Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle von Dr. Hartwig Klut

Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle

Von

Dr. Hartwig Klut

Wissenschaftl. Mitglied der Kgl. Versuchs- und Prüfungsanstalt für Wasserversorgung und Abwässerbeseitigung zu Berlin

Zweite, verbesserte und vermehrte Auflage

Mit 30 Textfiguren



ISBN 978-3-662-39085-6 DOI 10.1007/978-3-662-40066-1 ISBN 978-3-662-40066-1 (eBook)

Softcover reprint of the hardcover 2nd edition 1911

Aus dem Vorwort zur ersten Auflage.

Dem Wunsche des Herrn Redakteur G. Arends entsprechend, habe ich für den Pharmazeutischen Kalender 1908 (Verlag von Julius Springer, Berlin) eine kleine Zusammenstellung über die Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle¹) gebracht. Hierbei wurden in erster Linie die physikalische und chemische Untersuchung von Trink- und Oberflächenwasser am Orte der Entnahme berücksichtigt und nur das Allernotwendigste, was zur Kenntnis des in Rede stehenden Gegenstandes erforderlich ist, gebracht. Von größeren, insbesondere wissenschaftlichen Darlegungen sowie einer kurzen historischen Entwicklung des Themas wurde mit Rücksicht auf den Zweck der geplanten Zusammenstellung sowie auf den Raum, der mir für meine Ausführungen zu Gebote gestellt werden konnte, Abstand genommen.

Zahlreichen mir gegenüber geäußerten Wünschen Folge leistend, bin ich seitdem an eine wesentlich erweiterte Bearbeitung des Gegenstandes herangetreten. Die vorliegende Arbeit soll bis zu einem gewissen Grade für die Untersuchung des Wassers das bieten, was seitens des Hamburger Hygienischen Institutes in so schätzenswerter Weise für das Abwassergebiet²) zusammengestellt wurde. Wie für die Untersuchung des Abwassers, so liegt auch für die Untersuchung des Wassers für Trink- und Brauchzwecke im weitesten Sinne z. Z. ein erhöhtes Interesse vor. Viele sind von Berufs wegen gehalten, im Nebenamte Wasseruntersuchungen auszuführen, und eine alles Wissenswerte ent

Klut, Die Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle. Originalarbeit im Pharm. Kalender 1908. Teil 2. Pharm. Jahrbuch. S. 1—53.
 Berlin 1908.

²) Leitfaden f. d. chem. Untersuchung von Abwasser von K. Farnsteiner, P. Buttenberg, O. Korn. München u. Berlin 1902.

haltende orientierende Schrift, welche nicht nur die Methoden beschreibt, auf deren Fehlergrenzen hinweist, die Bewertung der gewonnenen Befunde kritisch erörtert, sondern auch den Weg erkennen läßt, der zur Wahl der Methode geführt hat, ist ein dringendes Bedürfnis.

Die für die Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle erforderlichen Apparate und Geräte usw. sind zur besseren Erklärung des Textes abgebildet. Von verschiedenen Seiten wurde ich aufgefordert, die Prüfung des Wassers an der Entnahmestelle auch auf Eisen, Mangan, Härte und organische Substanzen auszudehnen; ferner auch die bakteriologische (Eijkmansche Methode des Nachweises von Fäkalverunreinigungen des Wassers) und die biologische Untersuchung des Wassers, besonders des Oberflächenwassers, ausführlicher zu behandeln. Dem Wunsche bin ich gern nachgekommen. Man hat nunmehr auf Grund der Voruntersuchungen ein ungefähres Gesamtbild von der Beschaffenheit des in Frage stehenden Wassers1). Im Verein mit einer eingehenden örtlichen Besichtigung z. B. der Brunnen usw. wird man häufig sogleich feststellen können, ob ein zu Trink- und Brauchzwecken dienendes Wasser verunreinigt ist oder nicht. Liegt eine nachteilige Beeinflussung eines Wassers vor, so wird es sich in vielen Fällen erübrigen, noch eine weitere genauere Untersuchung des betreffenden Wassers ausführen zu lassen.

Friedrichshagen-Berlin, im September 1908.

Hartwig Klut.

¹) Die für die Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle erforderlichen Apparate und Utensilien nebst Reagenzien liefert in sachgemäßer Zusammenstellung die Firma Paul Altmann, Berlin NW 6, Luisenstr. 47.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Die vorliegende zweite Auflage schließt sich im wesentlichen der ersten Auflage an. Neu bearbeitet sind die Abschnitte über Blei und elektrische Leitfähigkeit. Dem Buche ist ferner eine Geschmackstabelle beigegeben. Den von verschiedenen Seiten mir geäußerten Wünschen betreffend Ergänzungen usw. einzelner Abschnitte bin ich bei der Neuauflage nach Möglichkeit nachgekommen. Im übrigen ist entsprechend dem heutigen Stande der Wissenschaft das Buch in den verschiedenen Teilen erweitert und die Literatur bis in die jüngste Zeit berücksichtigt worden.

Friedrichshagen-Berlin, im September 1911.

Hartwig Klut.

Inhaltsverzeichnis.

Seite
Einleitung
Entnahme von Wasserproben
Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle
Reihenfolge der Untersuchungen
Temperaturbestimmung
Klarheit und Durchsichtigkeit
Prüfung auf Farbe
Nachweis der organischen Substanzen 16
Bestimmung des Geruches
Bestimmung des Geschmackes
Prüfung auf salpetrige Säure
Prüfung auf Salpetersäure
Prüfung auf Ammoniakverbindungen und Härte
Bestimmung der Reaktion des Wassers
Bakteriologische Untersuchung
Prüfung auf Eisen
Freie Kohlensäure
Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffes 79
Prüfung auf Blei
Biologische Untersuchung des Wassers 106
Prüfung auf Mangan
Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit
Schemata für die Untersuchung von Grund- und Oberflächenwasser 120
Über normale chemische Zusammensetzung von Grund- und Ober-
flächenwasser
Literatur
Register
Spellensche Schriftprobe 1.0

Einleitung.

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

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

Im folgenden finden sich die Arbeiten und Untersuchungen angegeben, die nach meinem Dafürhalten an der Wasserentnahmestelle für gewöhnlich auszuführen sind.

