. 580) zur Ermittlung des Gesamtchlors in der Luft (Standardverfahren).

Für die Bestimmung des Cl-Ions in den 100-Stunden-Proben benutzen A. HELLER und M. HORN⁷ das MOHRsche Verfahren. Die beim Abnutschen der Extraktionshülsen erhaltene Flüssigkeit (hauptsächlich glycerinhaltige Kaliumcarbonatlösung) wird auf 100 ccm eingeengt (elektrische Heizplatte!)

¹ K. B. LEHMANN: Arch. Hygiene 1894, 20, 26.

² P. SACCARDI: Giorn. Chim. ind. appl. 1926, 8, 315; C. 1926, 97 I, 3290; 1926, 97 II, 1891.

³ J. F. REITH: Rec. Trav. chim. Pays-Bas 1934, 53, 18; Zeitschr. analyt. Chem. 1934, 99, 277.

⁴ TILLMANS u. HEUBLEIN: Chem.-Ztg. 1913, 37, 901.

⁵ CAUER: Zeitschr. analyt. Chem. 1936, 103, 321; 385.

⁶ A. HELLER: Gesundh.-Ing. 1932, 55, 261.

⁷ A. HELLER u. M. HORN: Kleine Mitt. Landesanst. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1932, 8, 198.

und mit 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung (1 : 1000) versetzt. Dann wird verdünnte Salpetersäure vorsichtig bis zur neutralen Reaktion zugefügt. Das Austreiben der Kohlensäure geschieht durch Einleiten von reiner Luft am Wasser-gebläse, niemals durch Erhitzen (Bildung von Nitroglycerin!). Nachdem alle Kohlensäure entfernt ist, wird die zu titrierende Lösung mit 5 Tropfen Bromthymolblau (1 : 1000) versetzt und auf einen bestimmten grünlichgelben Farbton, der etwa p_H 7,4 entspricht, eingestellt (tropfenweise Zugabe von N/50-NaOH- bzw. -HNO₃-Lösung). Die Titration erfolgt nach Zugabe von 1 ccm neutraler 10%iger Kaliumchromatlösung mit einer empirischen Silbernitratlösung, von der 1 ccm 2 mg Cl' entspricht. Da das für die Glockenlösung verwendete Kaliumcarbonat (reinst) immer ein wenig Cl' enthält (bis etwa 4 mg in 50 ccm Reaktionslösung), ist diese Menge im Leerversuch zu ermitteln und bei der Angabe des Cl'-Wertes der Proben zu berücksichtigen.

12. Chlor, Brom und Jod.

Zum Nachweis von Chlor und Brom in Luft benutzt H. EICHLER¹ eine Lösung von 0,1 g Resorufin und 1,5 g Soda in 100 ccm Wasser. Die intensiv gelbrot fluoreszierende, rote Lösung nimmt Chlor bzw. Brom auf unter Bildung von Tetrachlor- bzw. Tetrabromresorufin (Irisblau). Die blaue Lösung fluoresciert nicht. Das Verfahren ist auch für die quantitative Bestimmung von Chlor und Brom anwendbar.

Auch o-Tolidin (p-Diamino-m-dimethyldiphenyl) zu 1⁰/₁₀₀ in 10%iger Salzsäure gelöst, wird als Reagens auf Chlor benutzt (gelbe bis grüne Färbung). Über die quantitative Bestimmung von Chlor mittels o-Tolidin berichten PORTER² und PREISS³.

Die Halogene können auch in der Weise bestimmt werden, daß man die zu untersuchende Luft durch 15—20 ccm einer frisch bereiteten, farblosen N/10-Jodkaliumlösung leitet, der man eine N/10-Natriumthiosulfatlösung nachgeschaltet hat. Das durch die Umsetzung mit Chlor oder Brom entstandene bzw. unverändert von der KJ-Lösung aufgenommene Jod färbt die Lösung braun bzw. nach Zusatz von Stärkelösung blau. Die in der Kaliumjodidlösung ausgeschiedene Jodmenge wird titrimetrisch mit N/10- oder N/100-Thiosulfatlösung ermittelt, wobei die Menge des in die nachgeschaltete Thiosulfatvorlage gelangten Jodes ebenfalls zu berücksichtigen ist. 1 ccm N/100-Natriumthiosulfatlösung entsprechen 0,355 mg Chlor bzw. 0,8 mg Brom bzw. 1,27 mg Jod.

Nach den Angaben von TH. v. FELLEBERG⁴ bestimmt H. CAUER⁵ den Jodgehalt der Luft. Er verwendet jedoch eine neuartige Entnahmeapparatur. Eine gemessene Luftmenge wird durch eine Lösung von jodfreiem Kaliumcarbonat geleitet und das darin aufgenommene Jod bestimmt (Farbvergleich in Chloroform!). Die in erster Linie für chemisch-klimatologische Luftuntersuchungen gedachte Entnahmeapparatur, die CAUER auch für die Bestimmung des Gesamt oxydationswertes, des Ozons, des Nitrits und des Gesamtchlorgehaltes der Luft benutzt hat, ist kürzlich eingehend beschrieben worden⁶.

13. Ammoniak.

Der qualitative Nachweis des Ammoniaks geschieht mit Hilfe von Fließpapierstreifen, die mit NESSLERs Reagens (Kaliummercurijodid) getränkt sind

¹ H. EICHLER: Zeitschr. analyt. Chem. 1934, **99**, 272.

² PORTER: Zentralbl. ges. Hyg. 1927, **14**, 115.

³ PREISS: Zentralbl. ges. Hyg. 1929, **20**, 659.

⁴ TH. v. FELLEBERG: Zeitschr. analyt. Chem. 1924, **65**, 326.

⁵ H. CAUER: Zeitschr. analyt. Chem. 1936, **104**, 161.

⁶ H. CAUER: Zeitschr. analyt. Chem. 1935, **103**, 166.

(Gelbfärbung!). Hämatoxylinpapier (alkoholische Blauholzlösung) wird durch Ammoniak rotviolett bis veilchenblau gefärbt.

SMOLCZYK und COBLER¹ haben ein Verfahren ausgearbeitet, nach dem sie ähnlich wie bei der Schwefligen Säure (vgl. S. 577) mit verschiedenen Reagenz-papieren auch bei Ammoniak die in der Luft vorhandene Menge annähernd ermitteln können.

O. H. DRÄGER² verwendet 0,1%ige Kobaltbisulfatlösung auf Silicagel oder Aluminiumhydroxyd (Blaufärbung!).

K. B. LEHMANN³ empfiehlt, die zu untersuchende Luft durch mit Schwefel-säure schwach angesäuertes Wasser zu leiten und das zurückgehaltene Ammoniak mit NESSLERS Reagens wie in der Wasseranalyse colorimetrisch zu bestimmen.

KORENMAN⁴ prüfte das Verhalten einiger diazotierter Amine auf ihr Ver-halten gegenüber Ammoniak für die Zwecke der Luftuntersuchung. Er bereitete die Reagenzien, indem er zu 3—5 ccm gesättigter wäßriger Aminlösung (Anilin, Sulfanilsäure, Benzidin, Phenylhydrazin, α - und β -Naphthylamin u. a.) mehrere Körnchen Natriumnitrit und einen Tropfen 2 N.-Salzsäure gab. Die etwa für 1 Woche brauchbaren Lösungen verwendet man zum Tränken von Filtrier-papierstreifen, welche, feucht oder trocken angewendet, bereits bei Gegenwart geringer Ammoniakmengen in der Luft gefärbt werden.

14. Nitrose Gase, Salpetrige Säure und Salpetersäure.

Die Oxyde des Stickstoffs, Stickoxyd (NO), Stickstoffdioxid (NO₂ bzw. N₂O₄), Salpetrige Säure und Salpetersäure sind in freier Luft nur sehr selten zu bestimmen. Kommen nitrose Gase mit Luft in Berührung, so erkennt man dies ohne weiteres an der auffallenden braunen Färbung der Abgase.

Für die quantitative Bestimmung empfiehlt W. LIESEGAN⁵ das von R. HEI-LINGÖTTER⁶ angegebene Verfahren. Man saugt die Luft durch 3 Zehnkugelrohre und 4 Waschflaschen. Das erste Zehnkugelrohr enthält 50 ccm 3%iges wäßriges H₂O₂, das zweite 50 ccm alkalisches H₂O₂ (50 ccm N/2-KOH und 5 ccm Per-hydrol, beide nitratfrei!) und das dritte 50 ccm N/20-Kaliumpermanganat. Die beiden ersten Waschflaschen bleiben leer, während sich in der dritten 50 ccm Jodkaliumstärkelösung und in der vierten Watte und Chlorcalcium befinden. Die in den vereinigten Lösungen enthaltenen Nitrate werden ent-weder mit Brucin und Schwefelsäure colorimetrisch ermittelt oder als Nitronitrat gefällt und gewichtsmäßig bestimmt.

15. Arsenwasserstoff.

Arsenwasserstoff (AsH₃) zeichnet sich durch einen knoblauchartigen Geruch aus, der schon bei sehr großen Verdünnungen deutlich merkbar ist. Selbst äußerst geringe Mengen des Gases, die quantitativ kaum noch bestimmt werden können, sind an dem charakteristischen Geruch zu erkennen.

Qualitativ wird Arsenwasserstoff mit Silbernitratlösung nachgewiesen (Schwärzung durch metallisches Silber); dabei ist allerdings Voraussetzung,

¹ SMOLCZYK u. COBLER: Gasmasken 1930, 2, 27.

² O. H. DRÄGER: Chem. Zentralbl. 1935, 106 II, 563.

³ K. B. LEHMANN: In BERL-LUNGE: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. 8. Aufl. Bd. II 1, S. 420. Berlin: Julius Springer 1932.

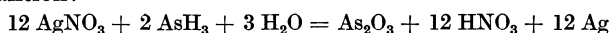
⁴ KORENMAN: Zeitschr. analyt. Chem. 1932, 90, 115. Die Übersichtstabelle über Färbungen der Papierstreifen, Empfindlichkeit des Nachweises usw. findet man auch in W. LIESEGAN: Die Reinhaltung der Luft. In: Ergebnisse der angewandten physikalischen Chemie, Bd. III 1, S. 90. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1935.

⁵ W. LIESEGAN: Die Reinhaltung der Luft (wie zu Fußnote 4).]

⁶ R. HEILINGÖTTER: Chem.-Ztg. 1927, 51, 429.

daß Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff in der zu untersuchenden Luft nicht vorhanden sind. Gegebenenfalls sind diese Verbindungen zu entfernen, bevor die Luft durch die Silberlösung geleitet wird.

Diese Reaktion:



kann auch für die quantitative Bestimmung benutzt werden. Man leitet eine bestimmte Luftmenge durch mehrere mit Silbernitratlösung beschickte Vorlagen, fällt das überschüssige Silbernitrat und das Silber mit Salzsäure aus und bestimmt das Arsen im Filtrat als Magnesiumpyroarseniat ($\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$). Da der Silberniederschlag oft arsenhaltig ist und die Werte dann zu niedrig ausfallen, läßt die Genauigkeit des Verfahrens zu wünschen übrig.

Nach RECKLEBEN und LOCKEMANN¹ verwendet man zur Absorption kleiner Arsenwasserstoffmengen am besten Jodjodkaliumlösung bei sehr schwach alkalischer Reaktion (Calciumcarbonat) unter Nachschaltung einer Thiosulfatvorlage. Nach dem Durchleiten einer bestimmten Luftmenge bestimmt man das nicht umgesetzte Jod nach Ausschütteln desselben mit Chloroform. Das mit dem Luftstrom in die Thiosulfatvorlage übergegangene Jod ermittelt man durch Titerabnahme des Thiosulfats.

Über die „biologische Bestimmung minimaler Konzentrationen von Arsen in der ausgeatmeten Luft“ berichten PLESCHTIZER und PREOBRAJENSKY² (gewerbehygienische Untersuchungen!).

16. Fluorwasserstoff (Flußsäure).

Selbst in der Nähe von Betrieben, die mit Flußsäure (H_2F_2) oder deren Salzen arbeiten, sind die in der freien Luft befindlichen Fluorwasserstoffmengen so gering, daß Verfahren zu ihrer quantitativen Bestimmung bisher nicht bekannt geworden sind.

17. Cyanwasserstoff (Blausäure) und Dicyan.

Zum Nachweis dieser Stoffe leitet man die Luft durch Kalilauge, wobei aus Cyanwasserstoff (HCN) Kaliumcyanid und aus Dicyan (CN)₂ Kaliumcyanid und -cyanat gebildet werden:



Die quantitative Bestimmung des Cyans kann sowohl mit Silbernitrat als auch mit Jod titrimetrisch erfolgen. In beiden Fällen wird die Lösung zunächst durch Zugabe von Schwefelsäure schwach angesäuert und mit Kreide wieder auf den Neutralpunkt gebracht (vgl. Cl-Titration nach MOHR).

Ein colorimetrisches Verfahren der Cyanwasserstoffbestimmung mit Pikrinsäure in Gegenwart von Na_2CO_3 hat R. G. SMITH³ beschrieben (Orange-bis Dunkelrotfärbung; Bildung des Natriumsalzes der Isopurpursäure).

I. M. KOLTHOFF⁴ führt die Cyanwasserstoffsäure erst in Rhodanwasserstoffsäure (HCNS) über und bestimmt die Menge des Ferrirhodanids colorimetrisch.

Zum Gasrestnachweis für Cyanwasserstoff bei der Schädlingsbekämpfung empfehlen O. LENTZ und L. GASSNER⁵ die Benzidin-Kupferacetatreaktion nach

¹ RECKLEBEN u. LOCKEMANN: Zeitschr. angew. Chem. 1906, 19, 275.

² PLESCHTIZER u. PREOBRAJENSKY: Arch. Gewerbepath. u. Gewerbehyg. 1935, 6, 80.

³ R. G. SMITH: Journ. Amer. Chem. Soc. 51, 1171; C. 1929, 100 I, 3126.

⁴ I. M. KOLTHOFF: Zeitschr. analyt. Chem. 1924, 63, 188; C. 1924, 95 I, 691.

⁵ O. LENTZ u. L. GASSNER: Schädlingsbekämpfung mit hochgiftigen Stoffen. H. 1 „Blausäure“. Berlin: Richard Schoetz 1934.

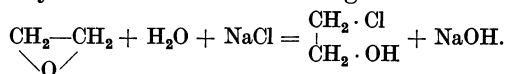
PERTUSI-GASTALDI¹ (Blaufärbung). Auch SMOLCZYK und COBLER² benutzen mit Benzidinacetat und Kupferacetat getränktes Papier für die Cyanwasserstoffbestimmung.

18. Äthylenoxyd (T-Gas).

O. LENTZ und L. GASSNER³ geben für den Gasrestnachweis des bei der Schädlingsbekämpfung viel verwendeten Äthylenoxyds $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}\right)$ zwei Verfahren an:

Aluminiumchlorid und fuchsinschweflige Säure. 50 g kristallisiertes Aluminiumchlorid ($\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) werden in Wasser gelöst und die Lösung auf 100 ccm aufgefüllt. Man entnimmt 1 ccm dieser Lösung und gibt 9 ccm einer 0,2%igen Lösung von fuchsinschwefliger Säure hinzu. Von diesem Reagenzgemisch gibt man 2 Tropfen auf einen Glaswollebausch, der sich in einem kurzen, an einem Ende verengten Glasrohr befindet. Mit einem 80 ccm fassenden Druckballon werden durch 50maliges Zusammendrücken 4 Liter Luft durch die angefeuchtete Glaswolle geblasen. Sind für den Menschen gefährliche Äthylenoxydkonzentrationen vorhanden (mehr als 0,025%), so wird die Glaswolle innerhalb 1 Minute deutlich rot gefärbt.

Kochsalzlösung und Phenolphthalein. Die zu untersuchende Luft wird durch 5 ccm einer 22%igen Natriumchloridlösung geleitet, die 2 Tropfen alkoholische Phenolphthaleinlösung (1:1000) enthält. In der Siedehitze setzt sich das Äthylenoxyd mit dem Natriumchlorid unter Bildung von Äthylenchlorhydrin und Natriumhydroxyd um nach der Gleichung:



Die Reaktion der Lösung wird alkalisch, was die durch die Gegenwart des Indicators Phenolphthalein bedingte Rotfärbung der Lösung leicht erkennen läßt. Ist der Farbumschlag nach rot innerhalb 1 Minute nicht erfolgt, so ist die Luft bezüglich ihres Äthylenoxydgehaltes einwandfrei.

19. Flüchtige organische Stoffe.

Der Gehalt der freien Luft und der Luft nichtgewerblicher Räume an diesen Stoffen ist so gering, daß Bestimmungen einzelner Kohlenwasserstoffe oder einzelner anderer organischer Verbindungen (Alkohole, Aldehyde, Ketone, Äther) im allgemeinen nicht notwendig sind. Für den Nachweis und die quantitative Bestimmung in gewerblichen Räumen findet man dagegen in den einschlägigen Handbüchern⁴ und auch im neueren Schrifttum eine ganze Reihe von Angaben über chemische, physikalisch-chemische und physikalische Bestimmungsverfahren (z. B. Gasinterferometer und andere), von denen ohne Zweifel einige unter Berücksichtigung der für Freiluftuntersuchungen allgemein wichtigen Faktoren so ausgestaltet werden könnten, daß sie auch bei Untersuchungen im Freien brauchbare Ergebnisse liefern.

Nach den bei Luftuntersuchungen in der Umgebung von Industriebetrieben gewonnenen Erfahrungen war es öfter notwendig, Dämpfe von Phenol und dessen

¹ PERTUSI-GASTALDI: Vgl. F. KOELSCH u. G. SEIFFERT: Zeitschr. Hygiene 1924, 101, 190.

² SMOLCZYK u. COBLER: Gasmasken 1930, 2, 27.

³ O. LENTZ u. L. GASSNER: Schädlingsbekämpfung mit hochgiftigen Stoffen. H. 2 „Äthylenoxyd (T-Gas)“. Berlin: Richard Schoetz 1934.

⁴ Z. B. BERL-LUNGE: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. 8. Aufl. Bd. II 1, S. 434. Berlin: Julius Springer 1932.

Homologen im Freien nachzuweisen. W. LIESEGAN¹ verwendet zur Bestimmung des Phenols seine Glockenmethode (vgl. S. 580). Das in den Proben als Natriumphenolat enthaltene Phenol wird nach den in der Abwasseranalyse gebräuchlichen Verfahren von FOLIN und DENIS² colorimetrisch bestimmt.

20. Reduktionsvermögen verunreinigter Luft.

L. W. WINKLER³ hat kürzlich ein Verfahren zur Bestimmung des Reduktionsvermögens der verunreinigten Luft angegeben, welches er für einen Indicator für den Verunreinigungsgrad in hygienischer Hinsicht hält. Er kühlt die Luft an einer mit Eiswasser gefüllten, in einer Porzellanschale stehenden Flasche ab und sammelt das in die Schale abfließende Kondenswasser. Bei der Untersuchung in freier Luft werden 5, bei der in geschlossenen Räumen wird 1 ccm des Kondenswassers zu 10 ccm alkalischer 0,01 N.-Permanganatlösung gegeben. Der Permanganatüberschuß wird nach 24 Stunden auf jodometrischem Wege zurückgemessen.

WINKLER schlägt vor, das Reduktionsvermögen in Graden anzugeben, wobei die Gradzahl gleich der Anzahl Kubikzentimeter N.-KMnO₄-Lösung sein sollte, die von 1000 ccm Kondenswasser verbraucht werden würde.

Reduktionsvermögen in Stadtmitte von Budapest im Sommer 2^o; in ungenügend gelüfteten Räumen 15—18^o.

B. Feste Luftverunreinigungen.

1. Quantitative Bestimmung.

Für die quantitative Bestimmung fester Luftverunreinigungen in der Atemluft gibt es so viele Verfahren und Geräte, daß es nicht angeht, auch nur die darauf bezüglichen Schrifttumsangaben hier einigermaßen vollständig zu bringen. Es erscheint zweckmäßiger, einige wenige neuere Verfahren etwas eingehender zu behandeln, zumal erst vor nicht zu langer Zeit B. HEYMANN⁴ die zum Sammeln des Staubes bisher benutzten Verfahren in einem leicht zugänglichen Übersichtsbericht zusammengestellt hat. Dieser Überblick zeigt, wie verschiedenartig die Möglichkeiten sind, bei Staubuntersuchungen zu mehr oder weniger brauchbaren Ergebnissen zu kommen. Der Grund für die Anwendung so vieler verschiedener Geräte bei der Bestimmung der festen Luftverunreinigungen ist darin zu sehen, daß einmal — wie schon früher betont — auch hier die Fragestellung für die Wahl des Untersuchungsverfahrens eine große Rolle spielt, und daß zum anderen die äußeren Umstände (Freiluft- oder Raumluftuntersuchungen) verschieden sind. Auch in diesem Abschnitt soll nur auf die für die Staubbestimmung im Freien und in der Luft nichtgewerblicher Räume geeigneten Verfahren eingegangen werden.

Die Verfahren zur Sammlung des zu untersuchenden Staubes kann man in zwei verschiedene Gruppen einteilen⁵:

- Sammlung durch aktive Sedimentation,
- Sammlung durch passive Sedimentation.

Bei der ersten Gruppe ermittelt man den Staub, der sich in einer bestimmten Zeit auf die Flächeneinheit von selbst absetzt, bei der zweiten hingegen wird die

¹ Nach Privatmitteilung (nicht veröffentlichte Untersuchungen).

² FOLIN u. DENIS: Journ. Biol. Chem. 12, 289; Kleine Mitt. Landesanst. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1932, 8, 70.

³ L. W. WINKLER: Zeitschr. analyt. Chem. 1935, 103, 183.

⁴ B. HEYMANN: Zentralbl. ges. Hyg. 1931, 24, 1.

⁵ Vgl. auch H. W. GONELL: Staubbemengungsmessung. Archiv für technisches Messen V. 1286—4, April 1934.

Ablagerung der Teilchen künstlich hervorgerufen. Hierzu gehören neben dem Aufprallverfahren, auf dem die Wirkungsweise der sog. Konimeter beruht, auch die Staubabscheidung durch Kondensation, durch Auswaschen oder durch Filtration.

Die eigentliche Staubbestimmung geschieht — dies gilt für beide genannten Gruppen —

- durch gewichtsmäßige Bestimmung,
- durch optische Bestimmung (Aus zählen der Teilchen),
- durch colorimetrische Bestimmung (bei gefärbten Feststoffen!).

a) Aktive Sedimentation.

Gewichtsmäßige Bestimmung. Für die Ermittlung des Staubniederschlages benutzt L. VASU¹ Glasschalen von bekannter Fläche. Die Schalen werden mit einer dünnen Glycerinschicht überzogen und 24 Stunden aufgestellt. Die während dieser Zeit gesammelte Staubmenge wird gewichtsmäßig bestimmt, und die erhaltenen Werte werden zueinander in Beziehung gesetzt.

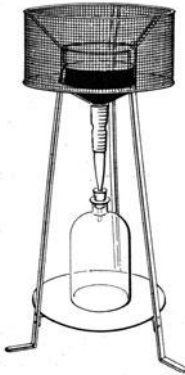


Abb. 14.
Das an der Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene benutzte Regenwasserauffang- und -sammelgerät.

R. MÜLLER² verwendet Aluminiumkästen von $\frac{1}{20}$ qm Auffangfläche für die Probenahme und bestimmt die Staubmenge, die sich innerhalb von 14 Tagen abgelagert hat.

Nach GONELL³ eignen sich zum Sammeln des Staubes mit Öl benetzte umrandete Bleche, die mit einem in ein Sammelgefäß mündenden Ablauf versehen sind.

B. BAUER und F. RUEGG⁴ benutzen für die Außenluftuntersuchungen zur Messung des Flugstaubniederschlages in der Umgebung eines Kraftwerks Auffanggeräte von 40×40 cm Grundfläche und 10 cm Höhe, die mit Leinentüchern ausgelegt sind und eine 3 cm hohe Wasserschicht enthalten. Wind und Witterungsverhältnisse werden während der Entnahmezeit beobachtet. Die Flugstaubmenge wird in mg/qm und Stunde angegeben.