Über die

Entnahme von Wasserproben

gebe ich nachstehend die genaue Anweisung des Fragebogens der Königlichen Versuchs- und Prüfungsanstalt für Wasserversorgung und Abwässerbeseitigung in Berlin mit einigen kleinen Anmerkungen wieder:

"Allgemeine Vorschriften. Von jeder zu untersuchenden Probe sind mindestens 3 Liter zu senden. Zur Versendung sind vollkommen reine, mit dem zu untersuchenden Wasser wiederholt (mindestens 3 mal) vorgespülte Glasflaschen zu verwenden, möglichst solche mit Glasstopfen. In Ermangelung derartiger Flaschen sind die Flaschen mit neuen Korken zu verschließen. Im allgemeinen sind die Flaschen nicht zu versiegeln. Ist eine Versiegelung der Flasche angezeigt, so ist der Kork zu verschnüren und das Siegel nicht auf dem Korke, sondern an der Verschnürung anzubringen. Ort und Zeit der Entnahme sind auf den Flaschen anzugeben. Auf dem Begleitschein muß angegeben sein, wer den Auftrag zur Untersuchung erteilt, wie die Flasche bezeichnet ist, und wohin das Untersuchungsergebnis zu senden ist.

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

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

Bei Wasserleitungen muß das Wasser unmittelbar vor der Entnahme mindestens 20 Minuten lang ablaufen gelassen werden.

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

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

Für die Entnahme von Wasserproben sind zahlreiche Apparate konstruiert worden. Man vergleiche beispielsweise nur einmal die illustrierten Kataloge der verschiedenen Firmen. Beim Abschnitt "Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffes" sind zwei recht brauchbare Apparate von mir beschrieben.

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

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

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

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

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

Von den vielen sei nebenstehend eine Vorrichtung für Wasserprobe-Entnahme zwecks chemischer Untersuchung nach He yroth, 1) abgebildet (Fig. 1). Er besteht aus einem Drahtkorb mit Deckel

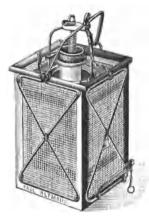


Fig. 1. Wasserentnahmeapparat nach Heyroth.

Aufnahme zur $_{
m der}$ Flaschen für Wasserproben: Innen ist er mit Gummipolster versehen, trägt einen Bleiboden und wird mit der Flasche an einem Karabinerhaken und festen Schnur hinuntergelassen, um aus beliebigen Tiefen die Wasserprobe zu entnehmen. Auf dem Deckel beein Ventil. findet sich das den Flaschenhals verschließt und durch Zug an einer zweiten Schnur von oben geöffnet werden kann, sobald sich der Flaschenhals in der gewünschten Entrahmetiefe befindet. Preis 38 M.

Für die zur Aufnahme der Wasserproben erforderlichen Gefäße verwendet die Anstalt viereckige

Flaschen mit eingeschliffenem Glasstopfen und 1,5 l Inhalt, mit Nummern auf Stopfen und Flasche. Eine Seite des Gefäßes ist matt abgeschliffen für Bleistiftnotizen (Fig. 2). Preis 3 M.

Als Sicherheits - Verschluß dient eine federnde Metall-



Fig. 2. Glasflasche für Wasserproben.

klammer zum Festhalten des Glasstöpsels (Fig. 3). Preis pro Stück 0,60 M.

Zum Transport der entnommenen Wasserproben verwendet die Anstalt den

nebenstehend abgebildeten Kasten, der völlig aus Metall hergestellt ist. Innen ist er zum sicheren Transport der Glasgefäße mit einer starken Filzauskleidung versehen. Der



Fig. 3. Sicherheitsverschluß.

aufklappbare Scharnierdeckel besitzt ein Vorlegeschloß aus Messing (Fig. 4).

¹) A. Heyroth, Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt Bd. 7, 1891, S. 384.

Von verschiedenen Seiten wurde ich aufgefordert, für die Untersuchung des Wassers am Orte der Entnahme einen einfachen und handlichen Untersuchungskasten zusammenzustellen. Diesem Wunsche bin ich nachgekommen.

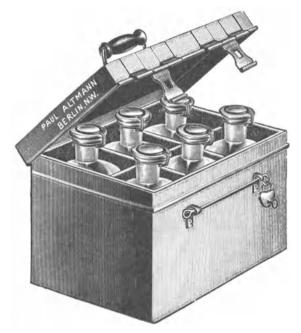


Fig. 4. Transportkasten für Wasserproben.

Der auf Seite 6 (Fig. 5) abgebildete "Wasserkasten" enthält die Apparate und Reagenzien in flüssiger Form zur physikalischen und chemischen Vorprüfung eines Wassers an Ort und Stelle. Aus den Ergebnissen dieser Untersuchung erhält man in vielen Fällen schon Anhaltspunkte über die Beschaffenheit und Brauchbarkeit eines Wassers.

Der Wasseruntersuchungskasten ist bei der Firma Paul Altmann, Berlin NW 6, Luisenstr. 47, erhältlich. Preis komplett 35 Mark.

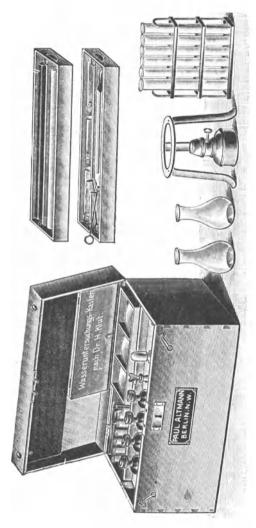


Fig. 5. Wasseruntersuchungskasten nach Klut.

Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle.

Reihenfolge der Untersuchungen.

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

Bestimmung der Temperatur,

- ,, ,, Klarheit und Durchsichtigkeit,
- ,, Farbe, Nachweis der organischen Substanzen,
- ,, des Geruches,
- , ,, Geschmackes,

Prüfung auf salpetrige Säure,

- " Salpetersäure,
- ,, ,, Ammoniak und Härte,
- " Reaktion,

Einleitung der bakteriologischen Untersuchung.

In gewissen Fällen noch:

Prüfung auf Eisen,

" freie Kohlensäure, eventl. Bestimmung derselben,

Bestimmung des gelösten Luftsauerstoffes,

Prüfung auf Blei,

Mikroskopische Prüfung, eventl. Probenahme für die biologische Untersuchung,

Prüfung auf Mangan,

Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit.

Temperaturbestimmung.

Die Temperatur eines Trinkwassers liegt am besten, wenn es ein Genußmittel sein soll, zwischen 7° und 11° Celsius¹). Reines kühles Wasser ist bekanntlich wohlschmeckend und erfrischend.

¹⁾ C. Flügge, Grundriß der Hygiene. 6. Aufl. Leipzig 1908. S. 132.

Doch wird von den meisten Menschen auch Wasser mit einer Temperatur zwischen 5° bis 7° und 12° bis 15° Celsius¹) noch nicht unangenehm empfunden. Dagegen erfrischen Wässer mit höheren Wärmegraden nicht mehr, und es ist dies ein Hindernis für ihre Verwendung²). Trinkwässer unter 5° Celsius sind für viele Personen geradezu gesundheitsschädlich³).

Zur Bestimmung der Temperatur eines Wassers verwende man ein geprüftes und in halbe Grade eingeteiltes Thermometer. Die zur Zeit der Entnahme des Wassers herrschende Lufttemperatur muß gleichfalls berücksichtigt werden.

Die Bestimmung der Temperatur bei Wässern gibt zuweilen wertvolle Aufschlüsse über ihre Herkunft. Auffällig hohe oder niedere Temperaturen sind oft ein Indikator dafür, daß das betreffende Wasser aus geringer Tiefe unter der Oberfläche stammt und somit vielleicht eine ungenügende Filtration im Boden erfahren hat. Vgl. auch den Erlaß vom 23. April 1907 betr. Leitsätze für die Beschaffung hygienisch einwandfreien Wassers. In § 6 heißt es: "Größere Temperaturschwankungen weisen beim Grund- und Quellwasser darauf hin, daß Oberflächenwasser rasch und in erheblicher Menge dem unterirdischen Wasser zufließt. Das Gleichbleiben der Temperatur aber schließt das Vorhandensein solcher Zuflüsse noch nicht mit. Sicherheit aus "

Klarheit und Durchsichtigkeit.

Trinkwasser soll klar und durchsichtig sein. Schwebestoffe dürfen nicht oder nur in äußerst geringer Menge darin enthalten sein. Selbst leicht getrübte Wässer stören schon beim Genuß. Wenngleich die suspendierten Bestandteile häufig keine gesundheitlichen Schädigungen bedingen, z. B. Sand-, Lehm-, Tonpartikelchen, Eisenhydroxyd, Karbonate usw., so machen sie doch ein solches Wasser zum mindesten unappetitlich. Vielfach werden aber Trübungen des Wassers auch durch andere Stoffe, z. B. orga-

 ^{7—11°} C nennt A. Gärtner in Leitf. d. Hyg. 5. Aufl. Berlin 1909,
 58, die angenehmste Temperatur.

²) K. B. Lehmann, Die Methoden der praktischen Hygiene. 2. Aufl. 1901. S. 236.

³⁾ M. Rubner, Lehrbuch der Hygiene. 8. Aufl. Leipzig u. Wien 1907. S. 352.

nischen Detritus, Stoff- und Holzfasern, Pilzfäden, Strohreste usw. hervorgerufen, die in der Regel dann Indikatoren der Verunreinigung des fraglichen Wassers durch äußere Einflüsse, zurückgebliebene Verschmutzungen vom Bau des Brunnens — schlechte Brunnenabdeckung, Nähe von Wohnstätten usw. — sind.

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

Die Bestimmung der Klarheit und Durchsichtigkeit eines Wassers an Ort und Stelle selbst ist meist von gewisser Bedeutung; so sind beispielsweise eisenhaltige Grundwässer frisch geschöpft fast durchweg klar, aber schon nach kurzer Zeit beobachtet man im allgemeinen eine stetig zunehmende Opaleszenz, und schließlich erfolgt Ausscheidung feiner gelbbrauner Flöckchen von Eisenoxydhydrat¹). Das in dem Wasser anfangs gelöste Eisenbikarbonat wird durch den Zutritt von Luftsauerstoff in unlösliches Ferri-Ferner kann bei Wässern mit hohem hvdroxvd verwandelt. Gehalte an Kalziumbikarbonat durch Abspaltung der halbgebundenen Kohlensäure kohlensaurer Kalk ausgeschieden und hierdurch eine Trübung des Wassers bedingt werden. Auch bei Oberflächenwässern - wie Talsperren, Seen, Flüssen - kann einwandfrei die ursprüngliche äußere Beschaffenheit oft nur an der frisch entnommenen Probe festgestellt werden, da beim Transport und bei der späteren Prüfung durch biologische Vorgänge usw. bereits Veränderungen eingetreten sein können.

Zur Bestimmung der Klarheit eines Wassers hält man am einfachsten die frisch geschöpfte Probe in einem farblosen Glasgefäße von etwa 1 bis 2 L. Inhalt gegen das Licht und beobachtet. Besser aber verwendet man ca. 30 cm hohe und 3 bis 5 cm weite

¹⁾ Es ist daher wichtig, anzugeben, ob die frisch geschöpfte Probe nach ganz kurzem Stehen einen Bodensatz zeigt, und ob dieser bedeutend oder gering, fein oder flockig, gefärbt usw. ist.

farblose Glaszylinder mit ebenem Boden, die mit dem zu prüfenden Wasser bis zum Rande gefüllt werden; hierbei läßt sich eine etwaige Trübung des Wassers leicht feststellen, besonders bei auffallendem Licht. Durch Vorhalten einiger Finger gegen das Licht kann man auch eine partielle Dunkelfeldbeleuchtung, schaffen und auf diese Weise eine feinere Untersuchung der sus-

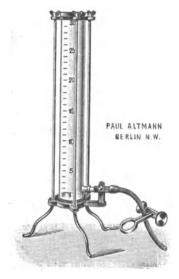


Fig. 6. Durchsichtigkeitszylinder.

pendierten Bestandteile, eventuell unter Zuhilfenahme einer Lupe, ermöglichen. Für diese Zwecke empfiehlt sich eine 10- bis 15 mal vergrößernde Lupe.

Als Grade der Klarheit wählt man zweckmäßig folgende Be zeichnungen: klar, schwach opalisierend, opalisierend, schwach trübe, trübe und stark trübe.