In England werden nach dem Vorschlage von COHEN⁶ vom Department of Scientific and Industrial Research für diesen Zweck Steingutgefäße von 30 cm Durchmesser, „standard gauges“, verwendet. Die an den verschiedenen Orten allmonatlich erhaltenen Ergebnisse werden in den jährlich erscheinenden Berichten „The Investigation of atmospheric Pollution“ in Tabellen zusammengestellt⁷ und verglichen. Dabei werden neben den Feststoffen auch die für die Luftbeschaffenheitsbeurteilung wichtigen Bestandteile, die in den Niederschlagswässern gelöst sind, mengenmäßig erfaßt. Der in einem Monat bzw. in einem Jahr festgestellte Staubniederschlag wird in g/qm oder in t/qkm angegeben. (Im Jahre 1935/36 waren in England 115 solcher Sammelgeräte in Betrieb.)

Nach denselben Gesichtspunkten führt W. LIESEGANG⁸ seit 1932 in Deutschland Untersuchungen durch. Das von ihm verwendete Auffanggerät zeigt die Abb. 14.

¹ L. VASU: Straßenluftuntersuchungen in Dresden. Diss. Dresden 1928.

² R. MÜLLER: Zit. nach PESCH: Neue Methoden der Großstadtstaubbestimmung. Arch. Hygiene 1929, 102, 333. ³ GONELL: Chem. Fabrik 1934, 7, 300.

⁴ B. BAUER u. F. RUEGG: Gesundh.-Ing. 1936, 59, 729; 747.

⁵ Erhältlich bei der Firma Bergmann-Altman, K.-G., Berlin NW 7.

⁶ COHEN: Smithsonian Misc. collections 1896, Nr. 1073.

⁷ Dep. of Scientific and Industrial Research. The Investigation of atmospheric Pollution. Bisher 22 Berichte. London 1914—1937.

⁸ W. LIESEGANG: Kleine Mitt. Landesanst. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1933, 9, 306. — Die gleiche Zeitschrift bringt alljährlich die Zusammenstellung der Ergebnisse von 6 Auffangstationen (Hürth bei Köln, Essen, Dortmund, Berlin-Mitte, Berlin-Dahlem und Müncheberg/Mark).

Solche Geräte werden für die Begutachtung des Staubniederschlages in der Umgebung von Industriewerken jeweils im Abstände von 1 km in der Hauptwindrichtung (östlich) aufgestellt. Die allmonatlich an den verschiedenen Entnahmestellen erhaltenen Ergebnisse werden einmal unter Berücksichtigung der Größe der Werke untereinander und außerdem mit denen von 5 anderen Entnahmestellen, die sich in Industrie- und Großstädten und in dünn besiedelten Gebieten befinden, verglichen.

Optische Bestimmung. TISSANDIER¹ legt Papierbogen von 2 qm Fläche, MIQUEL² Glasplatten im Freien horizontal aus, während HELM³ flache Schalen zur Staubsammlung verwendet. Diese drei Forscher haben den nach einigen Stunden abgelagerten Staub mikroskopisch untersucht und die Anzahl der Staubteilchen als Maß für die Verunreinigung angegeben. Auch STICH⁴ und v. CARPINE⁵ haben in ähnlicher Weise die freiwillig sich ablagernden Staubteilchen mikroskopisch ausgezählt.

W. LIESEGANG⁶ hat in Anlehnung an das Verfahren von LIEFMANN (vgl. S. 590) ein, wie ich selbst feststellen konnte⁷, für Außenluftuntersuchungen recht gut geeignetes Gerät geschaffen, das ebenfalls relative Zahlen für den an verschiedenen Punkten im Gelände anfallenden Staub liefert. Das eigentliche Auffängerät⁸

(Abb. 15) ist ein leicht um eine senkrechte Achse sich drehendes Gestell mit 2 Rahmen für eine waagerechte (a) und eine senkrechte (b) Staubfangplatte. Die Windfahne (c) sorgt dafür, daß die Platte (b) stets dem Winde entgegen gerichtet ist. Die Fangplatten bestehen aus photographischen Platten, auf die ein quadratisches Raster von 1 qcm Gesamtfläche kopiert ist.

Die Schichtseite der Platten wird vor der Probenahme, die je nach dem Verstaubungsgrad etwa 5, 10 oder 15 Minuten dauert, angefeuchtet, damit der einmal aufgetroffene Staub haften bleibt. Während der Probenahme werden mit dem Anemometer e, das senkrecht zur Windrichtung stehen muß, die Windgeschwindigkeit und mit dem Polymeter f die Lufttemperatur und die relative Feuchtigkeit gemessen. Die Anzahl der auf den Meßflächen befindlichen Staubteilchen wird bei 8facher Vergrößerung mikroskopisch bestimmt.

Je nach der Flugrichtung des Staubes, die von der Windgeschwindigkeit abhängig ist, setzen sich auf der senkrechten und der waagerechten Auffang-

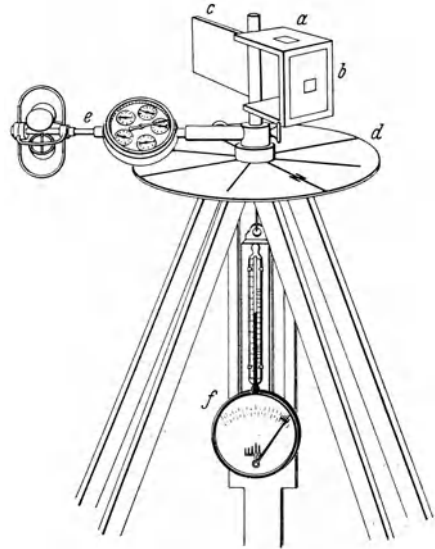


Abb. 15. Das von W. LIESEGANG entwickelte Gerät zur Staubbestimmung.

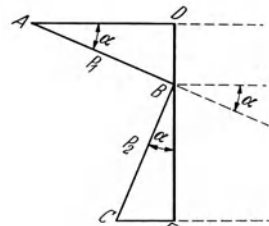


Abb. 16.

¹ TISSANDIER: Compt. rend. Paris 1874, 80, 821.

² MIQUEL: Ann. Hygiène 1879, 2, 226. ³ HELM: Arch. Hygiène 1896, 27, 365.

⁴ STICH: Deutsch. Viertelj.schr. öffentl. Gesundh.pflege 1904, 36, 655.

⁵ VON CARPINE: Arch. Hygiène 1917, 87, 1.

⁶ W. LIESEGANG: Gesundh.-Ing. 1929, 52, 593.

⁷ A. HELLER: Vergleichende Untersuchungen über die Staubbestimmungsverfahren von OWENS und LIEFMANN-LIESEGANG. Gesundh.-Ing. 1934, 57, 341.

⁸ Erhältlich bei der Firma Bergmann-Altman, K.-G., Berlin NW 7.

platte verschieden viele Teilchen ab. Nach Abb. 16 (s. S. 589) kann aus dem Verhältnis der Zahl n_1 und n_2 der auf den beiden Flächen p_1 und p_2 abgesetzten Teilchen der Einfallswinkel des Staubes und hieraus die Anzahl n der Teilchen berechnet werden, welche sich auf einer senkrecht zur mittleren Flugrichtung des Staubes aufgestellten Fläche DE absetzen würden:

$$tg\alpha = \frac{n_1}{n_2}; n = \frac{n_1 + n_2}{\sin\alpha + \cos\alpha}.$$

Die so erhaltene Staubzahl n ermöglicht bei wechselnder Flugrichtung des Staubes eine vergleichende Beurteilung des anfallenden Staubes.

K. PESCH¹ hat das Verfahren von W. LIESEGANG etwas abgeändert: Er verwendet nicht Wasser, sondern eine dünne Schicht säurefreier Vaseline zum Feuchthalten der Gelatineschicht der Platten und bestimmt die Staubzahl bei 58facher Vergrößerung.

Auch für die Staubbestimmung in nichtgewerblichen Räumen hat PESCH² die von ihm bei Außenluftuntersuchungen verwendete Methode der Staubsammlung mit Erfolg benutzt. Er exponiert die Platten im Raume 24 Stunden und zählt die dabei abgelagerten Staubteilchen bei 50facher Vergrößerung unter Verwendung des „Kolonoskop“ der Firma Leitz-Wetzlar, eines Projektionsapparates, der eigentlich für die Kolonienzählung in Agar- und Gelatinekulturen bestimmt ist.

A. HELLER³ benutzt bei Außenluftuntersuchungen zur Ermittlung des Verunreinigungsgrades durch Staubfall in der Umgebung staubauswerfender Betriebe und zur Feststellung der Reichweite einer (größeren) Staubquelle Objektträger, deren Oberflächen mit einer dünnen Klebschicht versehen sind. Wesentlich ist, daß jeweils 6—8 Proben in verschiedenen Entfernungen unter dem Winde und eine Probe über dem Winde des zu untersuchenden Betriebes zur gleichen Zeit entnommen werden. Somit werden alle Proben unter annähernd gleichen Wind- und Witterungsverhältnissen exponiert, und die bei der gleichen Untersuchungsreihe erhaltenen Ergebnisse sind ohne weiteres vergleichbar, weil die Einflüsse der atmosphärischen Verhältnisse bei allen diesen Proben praktisch die gleichen sind.

Nach einstündiger Probenahmezeit wird die Zahl der auf 1 qcm der Objektträgerfläche aufgefallenen Staubteilchen unter dem Mikroskop bei 50facher Vergrößerung bestimmt. Die in den einzelnen Entfernungen unter der Rauchfahne erhaltenen Staubzahlen werden untereinander und außerdem mit dem über dem Winde ermittelten Staubwert verglichen (betreffs Kurven des Staubfalles vgl. Originalveröffentlichung).

Colorimetrische Bestimmung. LIEFMANN⁴, der als erster den Wind als wesentlichen Faktor für die Bildung und den Transport von Staub berücksichtigte, hat ein Gerät geschaffen, bei dem nicht nur eine waagerechte, sondern auch eine senkrechte Fläche für die Sammlung des Staubes in Frage kommt. Die Auffangflächen, ganz flache Glastrichter von 100 qcm Auffangfläche, werden mit einer Ölschicht überzogen. Nach Beendigung der Probenahme werden diese Flächen mit Äther abgespült. Man läßt dann den Äther verdunsten und nimmt den Trockenrückstand in 5 ccm Öl auf. Die in dem Rückstand enthaltene Staubmenge wird mit Hilfe von empirischen Ölsuspensionen colorimetrisch bestimmt.

¹ K. PESCH: Arch. Hygiene 1929, 102, 333; Gesundh.-Ing. 1930, 53, 72.

² K. PESCH: Arch. Hygiene 1930, 105, 61.

³ A. HELLER: Gesundh.-Ing. 1937, 60, 213.

⁴ LIEFMANN: Deutsch. Viertelj.schr. öffentl. Gesundh.pflege 1908, 40, 282.

b) Passive Sedimentation.

Gewichtsmäßige Bestimmung. Da der Staubgehalt in der freien Luft und in der Luft nichtgewerblicher Räume sehr gering ist, haben die zur Messung des Staubgehaltes in strömenden Gasen und in gewerblichen Räumen mit höherem Staubgehalt gut anwendbaren Filtrations- und Auswaschverfahren für normale Raum- und Außenluftbestimmungen keine Bedeutung (betreffs Filtrationsmethoden vgl. auch S. 593).

Optische Bestimmung. Hierher gehören die bei gewerbehygienischen Untersuchungen viel benutzten Kondensations- und Aufprallverfahren. Eine Vereinigung dieser beiden stellt der Kondensations-Spaltstaubzähler (Jet Dust Counter) von OWENS¹ dar, ein Gerät, das im letzten Jahrzehnt bei gewerbehygienischen Staubbestimmungen am meisten und mit gutem Erfolge benutzt worden ist. Für Freiluftuntersuchungen indessen kann das Gerät nicht empfohlen werden².

Das bekannteste von den nach dem Kondensationsverfahren arbeitenden Geräten ist ohne Zweifel der Kernzähler von J. AITKEN³, der, von G. LÜDELING⁴ verbessert, weniger für hygienische und technische als für meteorologische Untersuchungen in Betracht kommt. Er besteht aus einer Kammer, in die die mit Wasserdampf gesättigte Staubluft eingesogen werden kann. Je nach dem Staubgehalt kann das Luftvolumen von $\frac{1}{20}$ ccm bis zu 15 ccm verändert werden. Beim Verdünnen der Luft durch den Hub einer Kolbenpumpe tritt infolge der Abkühlung eine Übersättigung mit Wasserdampf ein, das überschüssige Wasser schlägt sich auf der Oberfläche der Staubkerne nieder, zwingt diese zum Absetzen und macht eine Auszählung der einzelnen Wassertröpfchen durch eine mit dem Gerät verbundene Lupe möglich.

Aufbauend auf den bisher bekannten, für gewerbehygienische Untersuchungen geschaffenen Konimetern von R. N. KOTZÉ⁵ u. a. ist vor kurzer Zeit ein nach hygienischen Gesichtspunkten konstruiertes Freiluftkonimeter von H. LEHMANN, F. LÖWE und K. A. TRAENKLE⁶ beschrieben worden, das für hygienische Staubbestimmungen im Freien (Staubverteilung) und in nichtgewerblichen Räumen gedacht ist.

Das in der Abb. 17 (s. S. 592) gebrachte Gerät besteht aus zwei Hauptteilen, dem Probenehmer und der Luftpumpe, die durch einen beliebig lang wählbaren Gummischlauch miteinander verbunden sind. Die Saugpumpe ist an einem kleinen Elektromotor angeflanscht.

Die zu untersuchende Luft wird durch eine Düse mit einer Öffnung von 0,5 mm Durchmesser gesaugt. Hinter der Düse befindet sich eine mit einer Klebschicht aus Gummiglycerin versehene Glasscheibe. Die durch die Verjüngung der Düse bedingte Beschleunigung der Luft hat zur Folge, daß die in der Luft enthaltenen Staubteilchen auf die Glasplatte aufprallen und dort haften bleiben. Um die hygienisch nicht wichtigen und die spätere Auswertung der Messungen nur erschwernenden größeren Staubteilchen auszuschalten, ist der Düse ein Glasinterfilter (Schottfilter G 3) vorgeschaltet, das diejenigen Staubteilchen, welche größer sind als 20—30 μ , zurückhält. Die Glasscheibe, auf welcher die Staubprobe aufgefangen wird, ist in mehrere Felder eingeteilt, die nacheinander vor

¹ OWENS: Journ. ind. Hygiene 1922/23, 4, 522. ² Vgl. Fußnote 7, S. 589.

³ J. AITKEN: Trans. Roy. Soc. Edinburgh 1887/88, 35 I, 1; Proceed. Roy. Soc. Edinburgh 1888/89, 16, 135.

⁴ G. LÜDELING: Illustr. aeronaut. Mitt. 1903, 7, 321; vgl. auch B. HEYMANN: Die Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Staubes in der Atemluft. Zentralbl. ges. Hyg. 1931, 24, 14.

⁵ R. N. KOTZÉ: Final Report of the Miners Phthisis Prevention Committee. Union of South Africa, Pretoria 1919.

⁶ H. LEHMANN, F. LÖWE u. K. A. TRAENKLE: Arch. Hygiene 1934, 112, 141.

die Düse gedreht werden können, so daß man auf einer Objektscheibe 10 bis 30 Staubproben auffangen kann. Die leicht auswechselbaren Glasscheiben werden nach der Bestäubung in Metallbüchsen aufbewahrt.

Die durchzusaugende Luftmenge wird durch ein Ventil, das sich an der Stirnwand der Pumpe befindet, geregelt; der im Saugraum herrschende Unterdruck (0—2500 mm Wassersäule) wird an einem Vakuummeter abgelesen. Die Luftmenge in Liter/Min. und die Strömungsgeschwindigkeit in Meter/Sekunde ist dann ohne weiteres aus einem Nomogramm zu entnehmen.

Der Probenehmer sitzt auf einem Stativ mit zwischengeschaltetem Kugelenk; man kann ihn somit überall aufstellen und ihn in einer gewünschten Neigungslage festklemmen. Die Beine des Stativs können bis zur Atemhöhe ausgezogen werden. In seiner leichten und handlichen Form ist das Gerät besonders für Staubbestimmungen im freien Gelände geeignet. Der zum Antrieb der Pumpe dienende Motor ist deshalb so gebaut, daß er an eine 12 Voltbatterie

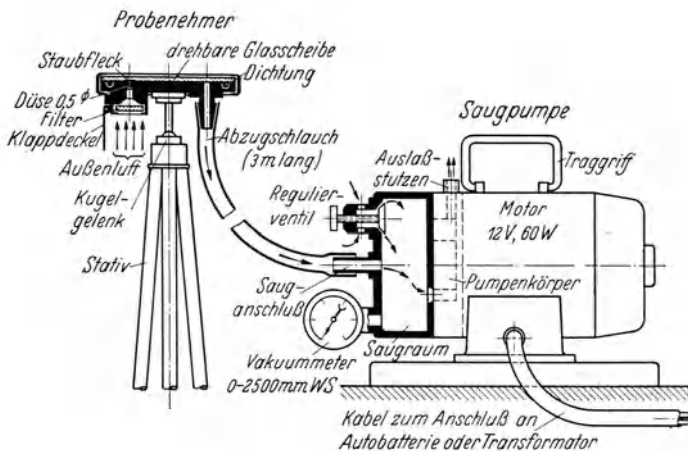


Abb. 17. Schnitt durch das Konimeter mit Pumpe (etwa $\frac{1}{5}$ natürliche Größe), die Stativbeine und der Abzugsschlauch sind verkürzt.

angeschlossen werden kann, wie sie z. B. in den Kraftwagen vorhanden ist. Bei Untersuchungen im Laboratorium oder in Gebäuden mit Gleichstrom wird der Motor unter Benutzung von Vorschaltwiderständen, mit Wechselstrom dagegen unter Zwischenschaltung eines kleinen Transformators angeschlossen.

Die optische Bestimmung der Staubzahl erfolgt in der üblichen Weise mit Mikroskop und Okular-Netzmicrometer, wobei es zweckmäßig ist, auf das Mikroskop einen Zeichenspiegel zu setzen, der ein reelles vergrößertes Bild der Staubprobe auf einen Papierschirm wirft. Noch besser stellt man Mikrographien (mit dem Zeiß-„Phoku“) und hiervon vergrößerte Papierabzüge her, weil so die Staubbilder aufbewahrt werden können, und zählt die Staubteilchen auf dem Staubbild aus. Selbstverständlich werden bei vergleichenden Untersuchungen über den Staubgehalt der Luft mit dem Freiluftkonimeter stets die meteorologischen Verhältnisse zur Zeit der Probenahme berücksichtigt, und demgemäß werden auch Lufttemperatur, relative Luftfeuchtigkeit und Windgeschwindigkeit gemessen.

A. LÖBNER¹ hat bei seinen zahlreichen Untersuchungen mit dem Freiluftkonimeter (vgl. auch H. LEHMANN S. 538) die Glassinterfilter, welche sich sehr

¹ A. LÖBNER: Gesundh.-Ing. 1937, 60, 97. Außerdem: Horizontale und vertikale Staubverteilung in einer Großstadt. Diss. Leipzig 1935. Und: Veröffentl. Geophys. Inst. Univ. Leipzig 1935, VII, H. 2.

rasch verstopfen, durch Drahtgewebefilter (der Firma C. Zeiß-Jena) ersetzt. Er gibt außerdem für die mikroskopische Bestimmung der Teilchenzahl ein neues Verfahren an, das weniger ermüdend ist und bei Auszählung nur weniger, nach mathematischen Gesichtspunkten ausgewählter Gebiete des Staubfleckes, hohe Genauigkeit gewährleistet. (Über die artmäßige Analyse der Staubproben vgl. S. 594).

Colorimetrische Bestimmung. Zur Bestimmung dunkelgefärbter, insbesondere rußhaltiger Staube hat M. RUBNER¹ größere gemessene Luftmengen unter Verwendung von gewöhnlichem Filtrierpapier filtriert und die Rußmenge durch Vergleich mit einer „Rußskala“ bestimmt. Auch RENK² und ASCHER³ filtrieren die Luft. Letzterer vergleicht die erhaltenen Schwärzungen mit einer 6stufigen Skala.

SHAW und OWENS⁴ haben ein Gerät („Automatic Recorder“) angegeben, bei dem in regelmäßigen Abständen von 10—15 Minuten 2 Liter Luft durch ein Feld am Rande einer in 24 Stunden einmal umlaufenden runden Filtrierpapierschleibe gesogen werden. Aus dem Grad der Schwärzung des entstandenen Fleckes kann an Hand einer dem Gerät beigegebenen Vergleichsskala auf den Rußgehalt der Luft geschlossen werden.

Nach A. HELLER⁵, der fortlaufende Untersuchungen mit diesem Gerät in Berlin angestellt hat, bedeutet die Benutzung der Wasserkraft zum Ansaugen der zu untersuchenden Luft gewisse Schwierigkeiten. Einmal ist das an sich brauchbare selbstregistrierende Gerät nur in der Nähe des Wasserleitungsnetzes verwendbar und zum anderen sind Messungen mit ihm in der kältesten Jahreszeit (Heizzeit), in welcher der Rußgehalt naturgemäß besonders hoch ist, in den meisten Gegenden Deutschlands nicht möglich, weil der für englische Witterungsverhältnisse gedachte Apparat hier einfriert.

2. Artmäßige Staubuntersuchung.

Die Trennung der organischen von der anorganischen Substanz kann durch die Bestimmung des Glühverlustes der Staubprobe erreicht werden. Immerhin ist dabei zu bedenken, daß unter Umständen auf diese Weise nicht nur die organische Substanz beseitigt wird, sondern daß auch die anorganische Substanz verändert werden kann (CO₂-, H₂O-Verlust!). Vor der Bestimmung des Glühverlustes entfernt man gegebenenfalls in der Probe befindliche teerige Stoffe nach Trocknen der Staubprobe bei 100° C durch Extraktion mit Chloroform und bestimmt den Teergehalt gewichtsmäßig oder colorimetrisch.

Auch die Behandlung der Staubprobe mit Wasser zur Entfernung der wasserlöslichen Stoffe kann bisweilen für die Erkennung der Staubart wertvoll sein. Das Verfahren kann allerdings, ebenso wie die Bestimmung des Glühverlustes, nur dann angewendet werden, wenn verhältnismäßig große Staubmengen vorliegen. Ist dies der Fall, so lassen sich überhaupt die gebräuchlichen Verfahren der analytischen Chemie immer anwenden.

Da aber meist nur kleine Staubmengen vorliegen, ist man fast immer gezwungen, die Bestimmung der Staubart entweder mikroskopisch vorzunehmen oder optische oder mikrochemische Verfahren zu benutzen. Auf einige neuere Methoden soll kurz eingegangen werden.

¹ M. RUBNER: Arch. Hygiene 1906, 57, 365. — B. HEYMANN: Die Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Staubes in der Atemluft. Zentralbl. ges. Hyg. 1931, 24, 1.

² RENK: Arbeiten a. d. Kgl. Hygien. Institut. in Dresden 1907, 2, 3.

³ ASCHER: Gesundheit (Zeitschr. Städtehyg. u. Gesundh.techn.) 1909, 34, 633.

⁴ SHAW u. OWENS: The smoke problem of great cities, S. 113. London: Constable & Co. 1925.

⁵ A. HELLER: Gesundh.-Ing. 1934, 57, 185.

O. M. FABER¹ hat den Arsentrioxyd Gehalt in mit einem Konimeter genommenen Staubproben in der Weise bestimmt, daß er die Probe einmal vor und ein zweites Mal nach Erhitzen auf 250° C photographierte. Der Unterschied in der Teilchenzahl beider Aufnahmen gibt dann ohne weiteres die Anzahl der vorhanden gewesenen Arsentrioxydteilchen an, wenn die Anwesenheit anderer bei der Erhitzungstemperatur bereits flüchtiger Stoffe ausgeschlossen ist.

Mikrochemische Verfahren hat A. HELLER² für die Erkennung von Eisen, Blei und Teer in mikroskopischen Staubpräparaten (Objektträgern) verwendet. Er bestreicht für die Bestimmung des Eisengehaltes die zum Auffangen des Staubes bestimmten Objektträger mit einer Gelatine-Kaliumferricyanidmischung (5 g Gelatine, 1,5 g Kaliumferricyanid in 100 g Wasser) und setzt die Staubprobe Salzsäuredämpfen aus. Hierbei nimmt jedes Eisen- und Eisenoxydteilchen eine deutlich blaue Farbe an oder es erhält einen ringförmigen blauen Hof, der im Mikroskop gut zu erkennen ist.