Enthält ein Wasser — z. B. aus einem Fluß — ziemlich viele Schwebestoffe, und soll seine Durchsichtigkeit gemessen werden, so wird am besten das unfiltrierte, gut durchgeschüttelte Wasser in einen mit ebenem Boden versehenen aus farblosem Glase hergestellten, mit Zentimetereinteilung und seitlichem, verschließbarem Boden-

abflußrohr ausgestatteten Zylinder — Durchsichtigkeitszylinder (Fig. 6) — gegossen, und der letztere über die beigegebene Snellensche Schriftprobe¹) Nr. I

1,0.

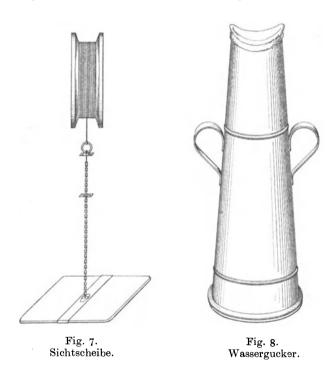
Der Jüngling, wenn Natur und Kunst ihn anziehen, glaubt mit einem lebhaften Streben bald in das innerste Heiligtum zu dringen.

5 4 1 7 8 3 0 9

gehalten. Durch Öffnen des Verschlusses des Abflußrohres läßt man schnell so lange Wasser abfließen, bis man die einzelnen

 $^{^{1})\,}$ Die betr. Schriftprobe ist bei der Firma Paul Altmann, Berlin NW 6, erhältlich.

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



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

Man versenkt eine reine weiße Scheibe (Fig. 7) von 15:21 cm Größe, am besten aus Porzellan, in das Wasser. Diejenige Tiefe, gemessen von der Wasseroberfläche an, bei der die Scheibe eben für das Auge verschwindet, ist der Maßstab für die Durchsichtigkeit. Bei starker Wellenbewegung unterbleibt diese Art der Bestimmung besser, falls man nicht für diese Untersuchung mit einem Wassergucker¹) (Fig. 8) ausgerüstet ist. Um hier einige Werte zu nennen, sei bemerkt, daß die Scheibe bei starker Trübung des Wassers bei etwa 25 bis 50 cm Tiefe verschwindet; in klaren Gewässern dagegen erst bei einigen Metern unter der Wasseroberfläche. Die Farbe des Wassers spielt hierbei im allgemeinen eine untergeordnete Rolle.

Für genauere Bestimmungen der Klarheit von Wässern ist das von J. König - Münster konstruierte Diaphanometer²) sehr zu empfehlen, dessen Einrichtung auf der Anwendung von Tauchröhren und der Vergleichung durch ein Lummer - Brodhunsches Prisma beruht. Als einheitliches Maß für den Ausdruck der trüben Beschaffenheit können die mit diesem Apparate ermittelten Werte dienen.

Prüfung auf Farbe.

Vollkommen farbloses Grundwasser findet man in der Natur nur selten, jedoch ist im allgemeinen die Färbung so gering, daß sie praktisch nicht in Betracht kommt. Oberflächenwasser ist dagegen fast stets mehr oder weniger deutlich gefärbt. Bedingt kann eine Färbung von Wasser sein durch Auslaugungsprodukte des Bodens, z. B. Huminstoffe, oder auch durch Zuführung mancher organischer Verunreinigungen. Findet eine direkte Zuführung von Farbstoffen statt, so zeigt sich für gewöhnlich ein gelblicher bis gelb-brauner Farbenton des Wassers. Hygienische Bedeutung gewinnt die Färbung eines Wassers nur dann, wenn sie durch menschliche oder tierische Abfallstoffe hervorgerufen wird³). Ein durch natürliche Beeinflussung gefärbtes Wasser, z. B. aus Moorgegenden, ist zwar an sich gesundheitlich unbedenklich, regt jedoch zum Genusse nicht gerade an⁴).

In dem gemeinsamen Erlaß der Minister der geistlichen, Unterrichts- und Medizinalangelegenheiten sowie des Innern vom 23. April 1907 betreffend die Gesichtspunkte für Beschaffung

¹⁾ Vgl. R. Kolkwitz, Biologische Probeentnahme-u. Untersuchungsinstrumente. Mitt. d. Kgl. Prüfungsanstalt Berlin 1907. Heft 9.

²) Zeitschr. f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genußmittel 1904. S. 129 u. 587.

Ygl. K. B. Lehmann, Die Methoden der praktischen Hygiene.
 Aufl. Wiesbaden 1901. S. 197 u. 236.

⁴⁾ Wettstein, Über die Farbe des Wassers. Dinglers polytechn. Journ. 1862. Bd. 162. S. 320 ff.

eines brauchbaren, hygienisch einwandfreien Wassers¹) heißt es in § 3 bei der Wahl des Wassers:

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

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

Wasser, das durch suspendierte Stoffe wie Sand-, Ton- und Lehmpartikelchen usw. gefärbt erscheint, muß vorher filtriert werden. Man beobachtet diese Erscheinung häufig bei neuen Bohrbrunnen. Das Filtrat ist dann meist farblos.

Will man diese Methode in eine quantitative umgestalten, d.h. die beobachtete Färbung eines Wassers für etwa später auszuführende Vergleichszwecke festlegen, so verfährt man nach den Angaben von Ohlmüller²), indem man eine Karamellösung von bestimmtem Gehalte als Vergleichslösung benutzt.

Bereitung der Karamellösung. 1 g chemisch reiner Rohrzucker wird in 50 ccm destillierten Wassers gelöst, hierzu 1 ccm verdünnter Schwefelsäure (1+2) getan und das Gemisch genau 10 Minuten lang im schwachen Sieden erhalten; darauf wird 1 ccm 33 proz. Natronlauge hinzugefügt und wiederum 10 Mi

 $^{^{1})\,}$ Ministerial blatt für Medizinal- und medizinische Unterrichts-Angelegenheiten Bd. 7 Nr. 11. S. 158 ff. 1907.

²⁾ W. Ohlmüller, Die Untersuchung des Wassers. 1896. 2. Aufl. S. 16.

nuten lang gelinde kochen gelassen. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit auf 1 l gebracht. Von dieser Lösung entspricht alsdann jedes Kubikzentimeter 1 mg Karamel. Die Lösung ist gut verschlossen und vor Licht geschützt aufbewahrt haltbar.