Für die Bestimmung von Blei wird eine Gelatine-Kaliumjodidschicht (5 g Gelatine, 1,5 g Kaliumjodid in 100 g Wasser) benutzt und der Objektträger mit Essigsäure begast. Blei- und Bleioxydteilchen machen sich durch Gelbfärbung oder durch gelbe Ränder (Bleijodid) bemerkbar.

Der Teergehalt wird schließlich in der Weise bestimmt, daß man die gewöhnliche Objektträgerprobe mit Chloroform begast. Dabei geben sich die Teerteilchen durch Braunfärbung zu erkennen.

Weitere einfache Nachweismöglichkeiten bringt H. H. WEBER³. Danach kann man als Reagens für die Bestimmung des Bleirauches und -staubes auch eine Lösung von Dithizon (Dithiocarbazon) in Tetrachlorkohlenstoff verwenden.

Teilchen von Metallen (z. B. Quecksilber, Kupfer, Wismut, Blei, Zinn, Aluminium und Zink) werden nach T. I. WARD⁴ folgendermaßen bestimmt: Die Staubprobe wird zur Entfernung von Fett dreimal mit Äther und jeweils anschließend mit Alkohol, danach einmal mit 1%iger Natronlauge und schließlich mit Wasser gewaschen. Darauf werden die Staubteilchen auf einem Objektträger mit einer 1%igen Silbernitratlösung angefeuchtet und nach einigen Minuten unter schwacher Vergrößerung beobachtet. Die Metallteilchen zeigen dann einen Silberspiegel.

Den Anteil des hygienisch wichtigen Quarzes bestimmen F. LÖWE⁵ und C. SORGENFREI⁶ durch Einbetten der Staubproben in eine Flüssigkeit gleicher Lichtbrechung wie diejenige des Quarzes und durch doppelte Auszählung. Trotzdem Quarz, als doppelbrechender Krystall, zwei merklich verschiedene Werte der Lichtbrechung hat, gelang es, diese in dem bekannten Lösungsmittel Tetralin (Tetrahydronaphthalin) zu finden. Die mit einem Deckglas bedeckte Staubprobe (z. B. der mit dem Freiluftkonimeter erhaltene Staubleck) wird zunächst unter Alkohol zur Feststellung der Gesamtstaubzahl ausgezählt, dann wird der Alkohol durch einen Tropfen Tetralin verdrängt und nochmals ausgezählt. Da die Quarzteilchen jetzt unter dem Mikroskop ausgelöscht sind, liefert die zweite Auszählung die Anzahl der Nichtquarzteilchen. Die Zahl der Quarzteile ist also gleich der Differenz der beiden Staubzahlen, und somit ist der Anteil des Quarzes leicht zu errechnen. Nach A. LÖBNER⁷ ist dieses Verfahren für Teilchengrößen bis herab zu 5 μ gut verwendbar.

¹ O. M. FABER: Zentralbl. Gewerbehyg. 1932, 19 (N. F. 9), 214.

² A. HELLER: Gesundh.-Ing. 1934, 57, 322.

³ H. H. WEBER: Zentralbl. Gewerbehyg. 1936, 23 (N. F. 13), 177.

⁴ T. I. WARD: Analyst 1933, 58, 28; Zeitschr. analyt. Chem. 1935, 102, 64.

⁵ F. LÖWE: Zeiß-Nachrichten 1933, 1. Folge, H. 3, 23.

⁶ C. SORGENFREI: Zeiß-Nachrichten 1933, 1. Folge, H. 3, 25.

⁷ A. LÖBNER: Gesundh.-Ing. 1937, 60, 97.

J. H. HELMERS und H. UDLUFT¹ haben das Verfahren der mineralogischen Analyse noch weiter ausgebaut, indem sie auch für mehrere andere Gesteinstaubarten das für die Bestimmung eines bestimmten Gesteins in Betracht kommende Einbettungsmittel aufgefunden haben.

Über optische Verfahren zur Staubanalyse haben sowohl MELDAU als auch STACH in letzter Zeit häufiger berichtet. Die Fortschritte der Mikroskopbeleuchtungsart und die Vervollkommnung der optischen Hilfsmittel haben die mikroskopische Staubforschung gerade in jüngster Zeit um ein Beträchtliches vorwärts gebracht (vgl. STACH²: „Optische Hilfsmittel zur Staubanalyse“).

STACH³ hat in Anlehnung an die für Gesteinsuntersuchungen üblichen Verfahren durch Herstellung von Dünnschliffen (Mikrotomschnitt) das Gefüge von Staubteilchen sichtbar gemacht. Den Anteil von Braunkohlenstaub in Steinkohlenstaub stellt er auf optischem Wege mit Hilfe des Reliefschnitts (Anschliff) fest⁴ (vgl. auch MELDAU und STACH⁵). Die mikroskopische Staubanschliffanalyse hat übrigens MELDAU auch für die Untersuchung anderer Staubarten (Flugstaub) mit Erfolg benutzt. Nach MELDAU und STACH⁶ sind die Zusammensetzung und die Teilchenformen eines Flugstaubes in dieser Weise leicht festzustellen. Sie empfehlen für solche Untersuchungen ein optisches Universalgerät, z. B. das „Panphot“ von Leitz-Wetzlar, und halten für die Vervollkommnung einer derartigen Staubanalyse die Anwendung der röntgenographischen oder der Spektralanalyse (nach F. LÖWE-Jena) für sehr aussichtsreich.

III. Untersuchung der Luft auf belebte Bestandteile (Bakterien usw.).

(Von H. LEHMANN †, Berlin-Dahlem.)

Wie bereits früher dargelegt, erfüllen die bisher in Deutschland entwickelten Methoden der Bestimmung von in der Luft vorkommenden Mikroorganismen (Bakterien, Sproß- und Schimmelpilze u. dgl.) die an sie zu stellenden Forderungen nicht, weil sie deren ausreichende quantitative Bestimmung in der Luft nicht gestatten und insbesondere die hygienisch vor allem interessierenden pathogenen Arten nicht zu differenzieren vermögen.

Zur Feststellung der Zahl der in der Luft vorhandenen Kleinlebewesen⁷ kann man, da sie schwerer als Luft sind, ihre freiwillige Abscheidung durch

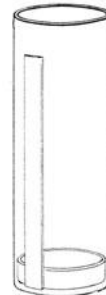


Abb. 18. Luftuntersuchungs-
zylinder nach ROBERT KOCH
(1881): Glaszylinder mit einer
auf einem rechtwinklig gebogenen
Metallstreifen stehenden,
mit Nährboden beschickten
PETRI-Schale, durch den diese
aus dem Zylinder heraus-
gehoben werden kann.
(F. & M. Lautenschläger, Berlin;
Katalog 100, S. 678, Nr. 7153.)

¹ J. H. HELMERS u. H. UDLUFT: Zeiß-Nachrichten 1936, 2. Folge, H. 1, 1.

² STACH: Zeitschr. Ver. Deutsch. Ing. 1935, 79, 513.

³ STACH: Zeitschr. prakt. Geol. 1930, 38, 67; Brennstoff-Chem. 1931, 12, 147.

⁴ Glückauf 1934, 70, 155.

⁵ MELDAU u. STACH: Neue Wege der mikroskopischen Staubforschung. Zeitschr. Ver. Deutsch. Ing. 1932, 76, 613.

⁶ MELDAU u. STACH: Zeitschr. Mikrosk. 1936, 53, 369.

⁷ Vgl. auch K. v. ANGERER: Die Methodik der bakteriologischen Luftuntersuchungen. In: Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, herausgeg. von E. ABDERHALDEN, Abt. IV, Teil 11, H. 2. Berlin u. Wien: Urban & Schwarzenberg 1929. — Vgl. E. GOTSCHLICH: Handbuch der hygienischen Untersuchungsmethoden, Bd. I. Jena: Gustav Fischer 1926. — Vgl. K. v. VAGEDES: Über Bakterien und ihre Beziehungen zur Wasser-, Boden- und Luft-hygiene. Kleine Mitt. Landesanst. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene 1933, 9, 253.

Sedimentation (bei ruhender Luft) oder ihre Abscheidung beim Durchleiten von Luft durch enge Röhren, Kanäle usw. benutzen.

Im ersteren Falle stellt man flache, mit geeigneten Nährböden beschickte Glasschalen auf, wie dies schon R. KOCH¹ getan hat, wobei er zur Bestimmung der in einer bestimmten Menge Luft vorhandenen Zahl der Kleinlebewesen die Schalen mit einem Zylinder bekannten Rauminhalts umgab, wie dies Abb. 18 (s. S. 595) zeigt.

Im anderen Falle schuf HESSE² ein Gerät (Abb. 19), welches aus einem engen, langen, mit Nährgelatine ausgekleideten Rohr besteht, durch welches mittels Saugflaschen eine bestimmte Luftmenge mit gleichbleibender Geschwindigkeit geleitet wird. Die in der Luft befindlichen Mikroorganismen setzen sich auf der Gelatine ab.

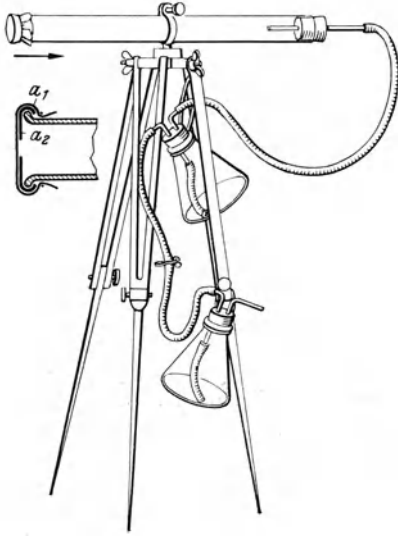


Abb. 19.

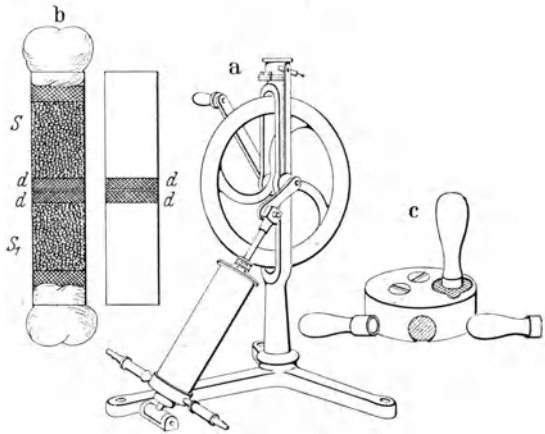


Abb. 20.

Abb. 19. Luftuntersuchungsgerät auf Mikroorganismen nach W. HESSE (1884). Mit 50 ccm Nährgelatine ausgekleidete, sterile Glasröhre von 70 cm Länge und 3,5 cm Durchmesser, durch welche die Luft — 0,5 bis 0,25 l/Min. — mittels Aspiratorflaschen hindurchgesaugt wird. (Bergmann-Altman, K.-G., Berlin NW 7, Luisenstr. 45 u. 47.)

Abb. 20. Luftuntersuchungsgerät auf Mikroorganismen nach R. J. PETRI. a Die der Ansaugung der Luft dienende Luftpumpe mit oscillierendem Stiel, Schwungrad, 2 Ventilen und mechanischem dreistelligen Zählwerk. b Linkes Bild: Mit ausgeglühtem Quarzsand gefülltes Röhrchen, das PETRISCHE Luft-Sandfilter, mit Watteverschlüssen und eingebauten kleinen, messingenen Stütznäpfchen; rechtes Bild: Glasröhrchen mit den in die Mitte eingeführten beiden Stütznäpfchen. c Vorrichtung aus Holz zur Anfertigung der kleinen Drahtnetzstütznäpfchen, von denen ein fertiges Stück an den Preßzylinder angelehnt ist. (Bergmann-Altman, K.-G., Berlin NW 7, Luisenstr. 45 u. 47.)

Nachteile des Gerätes. Nur verhältnismäßig geringe Luftmengen untersuchbar, Gelatine kann durch Außenwärme oder durch Bakterien verflüssigt werden.

Ein neueres, auf dem gleichen Prinzip beruhendes Verfahren wurde in jüngster Zeit von HRVISELO³ angegeben. Die zu untersuchende Luft wird durch einen Apparat geleitet, der aus drei Glaskugeln, die miteinander durch Glasröhren verbunden sind, zusammengesetzt ist. Beim Durchströmen des Apparates mit einer Geschwindigkeit von 2 l/Min. gerät die Luft infolge der Wirkung der in die Glaskugeln spiralig einmündenden Glasröhren in Drehbewegung, wobei die von der Luft mitgerissenen Keime an dem die Innenwände des Geräts überziehenden Nährboden haften bleiben, wo man sie, wenn sie zu Kolonien aus-

¹ R. KOCH: Zur Untersuchung von pathogenen Organismen. Mitt. kaiserl. Gesundh.-Amt 1881, 1, 1 (Luftuntersuchung: S. 32).

² W. HESSE: Über quantitative Bestimmung der in der Luft enthaltenen Mikroorganismen. Mitt. kaiserl. Gesundh.-Amt 1884, 2, 182.

³ K. F. HRVISELO: Ein Verfahren zur Bestimmung der Anzahl der Luftbakterien. Ref. Zentralbl. Bakteriol. I Ref. 1934, 115, 536.

gewachsen sind, zählen kann. Als Nährboden kann sowohl Gelatine als auch Agar verwendet werden.

PETRI¹ saugt die zu untersuchende Luft mittels einer besonders konstruierten Luftpumpe durch ein Glasrohr (Trockenfilter), in welchem die Mikroorganismen durch Quarzsand zurückgehalten werden (Abb. 20; s. S. 596); der Sand wird sodann zwecks Keimbestimmung in Nährböden gebracht. Die hierbei verwendeten Luftfilter sowie die Durchsaugevorrichtungen sind mehrfach modifiziert worden, so z. B. in den Geräten nach FICKER² (Abb. 21 und 22), wobei statt Quarzsand Glaspulver als Filtermaterial verwendet wird, sowie in dem Luftuntersuchungsapparat nach HAHN³ (Abb. 23; s. S. 598), bei dem als Filter geschmolzener, gekörnter Bergkristall dient.

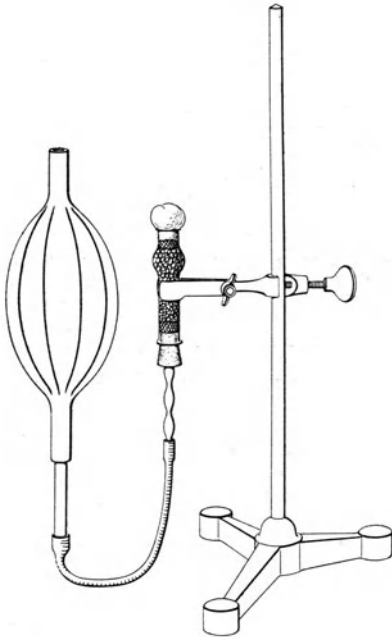


Abb. 21.

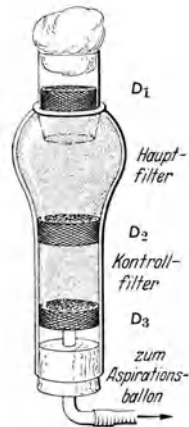


Abb. 22.

Abb. 21. Luftuntersuchungsgerät auf Mikroorganismen und andere feste Luftbestandteile nach M. FICKER. Mit Wattebüscheln verschlossenes Luftfilter nach FICKER, mit geeichter Gummibirne mit Ventildurchsaugung der Luft, auch mittels Wasserstrahl-Luftpumpe unter Einschaltung einer Gasmeßuhr. (Bergmann-Altman, K.-G., Berlin NW 7, Luisenstr. 45 u. 47.)

Abb. 22. Luftfilter nach M. FICKER. Ausgebuchtes Glasgefäß mit kleinem trichterförmigen Ansatz, der in die Ausbuchtung hineinragt, mit eingesetzten kleinen Drahtnetzen (D_1 und D_3) und einem Drahtnäpfchen (D_2). Filter aus Feinglaskörnern.

OESTERLE⁴ ging von der Erwägung aus, daß genaue Keimzahlbestimmungen in der Luft nur möglich sind, wenn sich die in den Filtern befindliche Masse in den zur nachfolgenden Züchtung verwendeten Nährböden löst, gleichzeitig aber in Heißluft sterilisierbar ist und von allen Keimen ohne Schaden vertragen wird. Er verwendet als lösliches Trockenfilter ein Gemisch von 2 Teilen Natr. chlor. pur., 1 Teil Magn. sulf. + 7 H₂O und 1 Teil Natr. sulf. + 10 H₂O (D. A. B. VI), mit welchem er ein abgeändertes FICKER'Sches Filterröhrchen (Abb. 24; s. S. 598), das 7—8 g des Salzgemisches faßt, füllt, und welches für 50—100 Liter Luft genügt.

¹ R. J. PETRI: Eine neue Methode Bakterien und Pilzsporen in der Luft nachzuweisen und zu zählen. Zeitschr. Hygiene 1888, 3, 1.

² M. FICKER: Zur Methodik der bakteriologischen Luftuntersuchung. Zeitschr. Hygiene 1896, 22, 39.

³ M. HAHN: Zur Methodik der quantitativen Staub- und Rußbestimmung. Gesundh.-Ing. 1908, 31, 165. — Vgl. auch: Die Bestimmung und meteorologische Verwertung der Keimzahl in höheren Luftschichten. Zentralbl. Bakteriol. I Orig. 1909, 51, 97.

⁴ P. OESTERLE: Ein lösliches Trockenfilter zur Keimzahlbestimmung der Luft. Arch. Hygiene 1934, 113, 137.

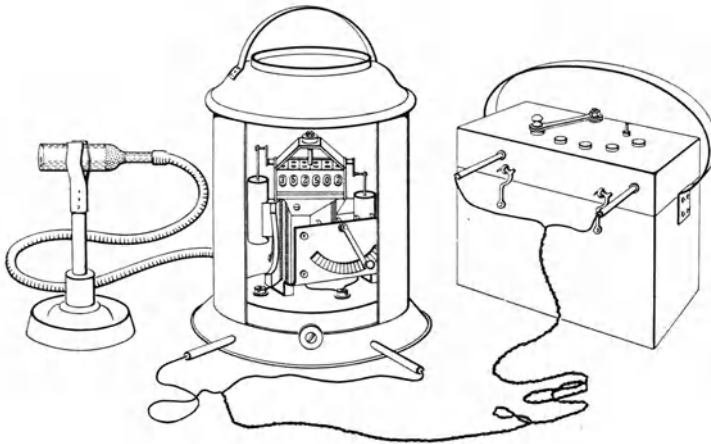


Abb. 23. Luftuntersuchungsgerät auf Mikroorganismen nach M. HAHN. Links das HAHNSche Filter aus geschmolzenem, gekörntem Bergkristall. Daneben die zum Durchsaugen der Luft vorgesehene zweizylindrische Pumpe mit Zählwerk und der mittels Akkumulator betriebene Elektromotor.

All diesen und ähnlichen, im Schrifttum beschriebenen Apparaturen sowie auch Geräten, bei denen die zu untersuchende Luft durch Flüssigkeiten, in denen die Mikroorganismen zurückgehalten werden sollen, gedrückt wird — z. B. MIQUELS Kugelhöhre¹, EMMERICHS



Abb. 24. Lösliches Trockenfilter nach P. OESTERLE. (1/2 natürliche Größe.)

Spiralaeroskop², RETTGERs Aeroskop³, KÜHLs Gelatine-röhre⁴, OKER-BLOMS Röhre⁵ —, kommt aus den bereits genannten Gründen keine große Bedeutung mehr zu.

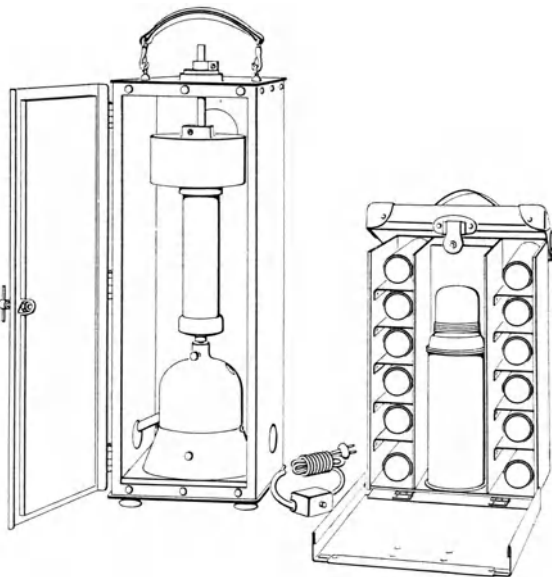


Abb. 25. Luftzentrifuge nach W. F. WELLS⁶.

¹ MIQUEL: *Annuaire de Montsouris* 1880, 443; *Ann. de Microgr.* 1889, 1, 146.

² R. EMMERICH: Über die Bestimmung der entwicklungsfähigen Luftpilze. *Arch. Hygiene* 1883, 1, 169.

³ L. F. RETTGER: A new and improved method of enumerating air bacteria. *Journ. med. Research* 1910, 22, 461. ⁴ KÜHL: *Pharm. Ztg.* 1909, 54, 308.

⁵ M. OKER-BLOM: Eine einfache Methode, Mikroorganismen aus der Luft aufzufangen. *Zentralbl. Bakteriol. I Orig.* 1912, 65, 220.

⁶ W. F. WELLS: Apparatus for study of the bacterial behavior of air. *Amer. Journ. publ. Health* 1933, 23, 58. — Ausführliche Beschreibung vgl. *Amer. Journ. publ. Health (Suppl. Year Book 1936—1937)* 1937, 27, Nr. 3.

Neuerdings ist von WELLS¹ eine Apparatur (Luftzentrifuge, Abb. 25 [s. S. 598] und 26) angegeben worden, mit welcher einwandfreie bakteriologische Luftuntersuchungen — auch auf pathogene Mikroorganismen — möglich erscheinen.

Diese Zentrifuge ermöglicht bei 3500 Umdrehungen (1 Kubikfuß/Minute) in einem einzigen Arbeitsgange die Entnahme und Messung der Luftprobe

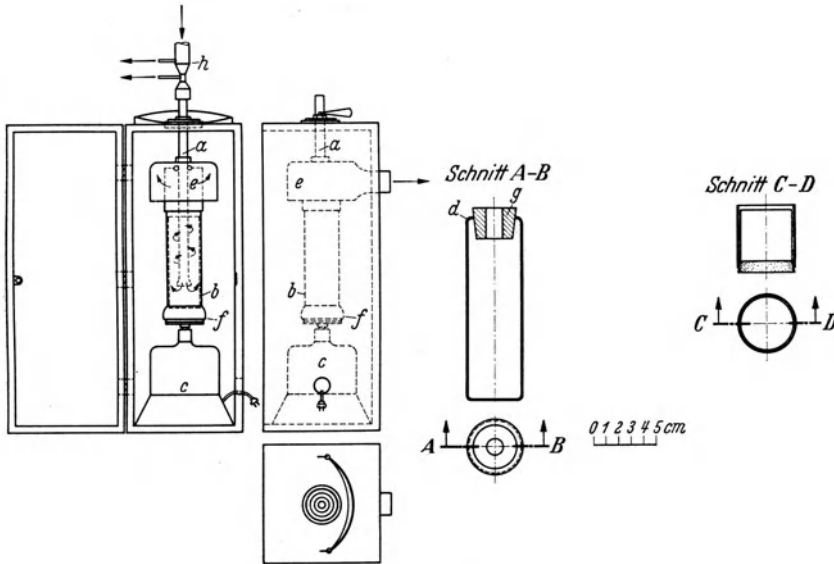


Abb. 26. Luftzentrifuge nach W. F. WELLS¹ (Schnitt). (Hersteller: International Equipment Co. Makers of Fine Centrifuges. Boston, Mass., Western Avenue 352.)

sowie das Aufbringen der in der Luft enthaltenen Mikroorganismen auf Spezialnährböden, die sich auf auswechselbaren Pyrexglaszylindern befinden. Auf diese Weise können Luftproben in rasch aufeinander folgenden Reihenuntersuchungen quantitativ und qualitativ geprüft werden, was bisher nicht möglich war. Ergebnisse mit dieser Apparatur liegen in Deutschland bisher noch nicht vor.

¹ Siehe Fußnote 6 auf S. 598.

Sachverzeichnis.

- Abdampfdruckstand 297.
 — Analysenkontrolle 165.
 — Bestimmung 28, 365.
 — Glühverlust 30.
 Abdeckereien 525.
 — Abwässer 338.
 Abfallstoff, Mensch und Tier 203.
 Abflußgeschwindigkeit 3.
 Abflußmenge 3.
 Abflußquerschnitt 3.
 Abfüllrichter nach TRESKOW 221.
 Abkühlungsgröße 553.
 — Messung 500.
 Aborte 279.
 Abortgruben 525.
 Abreibbogen, Spektralanalyse 133.
 Abschlagapparat nach SCLAVO-CZAPLEWSKI 223.
 Absetzkrome 335.
 Absetzzeit 26.
 Absiebproben 267.
 Absonderungsklüfte 434.
 Absorptionsspektralanalyse, Lignin 156.
 — Sulfitablauge 156.
 A.B.-Verfahren 322.
 Abwasser, Aufbereitung, Zusatzmittel, Untersuchung 394.
 — anorganische 337.
 — Begriff 3.
 — Beurteilung 271, 343.
 — — Hinweise 344.
 — — nach chemischer und physikalischer Untersuchung 331.
 — biologisch gut gereinigt 336.
 — Chlorung bei Epidemien 347.
 — -dispersoide 34.
 — Durchschnittsprobe 8.
 — Einteilung 337.
 — gelöste Stoffe 336.
 — gewerbliche 337.
 — — Entnahme 4.
 — Herkunftsbezeichnung 3.
 — -kanäle 279.
 — kohlenstoffhaltige Stoffe 337.
 — Mischung 338.
 — Probeentnahme 7.
 — — Menge 9.
- Abwasser, Probeentnahme während des Jahres 5.
 — Reinigung 333.
 — schwefelhaltige Stoffe 337.
 — städtische 334.
 — stickstoffhaltige Stoffe 337.
 — Untersuchung 1, 3, 15, 19.
 — -verwertung 331.
 — landwirtschaftliche 332.
 — Zusammensetzung 336.
 — — Wechsel 4.
 Abwehreinrichtungen des Körpers, Staub 534.
 Abwehrreflexe 534.
 Acetylmethylcarbinol 234.
 Acidität, Bestimmung 42.
 — Ursachen 44.
 Acrolein 525.
 A.-Cu. 550.
 Adhäsion 215.
 Adsorption von Kolloiden 36.
 Adsorptionsfähigkeit, Bestimmung 422.
 Aeolosoma tenebrarum 262.
 Aetox 527.
 Ätherextrakt 154.
 Ätherperoxyd, Bestimmung 371.
 Äthylalkohol, Untersuchung 422.
 Äthylenoxyd, Luft, Bestimmung 586.
 — — Verunreinigung 527.
 — — Wirkung 527.
 Ätzkalk, Untersuchung 395.
 Ätznatronenthärtung, Berechnung des Zusatzes 372.
 Ätznatron-Sodaenthärtung 373.
 Ätznatron, Untersuchung 394.
 Agar, Nährboden 597.
 — -Agar 202.
 Agarkulturplatten 325.
 Aggressivität, Berechnung 299.
 — Bestimmung 313.
 — — nach LANGELIER 41.
 — — — STROHECKER 40.
 — und p_H 40.
 A-Harz 375.
 AITKENSche Stäubchen 533.
 A-Kohle 420.
 Aktinograph 553.
 Aktinometer 553.
 Aktivin 418.
 Aktivierungszahl 555.
- Aktiv-Belebungsverfahren 322.
 Aktivkohle 318.
 — Untersuchung 420.
 Albuminoidammoniak, Bestimmung 64, 199.
 Albuminoidstickstoff, Bestimmung 64.
 Aldehyde 525.
 Algen 257.
 — Bekämpfung 323.
 — -fladen, Filtration 265.
 — Silberwirkung 320.
 — -wachstum, Filteranlagen 323.
 Alizarin, Aluminium-Bestimmung 131.
 Alizarinsulfosaures Natrium 92.
 Alkalibindungsvermögen 44.
 Alkalien 312.
 — Bestimmung 115.
 — Carbonat, Nachweis 44.
 — Hydroxyd, Nachweis 44.
 — Kesselstein, Bestimmung 382.
 — Vorkommen 115.
 Alkaligeschmack 299.
 Alkalinität 47.
 Alkalische Lösung, Verdünnung, p_H 370.
 — Reaktion, p_H -Wert 36.
 Alkalität, Bestimmung 357.
 — Beurteilung 387.
 — Normblätter 355.
 Alkalitätszahl, Bestimmung 357.
 Alkohole, Kaliumpermanganatverbrauch 304.
 — Riechstoffe 525.
 Alloxan 95.
 Alluvionen 428.
 Alpine Faltung 441.
 Altocumulus 550.
 Altostratus 550.
 Aluminium 315.
 — Bestimmung, colorimetrisch 131.
 — — gewichtsanalytisch 131.
 — — Einheitsverfahren 200.
 — -chlorid, Untersuchung 404.
 — -flaschen 352.
 — Härtebestimmung 356.
 — Kieselsäurebestimmung 362.

- Aluminiumoxyd, Kesselstein, Bestimmung 381.
 — -silicate 420.
 — Staub, Bestimmung 594.
 — -sulfat, Untersuchung 407.
 — Vorkommen 130.
 Alveolarluft 503.
 Alveolen, Staub 534.
 Amblystegium serpens 259.
 p-Amidobenzolsulfosäure 154.
 Amidol 71.
 — -Sauerstoffbestimmungen, Vergleichslösungen 187.
 Aminbasen, Fäulnis 525.
 p-Aminodimethylanilin 95.
 Aminosäuren, Bestimmung 64.
 — — nach FOLIN-CIAUCALTEU 301.
 — Fäulnis 525.
 Ammoniak, Bestimmung 61.
 — Lösung, PH 370.
 — Luft, Verunreinigung 520.
 — Umwandlungsoptimum 300.
 — Untersuchung 397.
 — Wirkung 521.
 Ammonium, Mineralwässer 440.
 Ammoniummolybdatlösung, Wasserstoffsuperoxydbestimmung 82.
 Ammoniumsulfat, Untersuchung 406.
 Ammoniumverbindungen 301.
 — Bestimmung 61.
 Amöbe 260.
 — radiosa 270.
 Amtsärzte, Berichtsschema 2.
 Anabaena flos aquae 258.
 — taxa 258.
 Anaerobier 203.
 Analyse an Ort und Stelle 12.
 Analysenwerte, Kontrolle durch Millivalprozent 167.
 — — durch Sulfatrückstand 166.
 — Umrechnung in Härtegrade 165.
 Änderungswert, Quelle 447.
 Anemoklinograph 553.
 Angriffsklima 488.
 Anionenäquivalentsumme 166.
 Anionenaustauscher, Kunstharz 376.
 Anorgoxydanten 250.
 Anreicherungsgräben 282.
 Anreicherungsverfahren 237.
 Anschliff, Staub, Untersuchung 595.
 Anthophysa vegetans 251, 270.
 Anthropotoxine 525.
 Antichlor 211.
 Antiklinal 436.
 Antimonelektrode 39.
 Anzapfungen 467.
 Aphanizomenon flos aquae 255.
 Appetitlichkeit, Trinkwasser 288.
 Apterygoten 259.
 Aragonitsinter 440.
 Arbeitshygiene 489.
 Archaische Faltung 441.
 Argon 487.
 — Luft 491.
 Argyrie 320.
 Armillaria mellea 256.
 Arsen, Phosphorbestimmung 110.
 — Prüfung 408.
 Arsensäure, Giftigkeit 311.
 Arsensulfid, Untersuchung 422.
 Arsenrioxyd, Giftigkeit 311.
 — Staub, Bestimmung 594.
 Arsenverbindungen 310.
 — Bestimmung 111.
 — — colorimetrisch 112.
 — — gewichtsanalytisch 113.
 — — nach GUTZEIT 112.
 — Einheitsverfahren 200.
 — Luft, Verunreinigung 525.
 — Vorkommen 111.
 Arsenvergiftung 541.
 Arsenwasserstoff, Giftigkeit 526.
 — Luft, Bestimmung 584.
 — — Verunreinigung 525.
 Artesische Quellen 438.
 Artesisches Wasser 275, 430.
 Arthrospira Jenneri 270.
 Asellus 260.
 — aquaticus 270.
 Aspirationspsychrometer 548.
 Aspirationsthermometer 546.
 Asseln 260.
 ASSMANNsches Aspirationspsychrometer 548.
 A.-St. 550.
 Asterionella formosa 258.
 Asthma 534.
 Atemluft, Kohlenoxydgehalt 512.
 Atmosphäre, bioklimatische Stockwerke 488.
 Atmungsklima, künstliches 488.
 Aufprallverfahren 591.
 Aufschluß, Mineralquellen 462.
 Augenblicksergiebigkeit, Messung 471.
 Ausbiß 437.
 Ausfallzeiten 168.
 Auskrystallisieren, Reihenfolge 167.
 Auslauf, gedrosselter 467.
 Auspuffgase 525.
 Ausscheidungen, menschliche und tierische 152, 320.
 Austritte, wilde 474.
 Austrocknung, Bakterien 208.
 Auswaschverfahren, Staub 591.
 Auszählung, Bakterien 218.
 Automatic Recorder 593.
 Azolithmin 238.
 Bacillenträger 274.
 Bacillus 205.
 — Megatherium 207.
 — mycoides 207.
 — subtiles 207.
 Bacteriaceen 205.
 Bacterium 205.
 — aceti 435.
 — acidi lactici 206.
 — aerogenes 234.
 — cloacae 235.
 — coli 206, 209, 217, 234, 346.
 — — aerogenes 327.
 — — Bedeutung des Vorkommens 328.
 — — Charakteristik 236.
 — — citrovorum 235.
 — — commune 235.
 — — Gehalt, Beurteilung 327.
 — — Grundwasser 329.
 — — Indicator für fäkale Verunreinigung 234.
 — — mutabile 235.
 — — quantitative Bestimmung 237.
 — fluorescens 206.
 — paracoli 236.
 — Pflügeri 206.
 — phosphorescens 206.
 — prodigiosum 206, 213, 282, 435.
 — punctatum 206.
 — putidum 206.
 — pyocyanus 435.
 — rubrus 435.
 — violaceum 206, 435.
 — vulgare 206.
 Badequellen, Fassung 464.
 Bäder, bakteriologische Untersuchung 346.
 Bakterien, aerobe 209.
 — anaerobe 209.
 — Auszählung 218.
 — Bestimmung, quantitative 218.
 — Biologie 207.
 — u. Boden 216.
 — u. Bodenfiltration 203.
 — Desinfektion 203.
 — Einteilung 205.
 — Färbverfahren 205.
 — farbstoffbildende 279.
 — Form 205.
 — -fresser 213, 260.
 — Geschichte 201.
 — Gewicht 204.
 — Größe 204.
 — häufige 206.

- Bakterien, Identitätsnachweis, Gewässer 435.
 — Indicator 213.
 — Kultur 225.
 — — Geschichte 202.
 — Lebensdauer 212.
 — Luft, Untersuchung 595.
 — — Verunreinigungen 542.
 — Menge, Bestimmung durch Sauerstoffgleichgewicht 233.
 — Morphologie 204.
 — Nachweis 218.
 — Nährböden 243.
 — Nährmedium 209, 212.
 — Ökologie 202.
 — psychrophile 208.
 — psychrotolerante 208.
 — Säurefestigkeit 205.
 — Spez. Gewicht 204.
 — Sporen 203.
 — Stoffwechsel 213.
 — thermophile 208.
 — thermotolerante 208.
 — Verbreitung, vertikale 202.
 — Verdünnungen 210.
 — Verhalten gegen chemische Einwirkungen 209.
 — — — mechanische und physikalische Einwirkungen 207.
 — Vermehrungsgeschwindigkeit 229.
 — Zählung 228.
 — Zurückhaltung durch Filtration 214.
 Bakteriologische Tätigkeit, Lebensmittelchemiker 323.
 — Untersuchung, Beurteilung von Abwasser und Vorfluter 344.
 Bakteriophagie 213.
 barégine 253.
 Barium, Carbonat, Untersuchung 401.
 — -chlorid, Untersuchung 403.
 — Einheitsverfahren 200.
 — SO₂-Bestimmung 578.
 Barometrischer Gradient 551.
 Barytenthärtung 374.
 Basalt 214.
 Basenaustauscher, Enthärtung 374.
 Basen, Untersuchung 394.
 Bathometrie 36.
 Baumwollfaser, Seston 269.
 Baustähle 386.
 Bé^o und Spez. Gewicht 366.
 BEAUFORT-Skala, Windstärke 552.
 Beggiatoa 205, 252, 270.
 Behaglichkeitsgrenzen 500.
 Behaglichkeitsmaßstab 500.
 Behälter, Probeentnahme 7.
 — Störungen 322.
 Belebtschlamm, Anlagen, Abflüsse 344.
 — künstlicher 170.
 — Organismen 173.
 — Schädigung, Grenzwerte 172.
 — Wassergehalt 174.
 Benzidin 83.
 — -Kupferacetatreaktion 585.
 — Mangan-Nachweis 138.
 Benzin, Luft, Verunreinigung 529.
 — — Wirkung 529.
 Benzoesäure 343.
 Benzol-Chinolingemisch 159.
 — Luft, Verunreinigung 529.
 — — Wirkung 530.
 BERKEFELD-Filter 318.
 Bernsteinsäure 343.
 Beton 465.
 — Korrosion 310.
 Betriebsdruck, Korrosion 297.
 Bewölkung 545.
 — Angabe 549.
 Bicarbonate 295.
 — Bestimmung 49.
 Bicarbonatkohlensäure, Bestimmung 49.
 Binnengewässerkunde 10.
 Biochemical oxygen demand 75.
 Biochemischer Sauerstoffbedarf 343.
 Biogene Entkalkung 312.
 Bioklimatische Wirkungsfaktoren 488.
 Biologie des Trinkwassers 247.
 Biologische Beurteilung des Wassers, Saprobien-system 268.
 — Reinigung 336.
 — Trinkwasseruntersuchung, Methoden 264.
 — Verhältnisse, Vorfluter 341.
 — Vorgänge, wassertechnische Betriebe 322.
 Bisulfit, Nachweis, einfacher 412.
 Bitterwässer 446.
 Bituminierte Rohre, Verwendung 317.
 Blasenfarn 259.
 Blattrest, Seston 269.
 Blaualge 258.
 Blauholzlösung 584.
 Blaukreuzstoffe 526.
 Blausäure, Bestimmung, Luft 585.
 — Giftigkeit 528.
 — und Lebensmittel 528.
 — Luft, Verunreinigung 527.
 Blei 316.
 — Bestimmung, colorimetrisch 145.
 — — maßanalytisch 147.
 — — Staub 594.
 — — stufenphotometrisch 146.
 — hygienische Leitsätze 318.
 — Korrosion 317.
 — -lösungsvermögen 145, 316.
 — — Prüfung 147.
 — Mineralquellen 441.
 — Nachweis 145.
 — Vergiftung 318.
 — Vorkommen 144.
 Bleicherden 420.
 Bleichlaugung, Untersuchung 419.
 B.O.D. 75.
 Boden, Bakterien 216.
 — Bakteriengehalt 203.
 — -filter und Saugwirkung 281.
 — Filterwirkung 203, 276.
 — Gefälle 279.
 — -greifer nach EKMANN 267.
 — Hydrologie 424.
 — -klima 488.
 — -theorie 201.
 Bodenwasser, Einfluß, Ergiebigkeitsänderung 473.
 — Ergänzung 426.
 — Hydrologie 425.
 — süßes und Mineralquellen 456.
 Bodo 260.
 Bohren 459, 461.
 Bohrfassung, Säuerling 461.
 Bohrlöcher, Probeentnahme 6.
 Bohrprofil, Beurteilung 274.
 Borsäure, Einheitsverfahren 200.
 — Mineralquellen 442.
 Borstenwürmer 261.
 Bosmia coregoni 270.
 Bothrioplana semperi 262.
 Bouillon 202.
 BOUTRON und BOUDET, Härtebestimmung 355.
 Brachionus pala 270.
 — urceolaris 270.
 Brackwasser, Austauscher 377.
 Brauchwasser, Aufbereitung, Zusatzmittel, Untersuchung 394.
 — Beurteilung 271.
 — — durch bakteriologische Untersuchung 323.
 — — — — Bacterium coli 327.
 — — — — Keimzahlen 324.
 — — durch biologische Untersuchung 321.
 — — nach chemischer und physikalischer Untersuchung 291.

- Brauchwasser, Probeentnahme, Menge 8.
 — Untersuchung 1, 2, 19.
 Braunkohle, Basenaustauscher 374.
 Braunkohlengasgeneratorenanlagen 157.
 Braunkohlengkoks, Untersuchung 422.
 Braunkohlenschwelerei 157.
 Brenzcatechin 158.
 Brom, Bestimmung, Luft 583.
 — Mineralquellen 442.
 5,7-Brom-o-Oxychinolin, Kupferbestimmung 150.
 Bromid, Einheitsverfahren 200.
 Bronze 465.
 Brucinreaktion 67.
 Brunnendrahtwurm 261.
 Brunnenflohkrebs 255.
 Brunnengalerien 282.
 Brunnen, Hygiene 279.
 — in der Nähe von Flußläufen 282.
 Brunnenliebende Tiere 261.
 Brunnenmesser nach RANG 275.
 Brunnenmoos 259.
 Brunnenordnungen 278.
 Brunnentiere, typische 261.
 Brunnen, Probeentnahme 5.
 — Unterscheidung 277.
 — -vasen 468.
 — -verunreinigung 280.
 — Prüfung 280.
 — -wässer, Bakteriengehalt 203.
 BSB 75, 343.
 Bunte Reihe 240.
 Buttersäure 343.
 Bythonomus lankesteri 262.
 CaH. 124.
 Calcitsinter 440.
 Calcium, Bestimmung 119.
 — — gewichtsanalytisch 120.
 — — maßanalytisch 120.
 — -bicarbonat 298.
 — -carbonat, Ausscheidung 312.
 — — Löslichkeit 168.
 — — Sättigungsindex, Berechnung, Tabelle 299.
 — — Schutzschicht 298.
 — -chlorid 306.
 — — Bestimmung 124.
 — -cyanid 528.
 — -fluorid 308.
 — -hydroxyd, Nachweis 44.
 — Mineralwässer 440.
 — Nachweis 119.
 — -phosphathydroxylapatit 373.
 — -sulfat, Löslichkeit 168.
 Calcium, Vorkommen 119.
 Calgon 416.
 Campher, Öl-Nachweis 371.
 — Untersuchung 423.
 Canthocampius 260.
 Caporit 419.
 Carbolgeschmack, Fische 158.
 Carbonathärte 126, 313, 372.
 — Berechnung, Tabellen 182.
 — Bestimmung 13, 127.
 — Mindestgehalt 298.
 — Umrechnung 355.
 Carbonate, Untersuchung 398.
 Carbonatzahl 313.
 Cellafilter 35.
 Cellophanfilter 35.
 Celluloid 528.
 Cellulose, Bestimmung 181.
 — landwirtschaftliche Verwertung 169.
 Celsius Grad 546.
 Ceresit 465.
 CH. 130.
 Chara 255.
 Chemikalien, Aufbewahrung 352.
 — Untersuchung 394.
 Chemisch-schädigender Staub 534.
 Chemische Untersuchung 22.
 — — ambulante 12.
 Chinhydronelektrode 38.
 Chinolin 159.
 Chironomus 263.
 Chlamydobacteriaceen 205.
 Chlor 211, 261.
 — -bedarf, Begriffsbestimmungen 85.
 — Bestimmung 85.
 — — colorimetrisch 84.
 — — maßanalytisch 83.
 — -bindungsvermögen 85.
 — -bleichen 518.
 — -diagramm-Methode 87.
 — freies, Bestimmung 83.
 — — — Vergleichslösungen 188.
 — — Einheitsverfahren 199.
 — Giftigkeit 518.
 — -husten 519.
 — -kalk, Fabriken 518.
 — — Sauerstoffbestimmung 73.
 — — Untersuchung 419.
 — Luft, Bestimmung 583.
 — — Verunreinigung 517.
 — Mineralquellen 441.
 — Nachweis 83.
 — Verwendung 83.
 — -wasserstoff s. Salzsäure.
 — wirksames, Bestimmung 419.
 Chloramine, Bestimmung 83.
 — Untersuchung 418.
 Chloraminzahl 87.
 Chlorphenol, Bestimmung 163.
 — -bildung 320.
 — -geschmack 154, 158.
 — — Verhinderung 301.
 Chlorpikrin, Bestimmung und Nachweis 164.
 Chlorzahl 85, 305.
 — Bestimmung 87.
 Chlorzehrung 85.
 — Bestimmung 86.
 — Geschwindigkeit 87.
 Chlorella 257.
 Chlorid 306.
 — Bestimmung 89, 360.
 — — gravimetrisch 91.
 — — im Abwasser 90.
 — — maßanalytisch 89.
 — — optisch 89.
 — Beurteilung 387.
 — -gehalt, Erhöhung 2.
 — — Meerwasser 90.
 — Nachweis 89.
 — Untersuchung 401.
 Chlorococcum 257.
 Chlorung 272.
 Cholera asiatica 201, 272.
 Choleravibrio 202, 204.
 — Differentialdiagnose 207.
 Chrom, Bestimmung, colorimetrisch 144.
 — — maßanalytisch 144.
 — — Einheitsverfahren 200.
 — -gerberei 143.
 — -Kupfer-Nickel-Baustähle 386.
 — -Molybdän-Baustähle 386.
 — Nachweis 143.
 — -säure 143.
 — — SO₂-Bestimmung 578.
 — Verbindungen, korrosionsablagerung, Beurteilung 392.
 — Vorkommen 143.
 Chromat, Einheitsverfahren 200.
 Chromatium 252.
 Ci. 550.
 Ci.-Cu. 550.
 Cirro-Cumulus 550.
 Cirrostratus 550.
 Cirrus 550.
 Ci.-St. 550.
 Citratnährböden 234.
 — nach KOSER 327.
 Citromyces 256.
 Claparediella 262.
 Clonothrix 251.
 Clorina 418.
 Coccaceen 205.
 Colifrage 217.
 Coliinfektion, frische und alte, Unterscheidung 328.
 Colititer 1, 237, 323, 345, 346.
 — Bestimmung 238.
 Colpidium colpoda 270.
 Coprinus-Arten 256.