Ausführung der Bestimmung. Das eventuell filtrierte Wasser bringt man in den oben beschriebenen Zylinder bis zu einer Höhe von 40 cm. In dem zweiten gleichgroßen Zylinder wird zu dem destillierten Wasser so lange — ebenfalls in 40 cm Höhe — vorsichtig von der Karamellösung kubikzentimeterweise zugesetzt, bis beide Farbentöne gleich oder fast gleich sind. Die angewandte Menge Farblösung wird notiert. Sie gibt den Grad der Färbung des betreffenden Wassers an.

Nach neueren Beobachtungen hat sich die alte Karamel-Methode vielfach als praktisch wenig brauchbar erwiesen. Bessere Resultate erzielt man mit dem folgenden Verfahren.

In Amerika¹) bedient man sich zur Farbbestimmung der Wässer einer Vergleichslösung, die durch Mischung einer Kaliumplatinchloridlösung mit Kobaltchloridlösung hergestellt wird. Die Vergleichslösung, welche die Farbe 500 hat, wird dadurch erhalten, daß man 1,246 g Kaliumplatinchlorid = 0,5 g Pt und 1 g Kobaltchlorid krist. = 0,25 g Co in 100 ccm Salzsäure (d : 1,19) löst und mit destilliertem Wasser zu 1 l auffüllt. Durch Verdünnen dieser Lösung werden Vergleichslösungen hergestellt, deren Farbe mit 5 — 10 - 15 - 20 - 25 - 30 - 35 - 40 - 50 - 60 - 70 bezeichnet wird. Die Zahlen entsprechen Milligramm Platin pro Liter.

An Ort und Stelle der Wasserentnahme verwendet man statt der Lösungen Kobalt-Kaliumplatinchloridglasplatten, die entsprechend gefärbt sind und am Ende von Aluminiumröhren als Verschluß angebracht werden können. Mit diesem Apparat²) hat man vielfach günstige Resultate erhalten.

¹⁾ Vgl. Field Assay of Water by Marshal O. Leigton. Washington 1905. S. 41 ff. Ferner: Report of Committee on Standard Methods of Water Analysis to the American Public Health Association (Chicago 1905). Ferner: Gärtner, Journal f. Gasbeleuchtung u. Wasserversorgung. Bd. 49. 464 ff. 1906; W. Ohlmüller und O. Spitta, Die Untersuchung und Beurteilung des Wassers und des Abwassers. 3. Aufl. Berlin 1910. S. 14.

²⁾ Näher beschrieben und mit Abbildungen versehen ist der Apparat bei Ohlmüller und Spitta, l. c. S. 16. Der Apparat kann von der Firma Paul Altmann, Berlin, bezogen werden. Preis kompl. cz. 200 M.

Für die Bestimmung der Farbe von Oberflächenwässern versenkt man gleichfalls, wie bei der Bestimmung der Klarheit angegeben, eine weiße Scheibe. Dabei wird es im allgemeinen genügen, wenn diese einige dm bis einige m tief unter die Wasseroberfläche versenkt wird. Die hierbei eintretende oft bedeutende Farbenveränderung der weißen Scheibe gibt eine für die Praxis ausreichende Bestimmung der Farbe des Wassers. Eine genaue Präzisierung des Farbentons ist nur erreichbar durch Vergleichung mit bestimmt getönten Flüssigkeiten oder Glasscheiben¹).

Mit Hilfe des von J. König-Münster neuerdings konstruierten Diaphanometers läßt sich auch die Farbe der Wässer leicht und genau feststellen. Der Apparat kann als Kolorimeter für Farbstofflösungen verschiedenster Art benutzt werden²).

Die Eigenfarbe des nicht getrübten Wassers im durchfallenden Lichte ist blau, blaugrün, grün, gelb oder braun je nach dem Gehalte an färbenden organischen Substanzen. Durch die Vegetationsfarbe infolge Anwesenheit zahlreicher gefärbter Organismen kann die Eigenfarbe verdeckt werden, z. B. in "Blutseen" durch Euglena sanguinea. Farbige Abbildungen, die die vorstehenden Darlegungen wiedergeben, finden sich bei R. Kolkwitz³). In dieser Arbeit ist auch darauf hingewiesen, daß der Kaliumpermanganat-Verbrauch in blauen Seen etwa 1–3 mg pro 1 l beträgt; in grünen Seen weniger als 14 mg; in gelben Seen gegen 30 mg und in braunen Seen meist über 50 mg KMnO₄ pro 1 l.

Danach darf ein natürliches Oberflächenwasser, welches in einer größeren Flasche von ca. $1.5~\rm l$ einen gelblichen Farbenton zeigt, nicht viel weniger als etwa $14~\rm mg~KMnO_4$ pro $1~\rm l$ zur Oxydation verbrauchen.

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

¹⁾ F. A. Forel, Le Léman, Monographie limnologique. Tome second. p. 464 et 469. Lausanne 1895. Ferner C. B. Klunzinger, Über die physikalischen, chemischen und biologischen Ursachen der Farben unserer Gewässer. Stuttgart 1901.

²⁾ J. König, Die Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe. 3. Aufl. Berlin 1906. S. 860 ff.

 $^{^{\}circ})$ Die Farbe der Seen und Meere, Deutsche Vierteljahrsschr. f. öffentl. Gesundheitspflege 1910. Bd. 42. Heft 2.

Nachweis der organischen Substanzen.

Die Bestimmung der organischen Stoffe eines Wassers führt man fast durchweg durch Kochen einer bestimmten Wassermenge mit einer Kaliumpermanganatlösung von genau bekanntem Gehalt aus (Oxydierbarkeitsbestimmung). Verbrauch eines Wassers an Kaliumpermanganat ist ein Maßstab für die Menge der oxydierbaren Substanzen. Man drückt die Menge der organischen Stoffe in einem Wasser am besten durch Angabe der verbrauchten Milligramm Kaliumpermanganat pro 11 aus. Üblich ist auch der Sauerstoffverbrauch in Milligramm. Die Angabe als organische Substanzen, wie dies mitunter noch geschieht, ist wissenschaftlich nicht richtig, da die organischen Stoffe sehr abweichende Werte bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefern. Es werden durch gleiche Mengen verschiedener organischer Substanzen unter denselben Bedingungen ganz wechselnde Mengen von Kaliumpermanganat reduziert 1). Aus dem Ausfall der Kaliumpermanganatprobe lassen sich nur bedingt allgemeine Schlüsse auf die Menge der in einem Wasser vorhandenen organischen Substanzen ziehen. Nach Tiemann-Gärtner²) läßt die Kaliumpermanganatmethode nur einen allgemeinen Rückschluß zu, da gleiche Gewichtsmengen verschiedener organischer bzw. stickstoffhaltiger organischer Stoffe wechselnde Mengen von Kohlenstoff oder Kohlenstoff und Stickstoff enthalten. Dennoch ist diese Bestimmung bei der Wasseruntersuchung und Beurteilung von gewisser Bedeutung. Um vergleichbare Werte zu erhalten, hat man nach J. König³) folgende Vereinbarung getroffen: 40 ccm $\frac{1}{100}$ Normal-Kaliumpermanganatlösung