- Cordylophora 264.
 Crenothrix 264.
 — fusca 251.
 — polyspora 248.
 Cu. 550.
 Cumulonimbus 550.
 Cumulus 550.
 Cu.-Nb. 550.
 Cyanderivate, Luft, Verunreinigung 527.
 Cyanogasverfahren 528.
 Cyanverbindungen, Bestimmung 105.
 — Nachweis 106.
 — Vorkommen 105.
 Cyanwasserstoff siehe Blausäure 585.
 Cyanidkonzentration 338.
 Cyclops 254, 260.
 — crinitus 262.
 — sensitivus 262.
 — unisetiger 262.
 Cymatopleura solea 258.
 Cystin 65.
 Cystopteris fragilis 259.
- Dampfdruck 495.**
 Dampfdruckmesser 352.
 Dampfentnahme, Vorrichtung 353.
 Dampfgeiser 449.
 Dampfkondensat, Leitfähigkeit 364.
 — Sammlung 353.
 Dampfproben 353.
 Dampfspaltung 383.
 Dampfspannung 495, 547.
 Dampfzersetzung 383.
 Daphnia 260.
 — pulex 270.
 Deckenstaub 533.
 Denaiden 471.
 Denudation 425.
 Depressionszone 281.
 Desinfektion 203.
 — Wasser 272, 288.
 Desinfektionsmittel 211.
 — Untersuchung 418.
 Destillat, Härtebestimmung 355.
 Destilliertes Wasser und Bakterien 210.
 — — p_H 370.
 Detritus 322.
 — Sammeln 264.
 dH^0 372.
 Dialysierlauge, kolloidhaltige 378.
 Diamidoanthrachinonsulfosäure, Kupfernachweis 149.
 Diamidophenolchlorhydrat 71.
 Diazoreagenz 159.
 Dichte, Bestimmung 365.
 Dichteschreiber 352.
 Dichtungen, Fassungskörper 465.
- Dichtung durch Injektionen 466.
 Dichtungsletten 461.
 Dicyan, Bestimmung, Luft 585.
 Diffugia 260.
 — -Species 270.
 p-Dimethylamidobenzylidenrhodanin, Silber-Nachweis 151.
 Dimethylanilin 164.
 p-Dimethylbenzaldehyd 153.
 Dimethylglyoxim, Nickel-Bestimmung 151.
 Dimethylparaphenylendiamin 83.
 — -Chlorhydrat 139.
 DIN 4045 2.
 Dinatriumphosphat, Nachweis 414.
 Dinobryon sertularia 258.
 Dinoflagellaten 257.
 Diphenylamin-Schwefelsäure 67.
 Diphenylcarbacid, Chrom-Nachweis 143.
 Diphenylchlorarsin 526.
 Diphenylcyanarsin 526.
 α - α_1 -Dipyridyl, Ferroverbindungen 137.
 Disperse Systeme 531.
 Dithiocarbazon s. Dithizon 594.
 Dithizon 594.
 — Blei-Nachweis 147.
 — Kupfer-Bestimmung 147, 150.
 — Zink-Bestimmung 141, 147.
 DORNO-THILENIUSsche Frigorimeter 501.
 Dränwasser 344.
 Drahtgewebefilter 593.
 Drainierfähiges Wasser 175.
 Dreikantmuscheln 264.
 Dreissensia polymorpha 264.
 Druckanemometer 553.
 Drucklinien, Quellen 446.
 Druck und Siedepunkt 354.
 — und Siedetemperatur, Unterdruckentgasung 368.
 Druckverhältnisse, Quelle, gasführende 452.
 Dünen 428.
 — -wasser, Versorgung 283.
 Düngerhaufen 525.
 Dünggruben 279.
 Düngwert, Schlamm 177.
 Dünnschliff, Staub, Untersuchung 595.
 Dunstdruck 495, 547.
 Durchmischungsklima 488.
 Durchsichtigkeit, Bestimmung 12, 13.
 Durchsichtigkeitszylinder 22.
 Durchsickerung 3.
 DURHAM-Röhrchen 242.
 Dürre 4.
- Edelgase 487.
 Eichpflicht 352.
 Eier, Blausäure 528.
 ELJKMANN-Gärungskolben 242.
 — Probe 236, 327.
 Eindampfen, Reihenfolge der Salzabscheidung 167.
 Einheitsverfahren, Wasserchemie 5, 196.
 Einsaat des Wassers, Kulturverfahren 227.
 Einzelbrunnen 283.
 — Beurteilung durch Ortsbesichtigung 277.
 — hygienische Mindestforderungen 279.
 Einzugsgebiet 2.
 Eis, Keimgehalt 347.
 Eisen 295, 315, 534.
 — ausscheidbare Form 134.
 — -bakterien 205, 248, 264.
 — — Nährböden 212.
 — Bestimmung 13, 134.
 — — colorimetrisch 134.
 — — indirekte 135.
 — — maBanalytisch 136.
 — — stufenphotometrisch 135.
 — -chlorid, Untersuchung 404.
 — Korrosion 303.
 — -magnomasse, Untersuchung 398.
 — Mineralquellen 441.
 — Nachweis 134.
 — -ocker 248.
 — -oxydhydrat 248.
 — -oxyd, Kesselstein, Bestimmung 381.
 — Staub, Bestimmung 594.
 — -sulfat, Untersuchung 408.
 — -verbindungen, Korrosionsablagerungen, Bestimmung 383.
 — — — Beurteilung 391.
 — Vorkommen 133.
 — Warmwasser 303.
 Eiweißfäulnis, Darm 320.
 Elbvibrio 207.
 Elektrische Spannung 554.
 Elektrizität, Luft, Messung 554.
 Elektrolytchlor 419.
 Elektrolytisches Leitvermögen, Bestimmung 31.
 — — Einheitsverfahren 198.
 Elektrolytlauge, Untersuchung 419.
 Elektrometer 554.
 Elektroskop 554.
 Elemente, meteorologische 545.
 Eluvium 428.
 Emanation, Bestimmung 555.

- Emissionsspektralanalyse 133.
 — Einheitsverfahren 200.
 Endo-Agar 236.
 — — Herstellung 244.
 Enteisener 250.
 Enteisung 422.
 — Mineralquellen 464.
 Entfärbungskohle 420, 421.
 Entfärbungsmittel, Untersuchung 420.
 Entgasung, Mineralquellen 464.
 — Unterdruck-, Vakuum- 368.
 Enthärtung 314.
 — Berechnung der Zusätze 372.
 Entkalkung, biogene 312.
 Entkeimung 211.
 — künstliche 209.
 — mit Silber 151.
 Entmanganungsanlagen 422.
 Entmanganungskies, Prüfung 140.
 Entnahme 1.
 — Apparate 10.
 — — nach DAMM 1.
 — — nach OLSZEWSKI 223.
 — Art 2, 5.
 — — aus Behältern 7.
 — — — Bohrlöchern 6.
 — — — Brunnen 5.
 — — — Druckleitungen 6.
 — — — Heberleitungen 7.
 — — — Quellen 6.
 — — — Saugleitungen 7.
 — — — Schürflöchern 6.
 — — — Seen 7.
 — — — Talsperren 7.
 — — — Tiefe, bestimmter 10.
 — — — Wasserläufen 7.
 — Gasverlust, ohne 6.
 — Gefäße und ihre Behandlung 9.
 — gewerbliches Abwasser 5.
 — Grundschlammproben 12.
 — Häufigkeit 4.
 — Kesselspeisewasser 352.
 — Menge 8.
 — Plankton 13.
 — Schlammproben 11, 12.
 — verlustfreie 5.
 — Vorarbeiten 1.
 Entsalzung, Berechnung der abzublasehenden Kesselwassermenge 378.
 Enzyme, proteolytische 213.
 Epidemie, Abwasserchlorung 347.
 Equivalent temperature 501.
 Ergebnisse der chemischen Untersuchung, Darstellung 164.
 Ergiebigkeitsänderung, Ursachen 473.
 Ergiebigkeitsmessung, Mineralquellen 469.
 — Quellgase 475.
 Ergiebigkeitsminimum 454.
 Ergiebigkeit, Quelle, aufsteigende 447.
 — — gasführende 452.
 Eriochromcyanin, Aluminium-Bestimmung 131.
 Ermüdungstoxine 525.
 Erosion 425.
 Ertrinken, inneres 513.
 Eruptivgesteine 434.
 Erzbergbau, Abwässer 337.
 Essigsäure 343.
 Ester, Riechstoffe 525.
 Euglena viridis 270.
 Eupatheoskop 501, 553.
 Euplotes 260.
 Eutrophierungsgeschichte 170.
 E.V. 198.
 Fabrikabwässer 322.
 Faden-Kieselalge 258.
 FAHRENHEIT Grad 546.
 Fäkalcoli 234, 324.
 — — Nachweis 327.
 Fäkale Verunreinigung, Nachweis 234.
 — — Quotient 306.
 Fäkalien, Vernichtung 295.
 Fäkalreaktion 154.
 Fäkalstoffe, Colititer 346.
 Fällungsmittel 336.
 Farbe 2.
 — Bestimmung 13.
 Farbstoffe, Identitätsnachweis, Gewässer 435.
 Färbverfahren, Bakterien 205.
 Färberei 143.
 Färbung 296.
 — Bestimmung 24.
 Farne 257.
 Fasern, Filtration 265.
 Fassung, Mineralquellen 457.
 Fassungsbasis 458.
 Fassungskörper 463.
 — Dichtungen 465.
 — Formen 464.
 — Umhüllungen 465.
 Fassungsprojekt 460.
 Fassungsvermögen der Luft für Wasserdampf 495.
 Fäulnisfähigkeit, Abwasser 337.
 — Bestimmung 97.
 — Nachweis 97.
 — — Methylenblauprobe 98.
 — — mit Dichlorphenolindophenol 98.
 — Ursache 97.
 Fäulnis, Riechstoffe, Luft 525.
 Faulprobe 9, 15.
 Faulschlamm 170.
 Feinfiltration 265.
 Feinsandfilter 215.
 Feinstdetritus 171.
 Feldspat 214.
 Ferriverbindungen, Bestimmung 136, 383.
 Ferroammoniumsulfat 153.
 Ferrobicarbonat 212.
 Ferro-Phenanthrolin 121.
 Ferroverbindungen, Bestimmung 136, 385.
 Fett, Bestimmung 181.
 — — im Schlamm 155.
 — -gehalt, Abwasser 339.
 — Nachweis 154.
 Fettsäuren 525.
 — Kaliumpermanganatverbrauch 304.
 Feuchtigkeit, absolute 495.
 — Luft 545.
 — maximale 495.
 — Messung 546.
 — relative 496, 548.
 Feuerung, SO₂-Gehalt der Luft 516.
 Film 528.
 Filteranlagen, Störungen 322.
 Filterblätter nach SIERP 12.
 Filterhaut 215.
 Filterkorb nach HERMANN 462.
 Filter, Prüfung 229.
 Filterwirkung, Boden 276.
 Filtration 17, 264.
 — Bakterien 214.
 — nach SEDGWICK-RAFTER 266.
 — Verfahren, Staub 591.
 Fische, Carbolgeschmack 158.
 Fischerei, Verschmutzung 341.
 Fische, Kupfer 318.
 Fischgeruch 525.
 Fischeiche 344.
 Flächbrunnen 277.
 Flaschenform, Fassungskörper 464.
 Flaschen, Vorbereitung 9.
 Fleischextrakt-Pepton-Kochsalzlösung 220.
 Fleischrest, Seston 269.
 Fließgeschwindigkeit 3.
 — Grundwasser 432.
 Fließquerschnitt 7.
 Fließwasser 438.
 Flimmerepithel 534.
 Flockenfänger nach KOLKOWITZ 265.
 Flohkrebse 260.
 Flora, Veränderung 322.
 Flügelradmesser 476.
 Flugstaubmenge, Bestimmung 588.
 Fluorescein 2.
 Fluorid 308.
 — Bestimmung 92.
 — Einheitsverfahren 199.

- Fluorid, Nachweis 92.
 — Mineralquellen 442.
 Fluorose 309.
 Fluorwasserstoff, Luft Bestimmung 585.
 — — Verunreinigung 522.
 Flußgrundwasser 282.
 Fluß, Reinheitsgrad, Beurteilung 345.
 Flußsäure s. Fluorwasserstoff.
 Flußschlamm, Bildung 169.
 — normaler 169.
 Flußverunreinigung, Beurteilung 342.
 Flußwasser, Entnahme 4.
 — Ermittlung von Durchschnittswerten 7.
 Fluß, Wasserführung 3.
 Flußwasserkontrolle 4.
 — Sauerstoffbedarf 77.
 Flußwasserspiegel und Grundwasserspiegel 275.
 Flußwasser, Sulfatbestimmung 361.
 Flußwasser, Untersuchung 3.
 — — Ämter 340.
 Fluviale Grundwasserträger 428.
 Foliencolorimeter 38.
 Formalin, Kulturplattenkonservierung 228.
 Formkohlen 420.
 Fragebogen, Preuß. Landesanstalt 1.
 Freie, Abkühlungsgröße 501.
 Freibäder 346.
 Freiluftkonimeter 538, 591.
 Freiluft, Untersuchungen 555.
 Frigorimeter 501, 553.
 Fuchsinschwefelsäure 84.
 Fuchsinsulfitmilchzuckeragar 236.
 Fullererde 420.
 Füllrohr nach MERKEL 11.
 Furchen-Geisseling 258.
 Fusarium 256.
 — aquaeductuum 270.

 Gallionella ferruginea 248.
 Gammarus 260.
 Gärungsgefäße 242.
 Gase, Bakterien 209.
 — gelöste, Bestimmung 11.
 — indifferente 487.
 — Mineralquellen 440.
 Gasbildung, Nachweis 238.
 Gascolorimeter 179.
 Gasembolie 491.
 Gasgeiser 449.
 Gasreduktur 556.
 Gaswerke 157.
 Gefahrklima 488.
 Gefrierpunktserniedrigung 200.
 Geiser 438, 449.

 Gelatine 202.
 — -kulturplatten, Behandlung 207.
 — -lösung, Klärung 221.
 — Nährboden 597.
 — -plattenkultur 324.
 — Schmelzpunktsbestimmung 222.
 — -verflüssigung 213.
 Gelöste Stoffe 336.
 Gelpermutit 374.
 Gemüse, Äthylenoxyd 527.
 — Arsengehalt 542.
 — schwefelhaltige Stoffe 525.
 Geologie 274.
 Gerberei 143.
 — Abwässer 338.
 Geruch 2, 296.
 — Bestimmung 14.
 — Prüfung 20.
 Gesamtsäure 44.
 Gesamthärte 126.
 — Bestimmung 127.
 — — durch Bestimmung des Ca und Mg 130.
 — — nach WARTHA-PFEIFFER 130.
 — — Kaliumpalmitatmethode 128.
 — — Seifenmethode 128.
 Gesamtkohlensäure, Bestimmung 48.
 Gesamtphenolgehalt, Bestimmung 159.
 Gesamtphosphor, Bestimmung 107.
 Gesamtrückstand, Bestimmung 29.
 Gesamtschwefel, Bestimmung 93.
 Gesamtstickstoff, Bestimmung 58.
 — in Schwebestoffen 60.
 — organisch gebundener 60.
 — Zusammensetzung 58.
 Geschmack 296.
 — Prüfung 14, 22.
 Geschwindigkeit des Wassers 2.
 Gesteine, durchlässige 214.
 — undurchlässige 214.
 Gesteinstaub 534.
 Gesundheitsämter 295.
 — Dienstordnung 271.
 Gewässer, Stoffhaushalt 171.
 Gewerbehygiene 489.
 Gewerbliche Abwässer 337.
 — — Probenentnahme 5.
 GH. 124, 127.
 Gift, Algen 257.
 Giftigkeitsquotient, Kohlenoxyd 507.
 Gips 214, 309.
 Glas 464, 534.
 — -elektrode 39.
 — Löslichkeit 9.
 — -sinterfilter 592.

 Glockenform, Fassungskörper 464.
 Glühverlust 297.
 — Bestimmung 26.
 Glycerin, Kaliumpermanganatverbrauch 304.
 Gonyaulax 257.
 Gordius aquaticus 261.
 GQ 2.
 Gradient, barometrischer 551.
 Grammäquivalente, Angabe der Untersuchungsergebnisse 166.
 GRAMSche Färbung 205.
 Granit 214.
 Grenzzahlen, hygienische Beurteilung 240.
 GRIESSche Reaktion 153.
 — — Harn-Nachweis 320.
 Grobdisperse Stoffe 34.
 Grobfiltration 265.
 Grubenprüfung 279.
 Grundschlamm 170.
 — -proben, Entnahme 12.
 Grundstücksbewässerungsanlagen, Vorschriften, technische 278.
 Grundwasser 294, 425.
 — Bact. coli 329.
 — Begriff 284.
 — Begriffsbestimmungen 215.
 — Beurteilung 274.
 — Bewegung 432.
 — Erscheinungsformen 428.
 — -geschwindigkeit, Messung 275.
 — gespanntes 430.
 — -horizont 429.
 — Hydrologie 427.
 — künstliches 282, 330.
 — -seen 429.
 — -spiegel 429.
 — — Messung 275.
 — -stauer 427.
 — -ströme 429.
 — — Beurteilung 275.
 — Temperatur 431.
 — -träger 427.
 — uferfiltriertes 282.
 — Wärme 286.
 Gußasphalt 464.
 Gußeisen 464.
 GW 2.
 Gymnodinium palustre 258, 270.

 Haarhygrometer 548.
 Haffkrankheit 257.
 HAHNSches Filter 598.
 Hallenbäder, bakteriologische Untersuchung 346.
 Hallimasch 256.
 Haltbarkeit, Einheitsverfahren 200.
 — relative 9.
 — — Bestimmung 98.

- Hämatoxylin, Aluminium-Bestimmung 131.
Hämatoxylinpapier 584.
Hämoglobin, CO-Bestimmung 565.
Hanffasern, Seston 269.
Hängender Tropfen 205.
Haplotaxis gordioides 261.
Harn, Bestimmung, Schwimmbckenwasser 302, 320.
Harnsäure 95.
Härte, Begriffsbestimmungen 126.
— Bestimmung, Normblatt 355.
— Beurteilung 387.
— Bezeichnung 355.
— bleibende 130.
— Einteilung 126.
— -grade, Analyse 165.
— — Umrechnung der Wasserbestandteile, Tabelle 189.
— — Umrechnungstabelle 126.
— — verschiedener Länder 126.
— Nachweis 127.
— Normblätter 355.
— Umrechnungswerte 355.
— Wasser 312.
Hausschwamm 256.
Haustrunk 541.
Hauswirtschaft, Härte des Wassers 314.
Heberleitungen, Probeentnahme 7.
Heilklima, stärkstes 488.
Heilklimatische Bedeutung, Ozon 497.
Heilquellen 454.
— Beobachtungsstationen 468.
— Definition 479.
— Schutz 479.
— — reparativer 482.
— Verbote 481.
— Verpflichtungen 481.
Heliograph 554.
Helium 487.
— Luft 490.
— Mineralquellen 443.
HELLIGE-Komparator 25.
— — Eisen-Bestimmung 136.
Helligkeit, Bestimmung 554.
Heißwasser, Verdampfung, Berechnung 353.
Hellrot, Algenwachstum 323.
Heringsgeruch 525.
HERMANNscher Filterkorb 462.
Heubacillus 205, 207.
Himmelsrichtungen, Bezeichnung 551.
Hochdruckkesselspeisung 377.
Hochklima 488.
Hochwaldluft 497.
Höhenlinien, Grundwasser 275.
Hohlraumvolumen 218.
Holzdestillation 157.
Holzkohle 421.
Holzstaub 534.
Homoeotherm 553.
Hopcalit 565, 571.
Humine 157.
Huminoxysäuren 374.
Huminsäuren 157.
Huminsäurelösung 146.
Huminstoffe 304.
— Bestimmung 156.
— Färbung 297.
— Nachweis 156.
— Schutzkolloide 157.
— Vorkommen 156.
Humoligninsäure 157.
Humus 343.
— Bestimmung 181.
Hüpfelringe 260.
HÜPPEScher Milchsäurebacillus 206.
Husten 534.
Hydraffin 420.
Hydrobiologie 321.
Hydrocarbonation, Mineralquellen 442.
Hydrochinon 158.
Hydrogenisation 163.
Hydroisohypsenplan 431.
Hydrologie 274, 424.
— Boden 424.
— Mineralquellenkunde 438.
Hydrophile Kolloide 34.
Hydroxylarsin 527.
Hygiene 20.
Hygienische Beurteilung, Grenzzahlen 240.
Hygrogroph 548.
Hygrometer 548.
Hypochlorit, Bestimmung 83.
— Einheitsverfahren 199.
— Untersuchung 419.
Identitätsnachweis, Gewässer 435.
Incubator-test 78.
Indican, Nachweis 152.
— Vorkommen 152.
Indicatororganismen 268.
Indicatoren, p_H -Bestimmung 37, 370.
Indicatorpapiere 38.
Indigolösung 69.
Indol 320, 525.
 β -Indol- α -aminopropionsäure 243.
Indolessigsäure 243.
Indollösung 65.
Indolprobe 235.
Indoltiter 243.
Indolvergleichslösungen nach CZENSNY 65.
Indol, Nachweis 153.
Industrie, Härte des Wassers 314.
Industrielle Abwässer 337.
Infektionsgefährlichkeit, Beurteilung 345.
Infektionskrankheiten 201.
Infektiöser Staub 534.
Infektion, Quellwässer 285.
Innenräume, Abkühlungsgröße 500.
Insekt, Leibesring, Seston 269.
Insektenpulver 261.
Insolationsthermometer 553.
Interferometer, Kontrolle der Analyse 165.
Interferometerwert, Einheitsverfahren 198.
Interferometrie 32.
Invertit 374.
Ionenaktivität, wahre 167.
Ionenform, Analyse 165.
Isatinschwefelsäure 581.
Isoklinal 436.
Isonitrosoacetophenon, Ferroverbindungen 136.
Jauchegruben, Beurteilung 279.
Jod 306.
— Bestimmung, Luft 583.
— Mineralquellen 442.
— -pentoxyd 565, 568.
Jodid 306.
— Bestimmung 91.
— — Einheitsverfahren 199.
Jodoform-Geschmack 320.
Jodzinkstärke 65.
JÖTTENScher Abkühlungselbstschreiber 502.
Juveniler Wasserdampf 426.
Kalium 312.
— Bestimmung 115, 117.
— — Einheitsverfahren 200.
— -carbonat, Untersuchung 398.
— -cyanid, Kupfer-Bestimmung 150.
— -ferrocyanid, Kupfer-Bestimmung 150.
— — Zink-Bestimmung 141.
— -mercurijodid 583.
— Mineralwässer 440.
— -palmitat 343.
— -permanganat, Untersuchung 422.
— — -verbrauch 304, 341.
— — — Berechnung, Tabelle 189.
— — — Bestimmung 78.
Kaliumphosphat 212.
Kaliumrhodanid, Eisen-Bestimmung 134.

- Kaliumwasserglas 466.
 Kalkaggressive Kohlensäure 53.
 Kalk-Ätznatronenthärtung 373.
 Kalk, gebrannter, Untersuchung 395.
 Kalkhärte 372.
 Kalkhydratpulver, Untersuchung 396.
 Kalk, Kesselstein, Bestimmung 381.
 Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht 297.
 Kalkmilch, Untersuchung 396.
 Kalksilicat 362.
 Kalk-Sodaenthärtung, Berechnung des Zusatzes 372.
 Kalkstaub 534.
 Kalkstein, Untersuchung 399.
 Kalkwasser, Untersuchung 396.
 Kampfstoffe 321.
 Kanäle 525.
 — Beeinflussung durch Abwasser 339.
 Kanalisation 3, 154.
 Karstlandschaft 434.
 Kastenform, Fassungskörper 464.
 Katadyn-Verfahren 151, 319.
 Katathermometer 500, 553.
 Katawert 500.
 Katazahlen 553.
 Katharobien, Beurteilung 269.
 Kationenäquivalentsumme 166.
 Kationenaustauscher 375.
 Keilsichtmesser 554.
 Keimgehalt 344.
 Keimverminderung 203.
 Keimzahl, Bäder 346.
 — Begriff 229.
 — Beurteilung 324.
 — Luft 544.
 — Schätzung mit Verdünnungsmethode 233.
 — Untersuchung 1.
 Keimzählung 13, 228.
 Kesselbrunnen 277.
 — Beurteilung 279.
 — Probeentnahme 223.
 — Prüfung 280.
 Kesseldruck und Siedepunkt 354.
 Kesselschlamm s. Kesselstein.
 Kesselspeisewasser 348.
 — Anionenaustauscher 376.
 — Aufbereitung, Berechnung der Zusätze 372.
 — — Zusatzmittel, Untersuchung 394.
 — Berechnung der rückgeführten Menge 379.
 — Beurteilung 387.
 — — Alkalität 387.
- Kesselspeisewasser, Beurteilung, Chloride 387.
 — — gelöste Stoffe, Gesamtgehalt 388.
 — — Härte 387.
 — — Kohlensäure, freie 387.
 — — Natronzahl 387.
 — — Öl 389.
 — — Phosphat 388.
 — — Sauerstoff 388.
 — — Silicat 387.
 — — Soda-Sulfatverhältnis 387.
 — — Sulfate 387.
 — — Sulfitüberschuß 388.
 — — Wasserstoffionenkonzentration 389.
 — — Zucker 389.
 — Entsalzung, Berechnung 378.
 — Ergebnisse, Darstellung 354.
 — Kationenaustauscher 374.
 — Normblätter 355.
 — Probeentnahme 352.
 — Sauerstoff 303.
 — Untersuchung 355.
 — — Abdampfdruckstand 365.
 — — Alkalitätszahl 357.
 — — Chlorid 360.
 — — Dichte 365.
 — — Härte 355.
 — — Kohlensäure, freie 360.
 — — Leitfähigkeit 364.
 — — Natronzahl 357.
 — — Öl 371.
 — — Phosphat 363.
 — — Sauerstoff 366.
 — — Silicat 361.
 — — Soda-Sulfatverhältnis 357.
 — — Spez. Gewicht 365.
 — — Sulfat 360.
 — — Sulfitüberschuß 368.
 — — Wasserstoffionenkonzentration (pH) 369.
 — — Zucker 371.
 — Zusätze, Berechnung 372.
 Kesselstein, Beurteilung 390.
 — — Stärke 390.
 — — Wärmeleitfähigkeit 390.
 — Bildung, Vermeidung 390.
 — Untersuchung 379.
 — — Ansätze, Stärkebestimmung 382.
 — — Mineralbestandteile, Abwesenheit von Phosphat 380.
 — — — Anwesenheit von Phosphat 381.
 — — Öl 379.
 — — Porosität 382.
 — — säurelösliche 380.
 — — säureunlösliche 381.
- Kesselwasser s. auch Kesselspeisewasser 348.
 Kesselwassermenge, Entsalzung, Berechnung 378.
 Kesselwasserrückführung, Sodaenthärtung 373.
 KH. 127, 130.
 K-Harz 375.
 Kies 214.
 Kiesboden, Filter 281.
 Kiesfilter 461.
 Kieselalgen 257.
 Kieselgurvergleichstrübe 23.
 Kieselsäure 166, 311.
 — Anionenaustauscher 377.
 — Bedeutung 362.
 — Bestimmung 113, 361.
 — — colorimetrisch 114.
 — — gewichtsanalytisch 114.
 — Beurteilung 387.
 — Kesselstein, Bestimmung 381.
 — Mineralquellen 442.
 — Nachweis 113.
 — — in Kesselstein 380.
 — Staublunge 534.
 — Vorkommen 113, 362.
 Kippthermometer nach NEGRETTI-ZAMBA 16.
 KJELDAHL-Bestimmung 59.
 Kläranlage, Planung 5.
 — Reinigungswirkung, Feststellung 16.
 Klärbecken, Probeentnahme 8.
 Kläreffekt 335.
 Klärschlamm 335.
 — Absetzgeschwindigkeit 174.
 — Beurteilung nach chemischer und physikalischer Untersuchung 331.
 — Untersuchung 168.
 — Wassergehalt 174.
 — Zusammensetzung 168, 172.
 Klärwasser, biologisch gereinigte 336.
 Klarheit, Bestimmung 13.
 Kleinkrebse 255, 260.
 Klima 546.
 — -anlagen 502.
 — Arten 488.
 — Begriff 498.
 — medizinisches 488.
 — -regulierung, Wasser 424.
 — und vertikaler Luftaustausch 488.
 — -wirkung, Luft 498.
 Kobalt, Mineralquellen 441.
 Kobaltrhodanid, Lignin 156.
 Kochsalz 402.
 Kochsalzlösung, physiologische 211.
 Kohle, aktive 420.
 — Grundlage, Basenaustauscher 374.

- Kohlendioxyd s. Kohlensäure.
 Kohlenoxyd.
 — Hämoglobin 566.
 — Luft, Bestimmung 564.
 — — — Hämoglobin 565.
 — — — Kupferchlorür 567.
 — — — Palladiumchlorür 564.
 — — — photometrisch 567.
 — — — quantitativ 567.
 — — — Silberlösung, ammoniakalische 565.
 — — — spektroskopisch 565.
 — Luft, Verunreinigung 506.
 — -prüfer, SIEMENS 572.
 — Schädlichkeit 507.
 Kohlensäure 487.
 — aggressive 317.
 — — Berechnung, Hilfstabellen 183.
 — und Bakterien 209.
 — Begriffsbestimmung 48.
 — Berechnung, Hilfstabellen 182.
 — — nach Carbonathärte 298.
 — Bestimmung 13.
 — — freie 51, 360.
 — — Luft 557.
 — — — gasvolumetrisch 561.
 — — — gewichtsanalytisch 558.
 — — — maßanalytisch 558.
 — — — minimetrisch 562.
 — — — Photocolorimeter 563.
 — — — potentiometrisch 561.
 — — — Röhrenverfahren 560.
 — freie, Beurteilung 387.
 — — Härteäquivalent 372.
 — gebundene, Bestimmung 49.
 — Grundwasser 295.
 — kalkaggressive 53.
 — -Kalk-Gleichgewicht 298.
 — Leitfähigkeit 364.
 — Lösungen, p_H 370.
 — Luft 492.
 — — Verunreinigung 503.
 — Mineralquellen 442.
 — und p_H -Wert 297.
 — rostschutzverhindernde 55.
 — -sprudel, intermittierender 449.
 — -vergiftung, Kesselbrunnen 280.
 — verlustfreie Entnahme 5.
 — Verträglichkeit 504.
 — Vorkommen 48.
 — zugehörige, Berechnung 53.
 Kohlenstaub 536.
 Kohlenstoffhaltige Stoffe 337.
 Kohlenstoff, organisch gebundener, Bestimmung 56.
 — — — — durch alkalische Oxydation 56.
 — — — — durch saure Oxydation 56.
 — Schlamm 170.
 Kohlenwasserstoffe, Einheitsverfahren 200.
 — Mineralquellen 442.
 Kohlepermutite 374.
 Kolloidale Verunreinigungen, Bestimmung 13.
 Kolloide, Adsorption 36.
 — Bestimmung 33, 34.
 — — Einheitsverfahren 198.
 — hydrophile 34.
 — reversible 34.
 — Schaumbildung 14.
 Komposthaufen 279.
 Kondensat, Härtebestimmung 355.
 Kondensationshygrometer 549.
 Kondensationskerne der Luft 533.
 Kondensations-Spaltstaubzähler 591.
 Kondensationsverfahren 591.
 Kondensatorstein 391.
 Konduktometrische Maßanalyse 32.
 Konservenfabrik, Abwässer 339.
 Konservierung 17.
 — Probe 15.
 Kontaktanemograph 553.
 Kontrollanalysen, Quellen 477.
 Korpuskuläre Verunreinigungen der Luft 530.
 Korrosion 71.
 — Ablagerung, Beurteilung 391.
 — — Chromverbindungen 392.
 — — Eisenverbindungen 391.
 — — Kupferverbindungen 393.
 — — Untersuchung 383.
 — — Chrom 386.
 — — Eisen 383.
 — — Kupfer 386.
 — Kanäle 339.
 — Nitrat 302.
 — Sauerstoff 303.
 — saure Wässer 297.
 — Zucker 371.
 Krankenhäuser, Abwässer 338.
 Krankheitserreger, Luft 545.
 Krankheiten, Übertragung durch Bäder 347.
 Kresol 158, 320.
 — Vorkommen 154.
 m-Kresol 343.
 Kropf 307.
 Krypton, Luft 487, 490.
 Kühler für Wasserproben 353.
 Kühlgut, Haltbarkeit 496.
 Kühlwasser, Sulfatbestimmung 361.
 Kulturgefäße, Bakterien 210.
 Kulturplatten, Anlage, Aufbewahrung und Konservierung 225.
 Kulturverfahren, Bakterien 205.
 Kunstharz, Basenaustauscher 375.
 Künstliches Atmungsklima 488.
 Kupfer 318.
 — Bestimmung colorimetrisch 149.
 — — Einheitsverfahren 200.
 — — gewichtsanalytisch 150.
 — — mit Pyridin und Rhodan, Vergleichslösungen 188.
 — -chlorür, CO-Bestimmung 567.
 — feuerverzinntes 465.
 — -lösungsvermögen, Prüfung 150.
 — Nachweis 149.
 — -Nickel-Baustähle 386.
 — oligodynamisch 211.
 — -rohre 319.
 — -siebe 264.
 — Staub, Bestimmung 594.
 — -sulfat, Untersuchung 409.
 — Verbindungen, Korrosionsablagerung, Beurteilung 393.
 — Vorkommen 149.
 — Warmwasser 303.
 Laboratorium, fliegendes 12.
 Lackmus 43.
 Lampropedia hyalina 270.
 Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene 489.
 Laugen, Untersuchung 394.
 Lavaquellen 437.
 Lebensmittel, Äthylenoxyd 527.
 — -betriebe, Klimaanlage 502.
 — Blausäure 528.
 — -chemiker, bakteriologische Tätigkeit 323.
 — und Luft 488.
 Lebewesen des Wassers 248.
 Lederfabrik 143.
 — Abwässer 338.
 Leitfähigkeit, Bestimmung 31, 364.
 — Kontrolle der Analyse 165.
 — Kurve, Knick 43.

- Leitfähigkeit, Luft, Messung 554.
 — spezifische 313.
 — Titration 32.
 Leitorganismen 268.
 LeitungsfILTER 266.
 Leitungswasser, Beurteilung durch Ortsbesichtigung 290.
 Leptomitus lacteus 270.
 Leptothrix crassa 248.
 — discophora 248.
 — echinata 252.
 — lopholea 250.
 — ochracea 254.
 Letten 465.
 Licht, Bakterien 208.
 — -brechung 32.
 — — Einheitsverfahren 198.
 — -probe 506.
 — Sauerstoff 303.
 Lignin, Nachweis 156.
 — — durch Absorptions-spektralanalyse 156.
 — — mit Kobaltrhodanid 156.
 — — mit Phloroglucin 156.
 Ligninsulfonsäure 156.
 Limnologie 10.
 Lithium, Einheitsverfahren 200.
 — Mineralwässer 440.
 Litoralschlamm 170.
 Löcherpilz 256.
 Lost, Wasserwerksbetrieb 321.
 Luft 487.
 — Argon 491.
 — Bakteriengehalt 203.
 — Bestandteile, normale 490.
 — -druck 545, 551.
 — — Bakterien 209.
 — -elektrizität 554.
 — -druck, Ergiebigkeit 475.
 — — Messung 551.
 — -hefen 203.
 — Helium 490.
 — Hygiene, allgemeine 489.
 — Klimawirkung 498.
 — Kohlensäure 492.
 — Krypton 490.
 — und Lebensmittel 488.
 — -menge, Bestimmung 556.
 — Neon 490.
 — Ozon 496.
 — Sättigungsdefizit 547.
 — Sättigung des Wassers, Tabelle 188.
 — Sauerstoff 491.
 — Stickstoff 491.
 — -temperatur, Bestimmung 17.
 — Untersuchung auf Bakterien 595.
 — — — Geräte 596.
 — Untersuchung, chemische 555.
 — — — Ammoniak 583.
- Luft, Untersuchung, chemische
 Arsenwasserstoff 584.
 — — — Äthylenoxyd 586.
 — — — Cyanide 585.
 — — — Fluorwasserstoff 583.
 — — — Halogene 583.
 — — — Kohlendioxyd, Bestimmung 557.
 — — — Kohlenoxyd 564.
 — — — Mercaptan 581.
 — — — Nitrose, Gase 584.
 — — — organische Stoffe 586.
 — — — Ozon 572.
 — — — Probeentnahme 556.
 — — — Reduktionsvermögen 587.
 — — — Salpetersäure 584.
 — — — Salpetrige Säure 584.
 — — — Salzsäure 582.
 — — — Schwefeldioxyd 577.
 — — — Schwefelkohlenstoff 582.
 — — — Schwefelsäure 577.
 — — — Schwefelwasserstoff 575.
 — — — Stickstoff 557.
 — — — Wasserstoffsperoxyd 574.
 — Untersuchung, physikalische 545.
 — — — Abkühlungsgröße 553.
 — — — Bewölkung 549.
 — — — Feuchtigkeit 546.
 — — — Helligkeit 554.
 — — — Niederschläge 550.
 — — — Radioaktivität 555.
 — — — Sicht 554.
 — — — Sonnenintensität 553.
 — — — Sonnenscheindauer 554.
 — — — Temperatur 546.
 — — — Wind 551.
 — Verbrauch, Mensch 490.
 — Verunreinigungen 487, 503.
 — — Ammoniak 520.
 — — Arsenverbindungen 525.
 — — Äthylenoxyd 527.
 — — belebte Bestandteile 542.
 — — Benzin 529.
 — — Benzol 529.
 — — Blausäure 527.
 — — Chlor 517.
 — — Chlorwasserstoff 517.
 — — Cyanderivate 527.
 — — feste, Bestimmung 587.
 — — Fluorwasserstoff 521.
- Luft, Verunreinigungen, gasförmige 503.
 — — Kohlenoxyd 506.
 — — korpuskuläre 530.
 — — Nicotin 529.
 — — Nitrose, Gase 520.
 — — Reizgase 512.
 — — Riechstoffe 524.
 — — Ruß 530.
 — — Salpetersäure 519.
 — — Schwefeldioxyd 514.
 — — Schwefelkohlenstoff 524.
 — — Schwefelsäure 521.
 — — Schwefelwasserstoff 522.
 — — seltene 525.
 — — Staub 530.
 — — Wasserdampf 495.
 — — Wassergehalt, höchstmöglicher 547.
 — — Wasserstoffsperoxyd 498.
 — — Xenon 490.
 — — zentrifuge 598.
 — — Zusammensetzung 487, 490.
 Lüftung, Räume 502.
 Lumbricillus subterraneus 262.
 Lungenentzündungen 534.
 Lungenheilanstalten, Abwässer 344.
 Lungenödem 513.
 LUNGE und Staub 533.
 LUNGENS minimetrische CO₂-Bestimmung 562.
 Lyphanpapier, p_H-Bestimmung 371.
- Magnesiahärte 124, 372.
 Magnesiasilicat 362.
 Magnesit 318.
 — Untersuchung 401.
 Magnesium, Bestimmung 122.
 — — colorimetrisch 123.
 — — gewichtsanalytisch 122.
 — — maßanalytisch 122.
 — -Calcium-Verhältnis 314.
 — -chlorid 306.
 — — Bestimmung 124.
 — — nach BOSSHARDT und BURAZOW 125.
 — — nach PRECHT 125.
 — — Schmeckbarkeit 125, 314.
 — — Untersuchung 403.
 Magnesiumhydrosilicate 420.
 Magnesiumhypochlorit 419.
 Magnesium, Kesselstein, Bestimmung 381.
 — Mineralquellen 441.
 — -oxyd, Untersuchung 397.
 Magnesiumsalze 314.
 Magnesiumsulfat 212.
 — — Untersuchung 406.
 Magnesium, Vorkommen 122.

- Magno 318.
 Magnocid 419.
 Magnomasse, Untersuchung 397.
 Mallomonas-Species 270.
 Mangan 295, 315.
 — -bakterien 248.
 — Bestimmung, colorimetrisch 138.
 — — maßanalytisch 140.
 — -haltige Wasser 301.
 — Nachweis 138.
 — -Permutit 422.
 — -superoxyd 571.
 — Vorkommen 137.
 Mannit 240.
 — -bouillon 244.
 — Kaliumpermanganatverbrauch 304.
 Marchantia polymorpha 259.
 Marmor, Auflösungsversuch nach HEYER 54.
 — Untersuchung 399.
 — -versuch 8.
 Maßanalyse 8.
 — konduktometrische 32.
 Mastixlösung 23.
 Mechanisch-füllender Staub 534.
 — -verletzender Staub 534.
 Meerwasser 308.
 — Salzgehalt 90.
 — Untersuchung 47.
 Mehlstaub 534.
 Melassebildner 302.
 Melosira granulata 258.
 Menschliche Ausscheidungen 320.
 Mercaptane 525.
 — Bestimmung, Luft 581.
 Merulius lacrimans 256.
 Mesosaprobien, Beurteilung 268.
 Meßflanschen 472.
 Meßpfeife 3.
 Metakieselsäure 362.
 Metallindustrie, Abwässer 337.
 Metaphenylendiamin, Öl-Nachweis 371.
 Metaphosphate, Bestimmung 415, 416.
 Metaphosphorsäure, Bestimmung 415.
 Metereologische Elemente 545.
 Methan, Mineralquellen 442.
 Methanol, Untersuchung 423.
 β -Methylindol 320.
 Methylorange 43.
 — -acidität 44.
 Methyrotprobe 234.
 — Fäkalcoli 327.
 MgH. 124.
 Mianin 418.
 Micrasterias-Species 270.
 Micrococcus 205.
 — -candicans 206.
 Mikroorganismen und Filter 214.
 — Luft 542.
 Mikroskop, Wasserbakteriologie 204.
 Mikroskopisch-biologische Untersuchung 344.
 Milch, Bakterienträger 203.
 Milchsäure 343.
 Milchsückerpeptonwasser 244.
 Millibar 495, 547.
 Millinorm 166.
 Millival 166.
 — Prozente 167.
 Mineralgehalt, Quellen 440.
 Mineralquellen s. auch Quellen.
 Mineralquellen 436.
 — absteigende, Fassung 458.
 — Aufschluß 462.
 — aufsteigende 446, 458.
 — Beobachtung 468.
 — Bewegung des Wassers 443.
 — Bohren 461.
 — Eigenschaften 460.
 — erbohrte 454.
 — Ergiebigkeit, Gefährdung 480.
 — — Änderung, Ursachen 473.
 — Ergiebigkeitsmessung 469.
 — Ergiebigkeitsvermehrung 455.
 — Fassung 457.
 — Fassungskörper 464.
 — Fassungsprojekt 460.
 — gasführende, Fassung 466.
 — — Gasverluste 480.
 — Gase, Herkunft 440.
 — Hydrologie 424.
 — Kontrollanalysen 477.
 — -kunde 438.
 — Mechanismus 438.
 — Mineralgehalt, Herkunft 440.
 — Profil, geologisches 456.
 — Querschnittsoptimum 454.
 — Schädigung 482.
 — Schurffassungen 462.
 — Schüttung, Minimum 453.
 — Schutz 479.
 — — Nassauische Verordnung von 1860 479.
 — — Preuß. Gesetz von 1908 479.
 — und süßes Bodenwasser 456.
 — Systeme 444.
 — -technik 457.
 — Temperaturmessung 476.
 — Teufen 461.
 — Thermen 439.
 — Veränderungen, chemische 464.
 — Wasser, Herkunft 438.
 — Weg des Wassers 443.
 — Zudecken 454, 456.
 — Zuflüsse, Beurteilung 463.
 Mineralsäure, Härte 130.
 — Nachweis 43.
 Mineralwasserzuflüsse, Beurteilung 463.
 Mineralogische Analyse 595.
 Mischindicator nach HÖPPNER 357.
 Mischwasser 3.
 Mischwasserleitung 3.
 Misthaufen 279.
 Mofetten 442.
 MOHR'Sches Salz 153.
 Molekulardispersoide 34.
 Molkerei, Abwässer 338.
 — Klimaanlagen 502.
 Momentmeßapparate 469.
 Monochloramine 301.
 Mononatriumphosphat, Nachweis 414.
 Montanwachs 157.
 Moose 257.
 Moosprotonemen 260.
 Moostiere 264.
 MQ 2.
 Mucor 256.
 Müllhaufen 279.
 mval 166.
 MW 2
 Nachklärbecken, Abläufe 335.
 Nadelholzfasern, Seston 269.
 Nadel-Kieselalge 258.
 Nährboden, Bakterien 597.
 — Geschichte 202.
 — Herstellung, amtliche Vorschrift 219.
 — Zusammensetzung 243.
 Nährbouillon, Herstellung 220.
 Nährgelatine 202, 219.
 Nährmedium, Reaktion und Bakterien 209, 212.
 Naphthol 158.
 α -Naphthollösung 153.
 α -Naphtholphtalein 52.
 Natrium 312.
 — -aluminat, Untersuchung 398.
 — Bestimmung 115, 119.
 — -bicarbonat, Untersuchung 400.
 — -bisulfit, Blei-Bestimmung 146.
 — -bisulfit, Untersuchung 410.
 — -chlorid, Untersuchung 402.
 — Einheitsverfahren 200.
 — -hexametaphosphat, Bestimmung 416.
 — -hydrosulfit, Untersuchung 411.
 — -hypochloritlage, Untersuchung 419.
 — Mineralwässer 440.
 — -m-Silicat 311.

- Natriumphosphate, Unterscheidung 413.
 — -silicat, Untersuchung 417.
 — -sulfat, Untersuchung 406.
 — -sulfid, Untersuchung 410.
 — -thiosulfat 211.
 Natronlauge, Enthärtung, Berechnung 372.
 — p_H 370.
 — Untersuchung 394.
 Natronsilicat 362.
 Natronwasserglas, Untersuchung 417.
 Natronzahl, Bestimmung 357.
 — Beurteilung 387.
 Natureis und Lebensmittel 347.
 Nauplius 254, 260.
 Navicula 270.
 — cryptocephala 257.
 Nb. 550.
 Nematoden 263.
 Neon 487.
 — Luft 490.
 Neopermutit 374.
 Nephrolepis 259.
 NESSLER'S Reagens 583.
 Neureclipsis 263.
 Neutrales Wasser 369.
 Neutralrot 240.
 Neutralrotagar 244.
 Nichtcarbonathärte 126, 372.
 — Bestimmung 130.
 — Umrechnung 355.
 Nickel, Bestimmung 151.
 — Mineralquellen 441.
 — Nachweis 151.
 Nicotin 529.
 Niederschläge 545.
 — Einfluß, Ergiebigkeitsänderung 473.
 — Messung 550.
 Niederschlagsgebiet 2.
 Niederschlagswasser 292.
 — Untersuchung 18.
 Niesen 534.
 Nimbus 550.
 Niphargus 260.
 — puteanus 254.
 Nitella 255.
 m-Nitranilin, Phenol-Bestimmung 162.
 p-Nitranilin 159.
 — Phenol-Bestimmung 162.
 Nitrat 302.
 — Abwasser 337.
 — Bestimmung 13, 67.
 — — colorimetrisch 68.
 — — mit Brucin 68.
 — — gasvolumetrisch 70.
 — — maßanalytisch 69.
 — — mit Indigo 69.
 — — — mit Phenolsulfosäure 68.
 — — — mit Diphenylamin 68.
 — — — nach ULSCH 69.
 Nitrat, Nachweis 67.
 — Vorkommen, Grund des 67.
 Nitrit 301.
 — Abwasser 337.
 — Bestimmung 13, 65.
 — — colorimetrisch 66.
 — — — nach ZABELLI 66.
 — — — nach RIEGLER 66.
 — — Vergleichslösungen 187.
 — Nachweis 65.
 — Vorkommen 65.
 — Zink 316.
 Nitrose Gase, Luft, Bestimmung 584.
 — — — Verunreinigung 520.
 — — Wirkung 520.
 Nitrosoindolreaktion 207.
 Nitzschia 270.
 — palea 257.
 — sigmoidea 258.
 NKH. 130.
 NNQ 2
 NNW 2.
 Nomogramm, p_H -Wert 185.
 Normalplatinöse 204.
 Normblätter, Speisewasser-aufbereitung 355.
 Normblenden 472.
 Normdüsen 472.
 NQ 2.
 NW 2.
 N.Z. 359.
 Oberflächenwasser 292.
 — Beurteilung durch Ortsbe-sichtigung 288.
 — Sandfiltration 219.
 — — Grundsätze 325.
 — Untersuchung 18.
 Obst, Arsengehalt 542.
 Ocker 441.
 Ökologie, Wasserbakterien 202.
 Okularnetzmikrometer 232.
 Öl, Bestimmung 371.
 — Beurteilung 389.
 — -haut 2.
 — Kesselstein 379.
 — Nachweis 154.
 — -trübungen 358.
 Oligochaeten 261.
 Oligodynamisch wirkende Stoffe 211.
 Oligosaprobier, Beurteilung 268.
 Ombrographen 550.
 Organische Abwässer 337.
 — Säuren, Bestimmung 45.
 — — Einheitsverfahren 199.
 — Stoffe 304.
 — — Beurteilung 388.
 — — flüchtige, Bestimmung, Luft 586.
 — Substanz, Sauerstoffver-brauch 81.
 Organismen aus Grundwasser-werken 254.
 — sammeln 264.
 Ortsbesichtigung 216, 271.
 — Ausführung 276.
 — Beurteilung von Leitungswasser 290.
 — — von Oberflächenwasser 288.
 — — von Quellwässern 284.
 — Formulare 2.
 Orzelithe 374.
 Oscillatoria Agardhii bzw. Re-deki 255.
 — limosa 270.
 Osmoskop 21.
 OSTWALDSche Farbplättchen 25.
 Oxyhämoglobin 565.
 Oxyrrhynchium rusciforme 259.
 Ozon 211, 487.
 — -anlagen, künstliche 497.
 — Bestimmung 81, 82.
 — — Luft 572.
 — Luft 496.
 — — heilklimatische Bedeu-tung 497.
 — Nachweis 81.
 — Vergiftungen 498.
 — Verwendung 81.
 Pachydrilus 262.
 Palladiumchlorür, CO-Bestim-mung 564.
 Pantoffel-Kieselalge 258.
 Pantosaprobien 321.
 Papierfabriken, Abwässer 338.
 Papierfilter und Bakterien 215.
 Paracolibacillen 235.
 Paramecium putrinum 270.
 Paraphenylendiamin, Öl-Nachweis 371.
 Paratyphus B 272.
 — — Bacillenträger 274.
 — Eis 347.
 — Quellwasser 285.
 partially confirmed (coli-) test 240.
 Pegelinstrumente, selbsttätige 5.
 Pegelmessung 469.
 Pegelstand 3.
 Pelomyxa palustris 270.
 Peraktivin 419.
 Perchlaron 419.
 Peridineae 257.
 Peridineen 257.
 Permanganatverbrauch, Be-stimmung 78.
 Permutiertes Wasser, Sulfat-bestimmung 361.
 Permutite 374.
 PETRI-Schalen, Behälter 223.