= 12 mg Kaliumpermanganat = 3 mg Sauerstoff = 63 mg organische Stoffe. Zu berücksichtigen ist, daß

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

²) Handbuch der Untersuchung und Beurteilung der Wässer. 4. Aufl. Braunschweig 1895. S. 4, 251 und 754.

³) Die Verunreinigung der Gewässer, deren schädliche Folgen, sowie die Reinigung von Trink- und Schmutzwasser. 2. Aufl. Berlin 1899. Bd. I. S. 54.

Kaliumpermanganat auch auf anorganische Verbindungen einwirkt. Bei Wasser kommt für gewöhnlich Eisenoxydul, salpetrige Säure und Schwefelwasserstoff in Betracht:

1 Teil FeO verbraucht zur Oxydation 0,44 Teile
$${\rm KMnO_4}$$
 1 ,, ${\rm N_2O_3}$,, ,, ,, 1,66 ,, ,, ,, 1 ,, ${\rm H_2S}$,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,,

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

Reine Trinkwässer haben für gewöhnlich einen Kaliumpermanganatverbrauch unter 12 mg KMnO, pro 11. Es gibt jedoch viele Trinkwässer, die hygienisch ganz einwandfrei sind und einen oft nicht unwesentlich höheren Kaliumpermanganatverbrauch 1) aufweisen, z. B. die der Grundwasserversorgung der Stadt Berlin. Verunreinigtes Wasser hat fast immer einen höheren Kaliumpermanganatverbrauch. Man darf aber umgekehrt nicht jedes Wasser mit viel organischen Stoffen ohne weiteres als verunreinigt ansehen, wie dies noch leider manchmal geschieht. Die meisten Wässer aus moorigem Untergrunde usw. haben einen höheren Gehalt an organischen Substanzen, der nur selten eine sanitäre Bedeutung erlangt (Humussubstanzen). Letztere stellen schwer völlig zu oxydierende Verbindungen vor. Nach E. Wollny²) enthalten die Humusstoffe dieselben Bestandteile wie die Pflanzen- und Tierreste. aus denen sie entstanden sind, aber in einem teilweise anderen Mengenverhältnis, je nach dem Grade und den äußeren Faktoren der Zersetzung. Indem der Humus fortwährend Umwandlungen unterliegt, bildet er eine Substanz, die keine bestimmte chemische Zusammensetzung hat und auch kein Gemisch von bestimmten chemischen Verbindungen darstellt, sondern aus einem Komplex veränderlicher und noch unzulänglich definierter Zersetzungsprodukte besteht. Alle Bemühungen, die darauf gerichtet waren, aus dem Humus Verbindungen von konstanter Zusammen-

Vgl. u. a. Finger, Die Wasserversorgung in den Marschen des Reg.-Bez. Stade. Klinisches Jahrbuch 1908. Bd. 19.

 $^{^2)\,}$ Die Zersetzung der organischen Stoffe und die Humusbildungen. Heidelberg 1897. S. 214 ff.

setzung zu isolieren, müssen als mehr oder weniger verfehlt angesehen werden. Die aus dem Humus isolierten Bestandteile wie Ulmin, Ulminsäure, Humin, Huminsäure¹), Quellsäure, Quellsatzsäure usw. usw. haben fast ausschließlich wissenschaftliches Interesse.

Sind Verunreinigungen des Grundwassers durch tierische und pflanzliche Stoffwechsel- oder Umsetzungsprodukte ausgeschlossen, so zeigt der Kaliumpermanganatverbrauch in der Mehrzahl der Fälle sogenannte Humusstoffe an.

Bestimmte Reaktionen auf Humusstoffe²) sind, wie auch nach vorstehendem anzunehmen ist, nicht bekannt, dürften auch wohl kaum bei der sehr heterogenen Zusammensetzung dieser Substanzen gefunden werden. Als allgemeine Merkmale können angesehen werden je nach dem Gehalt der Wässer an Huminstoffen:

Farbe: gelblich bis gelbbraun,

Geruch: schwach bis stark dumpfig-moorig,

Geschmack: eigenartig, fade,

Reaktion: vielfach schwach bis deutlich sauer gegen Lackmus.

"In gesundheitlicher Hinsicht sind Huminstoffe 3) im Wasser belanglos, stellen aber einen Schönheits- zuweilen auch

einen Geschmacksfehler dar, der durch Filtr wohl gebessert, aber nicht immer beseitigt we Tiemann-Gärtners Handbuch sind die nicht giftig; selbst Wässer, die relativ größ enthalten, wirken, auch wenn sie andauerne nicht gesundheitsschädlich. Wässer mit gr

und Fruchtsäfter

¹⁾ Über Humussäuren (Huminsäuren) vgl. H f. prakt. Geologie 1909. S. 353 u. 528; 1910. S. 389. schrift 1911. S. 72. Ferner A. Baumann und E. Gul Bayr. Moorkulturanstalt. Heft 4. 1910. S. 31.

²⁾ Klut, Nachweis von Humussubst. im Was Nr. 51. S. 777. — C. Blacher, Chem.-Ztg. 1910.

³⁾ Gemeinsamer Erlaß der Minister der g
u. Medizinalangelegenheiten u. des Innern v. zo. April 1901,
betreffend die Gesichtspunktef. Beschaffung eines brauchbaren,
hygienisch einwandfreien Wassers, zu Nr. 7, Erläuterungen. Ministerialblatt f. Medizinal- u. medizin. Unterrichts-Angelegenh. 1907. Nr. 11.
S. 169.