- PETTENKOFERSche Boden-
theorie 202.
Pflanzliche Organismen 248.
pH-Wert 2, 13.
— Abwässer 334.
— Berechnung, Tabelle 185.
— Bestimmung 36, 369.
— — colorimetrisch 37.
— — durch Berechnung 40.
— — elektrometrisch 38.
— Beurteilung 389.
— Gradmesser für Aggressi-
vität von Wässern 40.
— Indicatoren 370.
— — Hilfstabellen 184.
— und Kohlensäure 297.
— Kohlensäurelösungen 369.
— Kontrollösungen, Tabellen
184.
— Nährböden 209.
— Nomogramm 185.
— -Reagensstift 371.
— und Temperatur 369.
— Universalindicator, Ver-
gleichslösungen 187.
— wäßriger Lösungen 370.
P-Harz 375.
Phegopteris 259.
Phenanthrolin 121.
Phenole 320.
— Bestimmung 9, 159, 182.
— Bromierung 160.
— Einheitsverfahren 200.
— Kaliumpermanganatver-
brauch 304.
— Nachweis 158.
— Vorkommen 154, 157.
— wasserdampfflüchtige 158.
— wasserdampfnichtflüchtige
158.
Phenolphthalein 43, 139.
Phenolschwefelsäure 58.
Phenolsulfosäure 68.
Phenylendiamine, Öl-Nach-
weis 371.
Phloroglucin 158.
— Bestimmung 161.
— Lignin 156.
Phosgen 513.
Phosphat 310.
— Alkalitätsbestimmung 358.
— Bestimmung 106, 363.
— Beurteilung 388.
— -colorimeter 363.
— Enthärtung, Berechnung
372.
— — — der Zusätze 373.
— Nährböden 212.
— Untersuchung 413.
— Vorkommen 106.
Phosphor, anorganischer, Be-
stimmung 108.
— — — colorimetrisch 109.
— — — gewichtsanalytisch
110.
— — — maßanalytisch 110.
Phosphor, anorganischer, Be-
stimmung, optisch
108.
— — Nachweis 108.
— Bestimmung 107.
— — durch Veraschung 108.
— -bronze 264, 465.
— Gewässer 294.
— -haushalt, Gewässer 171.
— -säure, Kesselstein, Be-
stimmung 381.
Phosphorescenz 213.
Photocolorimeter, CO₂-Be-
stimmung 563.
Photoelektrische Bestimmung
24.
Photometer, CO-Bestimmung
567.
Photzelle 24.
Phreatobionten 261.
Phreatophile Tiere 261.
Phreatothrix 262.
Phreatoxene Tiere 261.
Phreoryctes menkeanus 261.
Piezometrisches Niveau 431.
— — Quelle 447.
Pikrate, Einheitsverfahren
200.
Pilzbildung 170.
Pilzflocken, Filtration 265.
Pilzfragmente, Schlamm 172.
Pilzwachstum 342.
Pirrotsche Röhre 472, 552.
Planaria alpina 270.
Plankton, Entnahme 13.
Planktonkammer 266.
Planktonmembranfilter 265.
Planktonnetz 264.
Planktonorganismen 257.
Planktonsieb nach KOLKWITZ
265.
Plankton, Trübung 297.
Planktoskop nach KOLKWITZ
266.
Platinelektrode 39.
Plattenkultur, Auszählung von
Bakterien 218.
Plattenmikroskop 204.
Plumatella 264.
Pneumokoniosen 534.
Pocken 545.
Podura 259.
Polycentropus 263.
Polymeter 548.
Polyp 264.
Polyphosphate 417.
Polyporus vaporarius 256.
Polysaprobier, Beurteilung
268.
Polystyrole 375.
Polythionat, Nachweis, ein-
facher 412.
Porenvolumen 214.
Porphyr 214.
Porzellan 464.
Potential 554.
Potentialgefälle 554.
— — Veränderung 43.
Pottasche, Untersuchung 398.
Poudrettefabriken 525.
Präammonisationsmethode
301.
Prebluft 491.
presumptive confirmed (coli-)
test 240.
Probe, Art 5.
— Entnahme s. auch Ent-
nahme.
— — und Aufbewahrung
222.
— — Gefäße und ihre Be-
handlung 9.
— — Luft 556.
— Häufigkeit 4.
— Konservierung 17.
— korrespondierend 2.
— Transport 17.
— Untersuchungsbericht 1.
— Vorarbeiten 2.
Prodigiosin 207.
Produktionskraft, Wasser oder
Bodenauszug 270.
Profil, geologisches 456.
Profundes Wasser 438.
Proteid-Ammoniak 301.
— Bestimmung 63.
— Einheitsverfahren 199.
Proteinstickstoff, Bestimmung
63.
Proteus vulgaris 206.
Protococcaceen 257.
Protozoen 260.
— bakterienfeindliche 213.
Prüfrohr nach KOLKWITZ und
BEGER 267.
Psittakose 545.
Psychrometer 548.
Psychrophile Bakterien 208.
Psychrotolerante Bakterien
208.
Puffer 43.
Pufferfilter 376.
Pumprunnen, Probeent-
nahme 223.
Pumpe, Aufstellung 281.
Pyrethrum 261.
Pyrehliometer 553.
Pyridin, Einheitsverfahren
200.
— Kupfer-Bestimmung 149.
Pyrogallol 158.
— Bestimmung 161.
Quarz 214, 534.
— -kies, Untersuchung 418.
— -sand, Untersuchung 418.
— Staub, Bestimmung 594.
Quecksilberchlorid, Gruppen-
reagens 412.
Quecksilber, Staub, Bestim-
mung 594.

- Quellen s. auch Mineralquellen.
 — absteigende 437.
 — — Fassung 458.
 — Änderungswert 447.
 — artesische 438.
 — aufsteigende 437.
 — — Fassung 458.
 — — Mechanismus 446.
 — Auslauf 467.
 — Bakteriengehalt 216.
 — Begriff 284.
 — Bildung 275.
 — Bodenwasser 436.
 — Definition 435.
 — Eigenschaften 460.
 — Einteilung 436.
 — Einzugsgebiet 286.
 — Ergiebigkeit 436.
 — gasführende 438, 450.
 — — Druck- und Ergiebigkeitsverhältnis 452.
 — Hydrologie 435.
 — mäandrierende 454.
 — piezometrisches Niveau 447.
 — Probeentnahme 6.
 — Schüttung 436.
 — -schutz 479.
 — — Einzugsgebiet 481.
 — — präventiver 479.
 — — rechtliche Grundlagen 479.
 — sekundäre Verunreinigung 287.
 — Spannen 466.
 — Stagnieren 447.
 — Überanstrengen 477.
 — vadosa 436.
 — Wahl 284.
 Quellader 454.
 Quellauslauf 463.
 Quellgase, Ergiebigkeitsmessung 475.
 Quellgut 435.
 Quelllinie 444.
 Quellmechanismus 436.
 Quellort 435, 481.
 Quellsinter 441.
 Quellspannung 466.
 Quellsystem 444.
 Quellwasser, Beurteilung 276.
 Quellwässer, Beurteilung durch Ortsbesichtigung 284
 Quellwasserversorgung und Typhus 284.
 Quellweg 481.
- Radioaktivität, Bestimmung 200, 555.
 Radon, Mineralquellen 443.
 Rafrachometer 553.
 RANGScher Brunnenmesser 3.
 Rattenhaar, Seston 269.
 Rauch, Begriff 531.
 Rauchgasschreiber 352.
- Rauchluftanalysator 577.
 Rauchschäden 517.
 Räume, geschlossene 503.
 — Lüftung 502.
 Räusperrn 534.
 Raumluftkontrolle 503.
 Raumluft, Untersuchungen 555.
 Reagenzien, Verzeichnis 190.
 Reaktion 2.
 — — pH-Wert 36.
 — — Prüfung 13.
 Rechenanlage 16.
 Rechenschieber für Kesselwasseranalyse 354.
 Reduktionsvermögen, Luft, Bestimmung 587.
 Refraktometrie 32.
 Regelation 424.
 Regen 545.
 Regendauer 3.
 Regenfälle 4.
 Regenhöhe 3, 550.
 Regenmesser 550.
 Regenstärke 3.
 — Definition 3.
 Regenwasser 3, 292.
 — Auffanggerät und Sammelgerät 588.
 — -leitung 3.
 Reinheitsgrad, gereinigten Wassers 335.
 — Wasser, Feststellung 326.
 Reizgase, Luft, Verunreinigung 512.
 Reizklima 488.
 Reka-Spiegel 434.
 Reliefschnitt, Staub, Untersuchung 595.
 Resorcin 158.
 — Bestimmung 161.
 Resthärte 372.
 Restmagma 442.
 Rhizomorpha 256.
 Rhodan, Kupfer-Bestimmung 149.
 — -verbindungen, Bestimmung 105.
 — Vorkommen 105.
 Rhodizonat, Tüpfelindicator 361.
 Rieselfelder, Dränwasser 344.
 RINNMANNS-Grün 140.
 Rinnsteine 279.
 Rohfaser, Begriff 155.
 — Bestimmung 155, 181.
 Rohrbrunnen 277.
 Rohwasser, Keimgehalt 345.
 Rostknollen 249.
 — -bildung 268, 303.
 Rostpickeln 249.
 Rostschutzverhindernde Kohlensäure 55.
 Rost, wasserfreier 392.
 Rotamesser 476.
 Rußskala 593.
- Sackschöpfer nach KEPFNER 10.
 Salpetersäure, Luft, Bestimmung 584.
 — — Verunreinigung 519.
 — Wirkung 519.
 Salpetrige Säure, Bestimmung, Luft 584.
 Salzabscheidung, Reihenfolge beim Eindampfen 167.
 Salze, Berechnung 168.
 Salzbergbau 337.
 Salzgeschmack 306.
 Salzsäure, Bestimmung, Luft 582.
 — Giftigkeit 518.
 — Luft, Verunreinigung 517.
 — Untersuchung 401.
 Salztabelle 168.
 Sand 214.
 — Bestimmung 180.
 Sandbeton 465.
 Sandboden, Filter 281.
 Sandfilter, Keimgehalt, Grenzwert 326.
 — Prüfung 229.
 Sandfiltration, Oberflächenwasser 219.
 — — Grundsätze 325.
 Saprobien-system 321.
 — Verwendung zur Beurteilung der Ergebnisse 268.
 Saprol, Brunnenprüfung 279.
 Saprophyten 201.
 Sarcina 205.
 — lutea 206.
 Sättigungsdefizit 546.
 — Luft 496.
 — physiologisches 496.
 Sättigungsdruck und Siedetemperatur 353.
 Sättigungsindex, Berechnung, Tabellen 186.
 — — Calciumcarbonat, Tabelle 299.
 Sauerstoff 303, 487.
 — Absorption 71.
 — Bakterien 209.
 — -bedarf, biochemischer 233, 293, 343.
 — — — Bestimmung 75.
 — — — Verdünnungsmethode 76.
 — — — Einheitsverfahren 199.
 — — — Nitratmethode 77.
 — — — nach SIERP 77.
 Sauerstoff, Bestimmung 8, 13, 71, 366.
 — — Amidol, Vergleichslösungen 187.
 — — colorimetrisch 71.
 — — — mit Amidol 71.
 — — — abgekürzte 73.
 — — — nach GAD 71.
 — — — elektrometrisch 73.

- Sauerstoff, Bestimmung,
Luft 557.
— — maßanalytisch 72.
— — — nach WINKLER-
BRUHNS 72.
— Beurteilung 388.
— -defizit, Bestimmung 74.
— -gleichgewicht 233.
— Kesselspeisewasser 303.
— Korrosion 297, 303, 383.
— Licht 303.
— Löslichkeit 367.
— Luft 491.
— Mineralquellen 443.
— Nachweis 71.
— und Salzgehalt 71.
— Sättigung des Wassers,
Tabelle 188.
— Sättigungswert 75.
— -Schwefelverbindungen,
Nachweis, Analysengang
412.
— -verbrauch 304.
— — Bestimmung 78.
— — nach KUBEL-TIEMANN
80.
— — nach SCHULZE-
TROMMSDORFF 81.
— — — Vorbehandlung 79.
— — — verlustfreie Entnahme 5.
— — -zehrung 75, 233, 293, 343.
— — Einheitsverfahren 199.
Sauganemometer 552, 553.
Saugleitungen, Probeent-
nahme 7.
Saugwirkung und Bodenfilter
281.
Säurebildung, Nachweis 238.
Säurebindungsvermögen, Be-
stimmung 13.
Säurefestigkeit, Bakterien 205
Säuren, organische, Einheits-
verfahren 199.
Säureverbrauch, Bestimmung
42.
Saure Gewässer, Korrosion
297.
— Reaktion, p_H -Wert 36.
SBV 15.
Scapania undulata 259.
Schachtbrunnen 277.
— Abdeckung 280.
— Grundwasser 433.
Schachtteufen 458.
Schädlingsbekämpfung, Blau-
säure 528.
Schalenkreuzanemometer 553.
Schaumbildung 2.
— kolloide 14.
Scheunen 279.
Schichtgesteine 425.
Schichtklima 488.
Schichtquellen 436.
— aufsteigende 438.
Schilddrüse 307.
Schimmelpilze 203.
Schimmelpilze, Nährböden
210.
Schlachthöfe, Abwässer 338.
Schlamm, Ablagerungen 169.
— Absatzgeschwindigkeit
174.
— aktivierter 170.
— Arsen 180.
— Ätherextrakt 181.
— ausgefauter, Wassergehalt
174.
— Beschaffenheit 169.
— -bewohner 258.
— Bildung 169, 170.
— Bohrer 169.
— Calorigehalt 179.
— Carbonate 177.
— Cellulose 181.
— Dungwert 177.
— -eigenes Wasser 175.
— Einteilung 170.
— Eisen 180.
— Farbe 172.
— Fäulnisfähigkeit 178.
— Fett 181.
— — -Bestimmung 155.
— Gasproduktion 179.
— Geruch 172.
— Glührückstand 175.
— Humus 181.
— Hydrosulfid 178.
— Kohlenstoff 170.
— — organischer 176.
— Konsistenz 172.
— Mangan 180.
— Mineralisationsgrad 176.
— Mineralstoffe 175.
— nitrifizierender 300.
— normaler 336.
— Phenole 182.
— Phosphor 180.
— p_H -Wert 176.
— Pilzfragmente 172.
— Probeentnahme 11, 171, 267.
— Probekonservierung 171.
— Probeversand 171.
— Reifezustand 179.
— in Salzsäure Unlösliches 180
— Sauerstoffbedarf, bioche-
mischer 177.
— Schwefelgehalt 178.
— Schwefelwasserstoff 178.
— Sinnenprüfung 172.
— Spez. Gewicht 173.
— Stecher 169.
— Stickstoff 177.
— Stoffaustausch 171.
— Trockensubstanz 174.
— Untersuchung 168, 171.
— — Angabe der Ergebnisse
172.
— — mikroskopische 173.
— Wassergehalt 174.
— Wechselwirkung, Wasser
171.
— Zersetzungsvorgänge 176.
Schleuderpsychrometer 548.
Schleuderthermometer 546.
Schleuse 3.
Schlick, Bezeichnung 170.
Schmelzpunktsbestimmung,
Gelatine 222.
Schmetterlingsschuppen 259.
Schmieröle, Verschmelzung 525.
Schmutzwasser 3.
Schmutzwasserleitung 3.
Schnee 545.
Schneeschemelze 4.
Schnelleindampfapparat 237.
Schnellfilter, Nitrifikation 302.
Schöpfbrunnen 280.
Schöpf-Röhrenapparatur nach
SIERP 10.
Schotter 214.
Schraubenbakterien 207.
Schreibregelmessung 550.
Schürfen 458.
Schurffassungen 462.
Schürflöcher, Probeentnahme
6.
Schüttelprobe nach BECK und
VON DARANYI 35.
Schuttquelle 436.
Schutzrichtungen des Kör-
pers, Staub 534.
Schutzgebiet, Brunnen 280.
Schutzkolloide 34.
Schutzrayon 479.
Schutzzonenfrage 282, 289.
Schwämme 264.
Schwebefähige Körper 530.
Schwebestoffbestimmung 335.
Schwebestoffe, Stickstoff-
gehalt, Bestimmung 60.
Schwefelarsen, Untersuchung
422.
Schwefel, Bakterien 205, 252.
— Bestimmung 93.
— — organisch gebundener
93.
Schwefeldioxyd s. Schweflige
Säure.
Schwefeleisen 269.
Schwefelhaltige Stoffe, Ab-
wasser 337.
Schwefelhaushalt, Gewässer
294.
Schwefelkohlenstoff, Bestim-
mung, Luft 582.
— Luft, Verunreinigung 524.
— Giftigkeit 524.
Schwefel-Sauerstoffverbin-
dungen, Nachweis, Analy-
sengang 412.
Schwefelsäure, Kesselstein,
Bestimmung 381.
— Luft, Bestimmung 577.
— — Verunreinigung 521.
— Regenwasser 292.
— Untersuchung 405.
Schwefeltröpfchen 253.
Schwefelverbindungen 309.

- Schwefelwasserstoff 209, 252, 269, 309.
 — Bestimmung 9, 94.
 — — Luft 575.
 — — maßanalytisch 96.
 — — mit Bleiacetat 95.
 — — mit CAROSchem Reagens 95.
 — — mit Phosphorwolframsäure 95.
 — Entwicklung 301.
 — Luft, Verunreinigung 522.
 — Mineralquellen 442.
 — Nachweis 94.
 — Wirkung auf Menschen 523.
- Schweflige Säure s. auch Sulfit.
 — — Bestimmung, Luft 577.
 — — — Barium 577.
 — — — Chromsäure 578.
 — — — Jod 578.
 — — — Standardmethoden 579.
 — — Großstadt 516.
 — — Löslichkeit 514.
 — — Luft, Verunreinigung 514.
 — — Regenwasser 292.
 — — Untersuchung 409.
 — — Wirkung auf Organismus 514.
- Schwelwasser 525.
 Schwermetalle 296.
 — Mineralquellen 441.
 — Nachweis 133.
 — Vorkommen 132.
- Schwimmbecken 322.
 — Harn-Nachweis 302, 320.
 — -wasser 301.
 — — desinfiziertes 346.
 — — Harn, Bestimmung 302, 320.
 — — Kontrolle 301.
- Sedimentation, aktive 588.
 — passive 591.
- Sedimentgesteine 434.
 Sedimentierverfahren 265.
 Seen 322.
 — Probeentnahme 7.
- Seewasser, Untersuchung 3.
 Seife, Nachweis 154.
 Seifeverbrauch durch Härte 314.
 Seifenverfahren, Härtebestimmung 355.
 Selbstreinigung 330.
 — Gewässer 294.
 — natürliche 217.
- Selbstreinigungsvorgänge 344.
 Septictanks 295.
 Seston, Bestimmung, quantitative 265.
 — Mikroskopie 269.
 — unlebte Bestandteile 269.
 Siccopathie 500.
 Sicht, Messung 554.
- Sichtscheibe 22.
 Sichttiefe 2.
 — Bestimmung 12.
 Sickerröhren 282.
 Siedepunkt und Druck 354.
 Siederohre, Kesselsteinansätze, Bestimmung 382.
 Siedesalz 402.
 Siedetemperatur und Druck, Unterdruckentgasung 368.
 — und Sättigungsdruck 353.
 Siele 3.
 SIEMENS-Kohlenoxydprüfer 572.
- Sika 465.
 Silber 319.
 — Bestimmung, colorimetrisch 152.
 — — Einheitsverfahren 200.
 — — elektrometrisch 152.
 — Nachweis 151.
 — oligodynamisch 211.
 — Verwendung 151.
 — -wirkung 319.
- Silicat s. auch Kieselsäure.
 — Beurteilung 387.
 — -steine, Untersuchung 381.
 — Untersuchung 417.
- Sinkstoffe, Bestimmung 15, 27.
 Sinnenprüfung 20.
- Sintern, Einfluß auf Ergiebigkeit 474.
- Skatol 243, 320, 525.
 — Nachweis 153.
 — Vorkommen 154.
- Soda-Ätznatronenthärtung 373.
 — -Kalkenthärtung, Berechnung der Zusätze 372.
 — Lösung, p_H 370.
 — -spaltung 359.
 — -Sulfatverhältnis, Bestimmung 357.
 — — Beurteilung 387.
 — Untersuchung 399.
- Solquellen 441.
 Solzustand 34.
 Sommerbäder 346.
 Sonnenintensität 545.
 — Messung 553.
- Sonnenlicht, Einwirkung 302.
 Sonnenscheinautograph 554.
 Sonnenscheindauer 545, 554.
 Sonnenstäubchen 533.
 Sonnenstrahlung 553.
- SOXHLETScher Extraktionsapparat 155.
 Spaltpilze, Familien und Gattungen 205.
 — häufige 206.
- Spaltenquellen, aufsteigende 438.
- Spaltungsatmung 209.
 Spannen, Quelle 466.
 Spannungsdefizit, Luft 496.
- Speisewasseraufbereitung, Normung 355.
 Spektralphotometer 42.
 S-Permutit 374.
 Spezifische Leitfähigkeit 35, 313.
 — — Bestimmung 31.
 Spez. Gewicht, Bestimmung 22, 365.
 — — — Einheitsverfahren 198.
 — — und $^{\circ}$ Bé. 366.
 — — Quellgut gasführender Quellen 454.
- Sphaerotilus 255, 270.
 — natans 205.
- Spiralfaser, Pflanzengewebe, Seston 269.
 Spirillaceen 205.
 Spirillum 205.
 — tenue 207.
 — undula 207, 270.
 — volutans 207.
- Spiritusbrennlämpchen 223.
 Spirochaeta pseudoicterogenes 205, 207, 256.
- SPLITTGERBER-Zahl 359.
 Spongilla 264.
 Sporen, Bodenbakterien 203.
 — Luft 542.
- Springenschwänze 259.
 St. 550.
 Stagnieren des Wassers 148.
 Stagnierende Wässer 4.
- Stahl 534.
 Ställe 279.
 standard gauges 588.
- Standardlösungen, Verzeichnis 190.
- Standortslehre s. Ökologie 202.
 Standwasser 438.
 Stannosalze, Nachweis 148.
 Stauesen 322.
- Stationsgasmesser 476.
 Staub, Analyse, optische 595.
 — anorganischer 533.
 — Bakterien 542.
 — Begriff 530.
 — Bestimmung 587.
 — — colorimetrisch 590, 593.
 — — gewichtsmäßig 588, 591.
 — — optisch 589, 591.
 — — Sammlung 587, 591.
 — Einteilung 534.
 — -gehalte der Luft 539.
 — — in Räumen 541.
 — — giftiger 533.
 — Herkunft 532.
 — Hygiene 533.
 — Kreislauf 532.
 — -lungen, chronische 534.
 — Menge in Luft 537.
 — -nebel 533.
 — organischer 533.
 — -problem 532.