Huminstoffen beeinträchtigen das gute Aussehen und den Geschmack und sind daher, wenn angängig, als Genuß- und Gebrauchswasser zu vermeiden.

Für technische Betriebe, wie Bleichereien, Färbereien, Papierfabrikation usw. ist gelbes Wasser störend. Zu Kesselspeisezwecken sind Torf- und Moorwässer 1) mit viel Humussubstanzen nicht geeignet, da sie die Kessel stark angreifen.

Zur Entfärbung solcher Wässer werden häufig mit Erfolg Chemikalien, wie Aluminiumsulfat, Eisenverbindungen usw. verwendet. Vgl. die nachstehende Literatur:

- J. König, Die Verunreinigung der Gewässer, deren schädliche Folgen sowie die Reinigung von Trink- und Schmutzwasser. 2. Aufl. Berlin 1899. Bd. 1. S. 191.
- O. Kröhnke, Die Reinigung des Wassers. Stuttgart 1900. S. 49 und 77.
- H. Bitter und E. Gotschlich, Über Anwendung chemischer Fällungsmittel bei der Sandfiltration, mit besonderer Berücksichtigung der amerikanischen Schnellfilter. Zeitschr. f. Hygiene u. Infektionskrankheiten. Bd. 59. Flügge-Band. 1908.
- E. Götze, Klärung mit Aluminiumsulfat, in Th. Weyl, Die Betriebsführung von Wasserwerken. Leipzig 1909. S. 51.

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

Das von Dupas quier ²) empfohlene Reagens (wässerige Goldchlorid-Lösung) zum Nachweis von organischen Stoffen im Wasser hat sich nach unseren Beobachtungen und Erfahrungen bei Wasser im allgemeinen nicht bewährt.

¹⁾ Zeitschr. Ver. deutsch. Ing. 1896. S. 609.

²⁾ Hager, Pharm Prax. Ergänz.-Bd. 1883. S. 102.

Wässer mit einem höheren Gehalt an organischen Stoffen kann man oft schon daran leicht erkennen, daß die frisch geschöpfte Probe — etwa 1 l Wasser — schwach bis deutlich gelblich gefärbt aussieht. Sehr häufig kann man beobachten, daß Wässer mit einem Verbrauch von 14 mg KMnO₄ pro 1 l aufwärts in dem bei dem Artikel Farbe angegebenen Glaszylinder — frisch geschöpft — schwach gelblich bis gelb, je nach dem KMnO₄-Verbrauch ¹), erscheinen. Somit kann man am Orte der Entnahme aus der Intensität der Färbung vielfach ungefähr auf den Gehalt eines Wassers an organischen Stoffen schließen.

Bestimmung des Geruchs.

Zu den Anforderungen, die man an die hygienische Trinkwasseruntersuchung zu stellen hat, gehört auch die Geruchsbestimmung. Von einem zu Genußzwecken dienenden Wasser verlangt man mit Recht, daß es geruchlos oder so gut wie geruchlos ist; insbesondere ist das Fehlen jedes Fäulnisgeruches ohne weiteres Bedingung. Fremdartiger Geruch macht ein Wasser widerlich und zum Genuß ungeeignet. Bei Ziehbrunnen und alten Kesselbrunnen wird das Wasser nicht selten durch morsches Holz der Abdeckung, Wandbekleidung oder des Pumpenkolbens usw. nachteilig beeinflußt. In nicht gefaßten oder mangelhaft gefaßten Quellen, in offenen oder schlecht abgedeckten Schachtbrunnen kann durch Absterben der von außen in das Wasser gelangten und dort weiter entwickelten Flora und Fauna häufig ein dumpfiger, muffiger Geruch wahrgenommen werden. Auch durch Auslaugungsprodukte des umgebenden Erdreiches kann Wasser riechende Stoffe aufnehmen. Bei Oberflächenwässern wie Bächen, Flüssen, Seen usw. kann unangenehmer Geruch auf Verunreinigung durch menschliche Abfallstoffe, in Zersetzung befindliche Pflanzen und Tierreste, Teerprodukte, Petroleum²), Chlor, Moder usw. hinweisen. Grundwässer mit relativ viel organischen Stoffen - namentlich mit Huminsubstanzen - lassen häufig einen typischen moorigen Geruch er-

Vgl. a. R. Kolkwitz, l. c., Deutsche Vierteljahrsschr. f. öffentl. Gesundheitspflege 1910. Bd. 42. Heft 2.

 $^{^2)}$ K. B. Lehmann, Die Methoden der praktischen Hygiene. 2. Aufl. 1901. S. 257 ff.

kennen. Stark eisenhaltige Wässer verraten sich ebenfalls durch den Geruch. In Wässern aus tiefen Bodenschichten beobachtet man neben hohem Eisengehalt sehr oft auch Schwefelwasserstoff, der, wie wir später noch zeigen werden (vgl. Ammoniaknachweis). durch Umsetzung von Schwefeleisen und Kohlensäure entstehen Bei Berührung eines solchen Wassers mit Luft verschwindet er in der Regel sehr schnell, da diese Verbindung sich bei Sauerstoffzutritt leicht in elementaren Schwefel und Wasser verwandelt: $H_0S + O = S + H_0O$. Der Geruch nach diesem Gase ist für Enteisenungsanlagen im allgemeinen charakteristisch. Bei Flachbrunnen bemerkt man bisweilen einen deutlichen Geruch des Wassers nach Leuchtgas, der darauf zurückzuführen ist, daß die in der Nähe befindlichen Gasröhren nicht ganz dicht sind. Der chemische Nachweis dieser Verunreinigung ist sehr schwer zu erbringen, wie überhaupt flüchtige Stoffe im Wasser, abgesehen von der Geruchsprüfung, vielfach chemisch nicht leicht festzustellen sind.