- Staub, schlechthin 533.
 — -technische Begriffsbestimmungen 531.
 — Teilchen in Luft 537.
 — ungiftiger 533.
 — Untersuchung, artmäßige 593.
 — -verteilungsmessung 538.
 — Wirkung, pathologische 534.
 — -zahl 538.
 — — Bestimmung 592.
 — -zellen 534.
 Staurohre, Windmessung 553.
 Stauroste 472.
 Stauscheiben 552.
 St.-Cu. 550.
 Steigrohr 463.
 Steigschlot 463.
 Steinkohle, Basenaustauscher 374.
 Steinkohlendestillate, Wirkung auf Menschen 530.
 Steinkohlendestillate, Wirkung auf Menschen 530.
 Steinkohlendestillate, Wirkung auf Menschen 530.
 Steinkohlendestillate, Wirkung auf Menschen 530.
 Steinsalz 402.
 Steinzeug, glasiertes 464.
 Steinzeugröhren 310.
 Stengelrest, Seston 268.
 Stephanodiscus astraea 258.
 Sterilisation 208, 227.
 — Kupferselb 264.
 Stern-Kieselalge 258.
 Stickstoff 487.
 — -haushalt, Gewässer 294.
 — Luft 491.
 — — Bestimmung 557.
 — Mineralisierung 300.
 — Mineralquellen 443.
 — -verbindungen 300.
 Stoffe, gelöste 336.
 Stoffhaushalt, Gewässer 171.
 Stoffwechsel, Bakterien 213.
 Störungen, wassertechnische Betriebe 322.
 Stoßkasten 466, 476.
 Strahlauge 258.
 Strahlungsintensitätsmesser 554.
 Strahlenkugel 258.
 Strahlungsschreiber 553.
 Straßenstaub 533.
 Stratocumulus 550.
 Stratosphäre 487.
 Streptococcus 205.
 — faecalis 206.
 Stromgeschwindigkeit 3.
 Stromstrich 340.
 Strontium, Einheitsverfahren 200.
 Stufenphotometrie 8.
 Stufensichtmesser 554.
 Sulfanilsäure 154.
 — Phenol-Bestimmung 163.
 Sulfate 295.
 — Bestimmung 99.
 Sulfate, Bestimmung, elektrometrisch 101.
 — — gewichtsanalytisch 101.
 — — maßanalytisch 100.
 — — optisch 99.
 — — Schnellverfahren 360.
 — Beurteilung 387.
 — Mineralquellen 442.
 — Nachweis 99.
 — — einfacher 412.
 — Nährböden 212.
 — Rückstand, Bestimmung 30.
 — Untersuchung 405.
 Sulfid, s. auch Schwefelwasserstoff.
 — Bildung, Schlamm 172.
 — Einheitsverfahren 199.
 — Nachweis, einfacher 412.
 Sulfitablauge 156.
 Sulfit, Bestimmung 102.
 — — direkt 103.
 — — durch Destillation 103.
 — — durch Oxydation 104.
 — -cellulose 156.
 — — Abwässer 341.
 — Nachweis, einfacher 412.
 — — mit Kaliumjodatstärke 102.
 — — nach BÖDEKE 103.
 — — nach EGGRIWE 102.
 — Sauerstoffbestimmung 366.
 — -überschuß, Beurteilung 388.
 — — im Kesselwasser 369.
 — Untersuchung 409.
 — Vorkommen 102.
 Sulfosalicylsäure, Eisen-Bestimmung 135.
 Summenmeßapparate 469.
 Summenmesser, nasse und trockene 476.
 Suspensierte Stoffe 335.
 — — Bestimmung 26.
 Süßwasserquellen 436.
 Süßwasserschwemme 264.
 Synedra acus 258.
 Synklinatal 436.
 Synura uvella 258.
 Tabakrauch, CO-Bestimmung 567.
 Tabellaria-Species 270.
 Talsperren, Probeentnahme 7.
 Talsperrenwasser 345.
 — Trübung 296.
 Taunusrandquellen 446.
 Taupunkt 495.
 Teerfabriken 157.
 Teer, Schlamm 172.
 — Staub, Bestimmung 594.
 — — Untersuchung 593.
 Teichplankton 321.
 Temperatur 2, 16, 296.
 — Bestimmung 13, 16.
 — Höchst- und Tiefstwerte 16.
 Temperatur, hohe, Kanäle 339.
 — Korrosion 297.
 — Luft 545.
 — Meßstelle 16.
 — Messung 546.
 — — Quellen 476.
 — -optimum, Bakterien 207.
 Tension 495, 547.
 Tetralin 594.
 Tetramethylbasenpapier 572.
 Tetramethyldiaminodiphenylmethan 81, 138.
 Tetrapapier, Ozon, Nachweis 572.
 Teufen 461.
 T-Gas s. auch Äthylenoxyd.
 T-Gas 527.
 Thermalspalte 444.
 Thermen, Schädigung 483.
 — Temperaturmessung 476.
 — Wärmegehalt 439.
 Thermometer, resultierendes 501.
 Thermometerskalen 546.
 Thermophil 208.
 Thermophilititer 238.
 Thermotolerant 208.
 Thioäther 525.
 Thionema vaginatum 253.
 Thiophen 525.
 Thiosulfat, Bestimmung 105.
 — Nachweis, einfacher 412.
 — Vorkommen 105.
 Thiothrix 205, 252.
 — nivea 254.
 Thiotole 525.
 Thomasschlackenmehlstaub 534.
 Thymol 158.
 Thymollösung 153.
 Thyroxin 307.
 Tiefbrunnen 277.
 Tiefenschlamm 170.
 Tierische Ausscheidungen 320.
 — Organismen 260.
 Tierkohle 421.
 „Tinol“-Lampe 224.
 Titanlösung, Wasserstoff-superoxydbestimmung 82.
 Titansäure, Einheitsverfahren 200.
 Titrationsstufe 43.
 Todesklima 488.
 o-Tolidin 83.
 Toluolsulfodichloramin 419.
 Toluol, Wirkung auf Menschen 530.
 Ton 465.
 — Bestimmung 180.
 Tonerde, Kesselstein, Bestimmung 381.
 Tonschiefer 214.
 Torf 343.
 Torfbestandteile 157.
 Transportkasten 225.

- Traubenzuckerpeptonwasser 244.
 Trichodrilus pragensis 262.
 Trichterbäumchen 258.
 Trichterform, Fassungskörper 464.
 Tricosal 465.
 Trimethylamin 525.
 Trinatriumphosphat, Alkalitätsbestimmung 358.
 — Lösung, p_H 370.
 — Nachweis 414.
 Trinkwasser, appetitlich 288.
 — Aufbereitung, Zusatzmittel, Untersuchung 394.
 — Beurteilung 271.
 — — durch bakteriologische Untersuchung 323.
 — — durch bakteriologische Untersuchung, Keimzahlen 324.
 — — durch biologische Untersuchung 321.
 — — nach chemischer und physikalischer Untersuchung 291.
 — Biologie 247.
 — -fluorose 309.
 — -hygiene, Grundzüge 329.
 — — Reichsleitsätze 304.
 — Probeentnahme, Menge 8.
 — Proteid-Ammoniak, Höchstgrenze 301.
 — Sulfatbestimmung 361.
 — Untersuchung 1, 2, 19.
 — — bakteriologische 201.
 — — biologische Methoden 264.
 — — Entnahme 4.
 Trinkwasserversorgung, Anlagen, Gesundheitsamt 272.
 — bakteriologische Untersuchung 345.
 — Leitsätze 278.
 — hygienische Leitsätze 288.
 Tröbsscher Gasreduktor 556.
 Trockenfilter 597.
 Trommelzähler 470.
 Tropfen, hängender 205.
 Tropfkörper, Flora und Fauna 173.
 Troposphäre 487.
 Trübe Wasser, Alkalitätsbestimmung 358.
 Trübungen 287, 296.
 — Bestimmung 22.
 — Grad, Bestimmung 34.
 Trübungslösungen 23.
 Trübungswerte, relative 23.
 Trypsinbouillon 243, 245.
 Tryptophan 65, 243, 320.
 Tuffe, vulkanische 428.
 Tümpel 279.
 Tüpfelbesteck nach TÖDT 38.
 Turbinenstein 391.
 Turbinen, Verkieselung 362, 438.
 TYNDALL-Effekt 530.
 — — Trübungsmessung 287.
 Typhus 288.
 — Bacillenträger 274.
 — -bacillus 202, 204, 209.
 — und Quellwasser 216, 285.
 — — Versorgung 284.
 — Wasser, Epidemien 272.
 Tyrosin 65, 95, 320.
 Überanstrengen, Quelle 477.
 Übergangsklima 488.
 Überkalkung 299.
 Überlauf, freier 467.
 Überlaufquellen 437, 438.
 Uferfiltriertes Grundwasser 282.
 Uferschlamm 170.
 Ufervegetation 342.
 Ultrafilter nach ZSIGMONDY 35.
 Ultramikroskop 35.
 Ultrarot, Algenwachstum 323.
 Umkehrmikroskop 267.
 Universalindicator von MERK 37.
 — Vergleichslösungen 187.
 Unterchlorige Säure, Bestimmung 420.
 — — Einheitsverfahren 199.
 Unterdruckentgasung, Siedetemperatur und Druck 368.
 Unterirdische Wasserläufe 425, 433.
 Untersuchung, Abwasser 18.
 — Brauchwasser 19.
 — chemische, ambulante 12.
 — — Ergebnisse, Darstellung 164.
 — Niederschlagswasser 18.
 — Oberflächenwasser 18.
 — Reihenfolge 13.
 — Trinkwasser 19.
 Untersuchungsanstalten 295.
 Untersuchungsbericht 1.
 Untersuchungsergebnisse, Angabe in Grammäquivalenten 166.
 Untersuchungskästen 15.
 Uranin, Probe 279.
 Uroglena volvox 258.
 UV-Strahlen 302.
 Vadoses Wasser 438.
 Vakuumentgasung, Siedetemperatur und Druck 368.
 Vakuumthermometer 553.
 Variskische Faltung 441.
 Verbrennungswärmen 343.
 Verdampfung, Salzgehalt, Berechnung 353.
 Verdünnungsmethode, Bakterien 218.
 Verdunstungskälte 548.
 Verdunstungspsychrometer 548.
 Verdunstungsverfahren, Göttinger 237.
 Verdunstung, Wasser 427.
 Verdünnungsmethode, Keimzahl-Schätzung 233.
 Vergasung, Kanäle 339.
 Verkehrsstaub 533.
 Verkrautung 341.
 — Gewässer 170, 322.
 VERNON'Sches Kugelthermometer 501.
 Verordnung, Bayrische 8, 9.
 — Preuß. Landesanstalt 8, 9.
 Verpilzung 341.
 — Gewässer 170, 267, 322.
 Verschlammung, Kanäle 339.
 — primäre 170.
 Verschmutzungszeit, Abwasser 4.
 Versickerung, Wasser 427.
 Versuchsgefäße, Behandlung 352.
 Verunreinigung, hygienische Beurteilung 239.
 Verwerferspalte 460.
 Verwitterung 425.
 Vibrio 205.
 — aquatilis 207.
 — Berolinensis 207.
 — cholera asiatica 210.
 — Differentialdiagnose 207.
 Viruskrankheiten, Übertragung durch Luft 545.
 Vogelfederstrahlen, Seston 269.
 VOGES-PROSKAUER-Reaktion 234, 327.
 Vollentsalzung 377.
 Vollmessung 469.
 Vorfluter, Beurteilung durch bakteriologische Untersuchung 344.
 — — nach chemischer und physikalischer Untersuchung 331.
 — Hygiene 340.
 — Sauerstoffbedarf 343.
 — Sauerstoffzehrung 343.
 — Selbstreinigungskraft, Berechnung 343.
 — zusammenfassende Bemerkungen 339.
 Vulkane 442.
 Vulkanischer Wasserdampf 426
 WALPOLESCHES Prinzip 38.
 Wärmeausfuhr, Mensch 499.
 Wärmebildung, Mensch 499.
 Wärmeentzug, Messung 500.
 Wärmeleitfähigkeit, Kesselstein 390.

- Wärmestauung, Zucker 371.
 Warmwasser, Sauerstoff 303.
 Wasseranalysen, graphische Darstellung 167.
 Wasserarten, unterirdische, Begriffsbestimmungen 215.
 Wasseraufbereitung, Berechnung der Zusätze 372.
 Wasserbad, zusammenschiebbares 224.
 Wasserbakterien, Ökologie 202.
 Wasserbeschaffenheit, Veränderungen 4.
 Wasserblüte 257.
 Wasserdampf 487.
 — Luft 495.
 — Mineralquellen 439.
 Wasser, drainierfähiges 175.
 Wasserenthärtungsmittel G. u. H., Normblatt 355.
 Wasserentnahmestelle, Besichtigung 271.
 Wasserergiebigkeit, Mineralquellen 469.
 Wasserfassungsanlagen, Nachbarschaft, bedenklliche 281.
 Wasserflöhe 260.
 Wasserführung 3.
 Wasserglas, Untersuchung 417.
 Wasserzucker nach KOLKWITZ 13.
 Wasserhaltung, Mineralquellen 462.
 Wasser, Kreislauf 424.
 Wasserlauf, Länge 2.
 Wasserläufe, Probeentnahme 7.
 — unterirdische 284, 425, 433.
 Wasserleitungsanlagen, Richtlinien 290.
 Wasserleitung, Probeentnahme 222.
 Wassermenge 2.
 — zu entnehmende 8.
 Wassermesser 469.
 Wasserpipette 224.
 Wasserproben, Entnahme und Aufbewahrung 222.
 — heiße, Entnahme 353.
 Wasserrelief 424.
 Wasserscheide 2.
 Wasser, schlammmeigenes 175.
 Wasserschöpfen 10.
 Wasser, Siedepunkt und Druck 354.
 Wasserspiegel, Stand, Messung 3.
 Wasserstand 2, 3.
 Wasserstein 391.
 Wasserstockwerke 274.
 Wasserstoffelektrode 38.
 Wasserstoff, Mineralquellen 443.
 Wasserstoffsperoxyd 487, 498.
 — Bestimmung 82.
 — — colorimetrisch und maßanalytisch 82.
 — — Luft 574.
 — Nachweis 82.
 Wasserstoffionenexponent 36.
 Wasserstoffionenkonzentration s. p_H -Wert 36, 369.
 Wasserstoffzahl 210.
 Wasseruntersuchung 352.
 — chemische, Untersuchungsanstalten 295.
 Wasserverbrauch, je Kopf 3.
 Wasserversorgungsanlagen 279.
 Wasserversorgung, Bleilösungsvermögen 147.
 Wasservorkommen, Nachweis 2.
 Wechselklima 488.
 WEENDER-Verfahren 155.
 Welle, fließende 7.
 Wertigkeit, Austauscher 377.
 Wetterdienst, Reichsamt 546.
 Wind 545.
 — Begriff 551.
 — -druck 552.
 — -geschwindigkeit 552.
 — Messung 551.
 — -richtung 551.
 — -stärke 551.
 — -stärketafel 552.
 Wismut, Staub, Bestimmung 594.
 Witterung, Begriff 546.
 Wofatite 375.
 Wohnhäuser 279.
 Wolken, Bezeichnung 550.
 Wolkenklima 488.
 Wolkenverteilung 488.
 Wollfaser, Seston 269.
 Wurzelbacillus 207.
 Wurzelköpfe, Beseitigung 256.
 Wurzelrest, Seston 269.
 Xenon 487.
 — Luft 490.
 Xylenol, Bestimmung 161.
 Xylol, Wirkung auf Menschen 530.
 Zählmaschinen 231.
 Zählmikroskop 231.
 Zählplatte nach WOLFFHÜGEL 230.
 Zeißsche Freiluftkonimeter 538.
 Zellstoffabriken, Abwässer 338.
 Zellwatte 318.
 Zement, sehr rasch bindend 466.
 Zementstaub 534.
 Zersetzlichkeit, Einheitsverfahren 200.
 Zersetzungsfähigkeit 342.
 Zersetzungsgrad 342.
 Ziehbrunnen 280.
 Zink 316.
 — Bestimmung, colorimetrisch 141.
 — — Einheitsverfahren 200.
 — — gewichtsanalytisch 143.
 — — maßanalytisch 142.
 — — nephelometrisch 141.
 — -haltige Rohre 301.
 — Mineralquellen 441.
 — Nachweis 140.
 — Staub, Bestimmung 594.
 — Vorkommen 140.
 — Warmwasser 303.
 Zinn 302.
 — Bestimmung 149.
 — bleifreies 465.
 — Bleimantelrohre 317.
 — Kupferrohre 319.
 — Mineralquellen 441.
 — Nachweis 148.
 — Staub, Bestimmung 594.
 — Vorkommen 148.
 Zirkonitratlösung 92.
 Zisterne 264.
 — hygienische 289.
 — Wasser 289, 292.
 Zoogloea filipendula 254, 256.
 Z-Permutit 374.
 Zucker 343.
 — Bestimmung 371.
 — Beurteilung 389.
 — -fabrik, Abwässer 338.
 — Kaliumpermanganatverbrauch 304.
 — Kohle, Entstehung 371.
 — Korrosion 371.
 Zudecken, Heilquellen 454, 456.
 Zuflüsse, Beurteilung 268.
 Zyklon B 528.
 Zymosarcina maxima 270.
 — ventriculi 270.

Ohlmüller-Spitta, Untersuchung und Beurteilung des Wassers und des Abwassers.

Ein Handbuch für die Praxis und zum Gebrauch im Laboratorium. Fünfte Auflage. Neu bearbeitet von **W. Olszewski**, Approb. Lebensmittel-Chemiker, Stadtratsrat und Vorsteher der Laboratorien der Wasserwerke Dresden, und Dr. med. **O. Spitta**, a. o. Professor an der Universität Berlin, Vorsteher des Hygien. Laboratoriums im Reichsgesundheitsamt, Geheimer Regierungsrat. Mit 201 Textabbildungen und 7 zum Teil farbigen Tafeln. XI, 566 Seiten. 1931.
RM 43.20, gebunden RM 44.64

Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle.

Von Professor Dr. **Hartwig Klut**, Abteilungsdirektor an der Preuß. Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene in Berlin-Dahlem. Siebente, vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 41 Abbildungen. IV, 201 Seiten. 1938.
RM 8.70

Handbuch der Hydrologie.

Erster Band: **Wesen, Nachweis, Untersuchung und Gewinnung unterirdischer Wasser: Quellen, Grundwasser, unterirdische Wasserläufe, Grundwasserfassungen.** Von Ziv.-Ing. **E. Prinz**, Berlin. Zweite, ergänzte Auflage. Mit 334 Textabbildungen. XIII, 422 Seiten. 1923.
Geb. RM 16.20

Zweiter Band: **Quellen (Süßwasser- und Mineralquellen). Wesen, Chemismus, Aufsuchung, Nachweis, natürlicher Mechanismus, Bau von Fassungen, Beobachtung, Hygiene, Schutz.** Von Ziv.-Ing. **E. Prinz**, Berlin und Direktor Prof. Dr.-Ing. **R. Kampe**, Prag. Mit 274 Textabbildungen. VII, 290 Seiten. 1934.
Gebunden RM 24.50

Die Quellen. Die geologischen Grundlagen der Quellenkunde für Ingenieure aller Fachrichtungen sowie für Studierende der Naturwissenschaften. Von Professor Ing. Dr. phil. **Josef Stiny**, Wien. Mit 154 Abbildungen im Text. VIII, 255 Seiten. 1933.
RM 16.—, gebunden RM 17.50

(Verlag von Julius Springer / Wien)

Kanalisation und Abwasserreinigung.

Von Oberbaurat a. D. **Wilhelm Geissler**, Dresden, o. Professor der Technischen Hochschule Dresden. („Handbibliothek für Bauingenieure“, III. Teil: Wasserbau. 6. Band.) Mit 302 Textabbildungen. VIII, 378 Seiten. 1933.
Gebunden RM 31.50

Die landwirtschaftliche Verwertung städtischer Abwässer.

Von Kreisbaumeister **Carl Stein**, Delitzsch. Mit 46 Textabbildungen und einer Tafel. IV, 114 Seiten. 1937.
RM 12.—

Das Wasser, seine Gewinnung, Verwendung und Beseitigung mit besonderer Berücksichtigung der Flußverunreinigung.

(„Chemische Technologie in Einzeldarstellungen“, Herausgegeben von Professor Dr. F. Fischer, Göttingen-Homburg.) Mit 112 Abbildungen im Text. VIII, 349 Seiten. 1914.
Gebunden RM 14.40

Speisewasser und Speisewasserpflege im neuzeitlichen Dampfkräftbetrieb.

Von **R. Stumper**. Mit 84 Textabbildungen. VIII, 171 Seiten. 1931.
RM 8.64

Erläuterungen der Kesselspeisewasseruntersuchung.

Von Studienrat Dr.-Ing. **C. Steuer**, Magdeburg. Mit 10 Abbildungen. 32 Seiten. 1927.
RM 0.90

Lehrbuch der Bäder- und Klimaheilkunde. Bearbeitet von W. Amelung-Königstein i. T., A. Bacmeister-St. Blasien, K. Büttner-Kiel, A. Evers-Bad Nenndorf, C. Friedrich-Bad Liebenwerda, R. Kampe-Bad Ems, G. Knetsch-Bonn, J. Kühnau-Wiesbaden, H. Pfeleiderer-Kiel, K. Seifert-Bad Liebenstein, H. Vogt-Breslau, B. Wagner-Bad Salzbrunn, E. Wollmann-Berlin, W. Zörken-Dörfer-Breslau. Herausgegeben von Professor Dr. H. Vogt, Direktor der Reichsanstalt für das deutsche Bäderwesen, Universität Breslau. In zwei Teilen. Mit 393 Abbildungen und 4 farbigen Bäderkarten. XVII, VIII, 1227 Seiten. 1940. RM 93.—, geb. RM 99.—

Carl Flügges Grundriß der Hygiene. Für Studierende und praktische Ärzte, Medizinal- und Verwaltungsbeamte. Elfte Auflage. Bearbeitet von E. Boecker, B. Bürger, W. Christiansen, H. Dornedden, F. Dubitscher, S. Ehrhardt, H. Engel, H. Ertel, O. Flößner, H. Göllner, E. Haagen, E. Hailer†, H. Haubold, F. Konrich, M. Kresiment, F. Lamprecht, W. Liese, W. Ludorff, E. Meier, F. Merres, R. Meyer, B. Möllers, H. Reiter, G. Rose, F. Rott, E. Schütt, O. Spitta, R. Weldert, T. Wohlfeil. Herausgegeben von Professor Dr. med. Hans Reiter, Präsident des Reichsgesundheitsamts, Honorarprofessor, und Professor Dr. med. Bernhard Möllers, Oberregierungsrat im Reichsgesundheitsamt, Außenplanmäßiger Professor an der Friedrich-Wilhelms-Universität Berlin. Mit 201 Abbildungen. XVI, 889 Seiten. 1940. RM 30.—, gebunden RM 33.—

Lehrbuch der Mikrobiologie und Immunbiologie. Von Dr. Dr. Max Gundel, Professor an der Medizinischen Akademie Düsseldorf, Direktor des Hygienischen Instituts des Ruhrgebiets zu Gelsenkirchen, und Dr. Walter Schürmann, Honorarprofessor an der Universität Münster, Ärztlicher Direktor der Reichsknappschaft zu Berlin. Zugleich zweite Auflage des Leitfadens der Mikroparasitologie und Serologie von E. Gotschlich und W. Schürmann. Mit 85 zum größten Teil farbigen Abbildungen. VIII, 456 Seiten. 1939. RM 22.50, gebunden RM 24.60

Nährböden und Farben in der Bakteriologie. Ein Grundriß der klinisch-bakteriologischen Technik. Von Martin Attz, Med. Techn. Assistent am Hygienischen Institut der Universität Königsberg i. Pr., und Dr. phil. et med. H. Otto Hettche, Dozent am Hygienischen Institut der Universität München. Mit 24 Abbildungen. IV, 187 Seiten. 1935. RM 6.60

Grundriß der theoretischen Bakteriologie. Von Dr. phil. Traugott Baumgärtel, Privatdozent für Bakteriologie an der Technischen Hochschule München. Mit 3 Abbildungen. XXXVIII, 259 Seiten. 1924. RM 8.64

Repetitorium der gesamten Hygiene, Bakteriologie und Serologie in Frage und Antwort. Von Professor Dr. W. Schürmann, Honorarprofessor an der Universität Münster. Sechste, völlig umgearbeitete Auflage. VIII, 268 Seiten. 1938. RM 6.60

Toxikologie und Hygiene des Kraftfahrwesens (Auspuffgase und Benzine). Von Professor Dr. med. E. Keeser, Direktor des Pharmakologischen Instituts der Universität Rostock, früherem Regierungsrat, Dr. phil. V. Froboese, Regierungsrat, Dr. phil. R. Turnau, Regierungsrat, im Reichsgesundheitsamt, und Professor Dr. med. E. Gross, Dr. phil. E. Kuss, Dr. phil. G. Ritter, Professor Dr. Ing. W. Wilke von der J. G. Farbenindustrie A.-G. Oppau und Ludwigshafen a. Rh. („Schriften aus dem Gesamtgebiet der Gewerbehygiene und Unfallverhütung“, Heft 29.) Mit 23 Textabbildungen und 1 Tafel. VIII, 106 Seiten. 1930. RM 9.45