Zur Ermittelung, ob ein Wasser riechende Bestandteile aufweist, prüfe man den Geruch zuerst an der frisch geschöpften im Winter bei Zimmertemperatur, darauf an der auf 40 bis 50° erwärmten — Probe: bei der letzteren Temperatur läßt sich das Glasgefäß gerade noch mit der Hand halten. Man verwende nicht zu geringe Mengen von dem in Frage stehenden Wasser. Tie mann-Gärtner 1) empfehlen, nicht unter 200 ccm zu nehmen. Als Gefäße eignen sich hierzu Glaskolben oder Flaschen mit weitem Halse am besten, die aber höchstens bis zur Hälfte ange füllt sein dürfen. Am deutlichsten ist ein etwaiger Geruch des Wassers in der Wärme beim Umschütteln zu bemerken. Überhaupt ist bei erhöhter Temperatur diese Prüfung des Wassers ganz erheblich schärfer als in der Kälte. Um in schwefelwasserstoffhaltigen Wässern²) gleichzeitig noch vielleicht vorhandene andere Gerüche erkennen zu können, muß man den H₂S durch Hinzufügen einiger Kriställchen Kupfersulfat zu dem betreffenden Wasser entfernen, wobei Bildung von geruchlosem Schwefel-

¹⁾ Tie mann-Gärtners Handbuch der Untersuchung und Beurteilung der Wässer. 4. Aufl. 1895. S. 45.

²⁾ Über Schwefelwasserstoff-Bildung in Wässern auf biologischem Wege vgl. am besten W. Omelianski in F. Lafars, Handbuch der technischen Mykologie. Bd. 3. S. 214—244. Jena 1904—1906.

kupfer — CuS — vor sich geht. Bei empfindlichem Geruchssinn können manche Personen noch $^{1}/_{5000}$ mg $\rm H_{2}S$ riechen, aber die Schärfe des Geruchs schwankt bei verschiedenen Personen in weiten Grenzen. Wir besitzen in dieser Prüfung ein wichtiges Hilfsmittel für die Beurteilung eines Wassers.

Bei Ermittelung des Geruches beachte man ferner, daß derselbe unter Umständen auf die in dem Wasser befindlichen Organismen ¹) zurückgeführt werden kann; so kann z. B. Asterionella zu einem fischigen Geruche Veranlassung geben. Die Geruchsprüfung gibt in solchen Fällen wertvolle Fingerzeige für die mikroskopische Untersuchung.

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

Etwa 100 ccm des betreffenden Wassers werden in einem Glaskolben erwärmt, und ein angefeuchteter Bleiazetatpapierstreifen wird über die Mündung des Kölbehens gehalten. Eine Braun- oder Schwarzfärbung des Streifens zeigt die Gegenwart von freiem Schwefelwasserstoff an ²). Noch empfindlicher gestaltet sich der Nachweis durch Hinzufügen einer alkalischen Bleisalzlösung zu dem in Frage kommenden Wasser. In diesem Falle muß aber die Ausscheidung von Kalzium- und Magnesiumverbindungen verhindert, bzw. müssen diese Substanzen aus dem Wasser vorher entfernt werden ³).

Bestimmung des Geschmackes.

Daß ein zu Genußzwecken dienendes Wasser frei von jedem unangenehmen Beigeschmack 4) sein muß, darf wohl als selbstverständlich vorausgesetzt werden. Was man im Einzelfalle unter einem nicht angenehmen Geschmacke eines Trinkwassers

¹⁾ Vgl. auch R. Kolkwitz und F. Ehrlich, Chem.-biolog. Untersuchungen der Elbe u. Saale. Mittl. d. Kgl. Prüfungsanst. f. Wasserv. usw. Heft 9. 1907. S. 22, 51 u. 107.

²⁾ Bildung von Schwefelblei PbS.

³⁾ Vgl. G. Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmethodeu. 5. Aufl. Bd. 1. Berlin 1904. S. 822, und Tiemann-Gärtner, 1. c. S. 49.

⁴) Vgl. den Erlaß v. 23. April 1907, betreffend die Gesichtspunkte für Beschaffung eines brauchbaren, hygienisch einwandfreien Wassers. Ministerialblatt f. Medizinal- u. medizinische Unterrichtsangelegenheiten Bd. 7. 1907. Nr. 11. S. 158 ff.

versteht, ist häufig schwer zu sagen; denn hier gehen die Ansichten weit auseinander. Bekanntlich wird ja die Feinheit des menschlichen Geschmacksinnes durch verschiedene Momente, wie Trockenheit der Zunge, kalte und höhere Wärmegrade usw., nicht unwesentlich beeinflußt. Man wird bei der Entscheidung der Frage, ob ein Wasser als wohlschmeckend anzusehen ist oder nicht, in erster Linie das Urteil Ortsangehöriger berücksichtigen müssen, da die Geschmacksempfindung im allgemeinen auch durch die Gewohnheit beeinträchtigt wird.

Die Geschmacksprüfung ist am besten bei einer Wassertemperatur von 10 bis 12° vorzunehmen. Soll auf die Geschmacksprüfung eines Wassers ein besonderes Gewicht gelegt werden, so erwärme man es auch noch auf 25 bis 35°. Hierdurch tritt der Geschmack wesentlich schärfer hervor. Liegt auch nur die Möglichkeit der Verseuchung eines Wassers vor, so ist natürlich von der Geschmacksprobe abzusehen.

Einen günstigen Einfluß auf den Geschmack eines Wassers übt ein größerer Gehalt an gelöster Kohlensäure aus; sie macht das Wasser erfrischend ¹).

Ein unangenehmer Geschmack des Wassers wird hervorgerufen z. B. durch Leuchtgas, Fäulnisprodukte — von Pflanzen und Tieren herrührend —, Moder usw. Von Zink konnte ich in künstlicher Lösung im Berliner Leitungswasser noch 5 mg Zn — als ZnSO₄ gelöst — durch den Geschmack wahrnehmen. Ein hoher Salzgehalt, besonders von Magnesiasalzen, bedingt einen bitteren, Chlornatrium einen salzigen Geschmack. Die sich hierüber in der Literatur²) findenden Angaben sind jedoch schwer untereinander zu vergleichen. Während Rubner schon 28 mg Magnesiumchlorid in 1 l Wasser schmeckt, genügen für Landolt noch 1600 mg dieses Salzes nicht, um es zu schmecken ³). Es ist eben das Schmecken von Salzen etwas sehr Individuelles. Bei diesbezüglichen Versuchen im Laboratorium hierüber ist die

¹⁾ Bizzozero, Wien. med. Presse 1897. Nr. 34.

²) Breit, Dissertation Würzburg 1894, und C. Th. Becker und R. O. Herzog, Zur Kenntnis des Geschmackes. Hoppe-Seylers Zeitschr. f. physiol. Chem. 1907. Bd. 52. Heft 5 u. 6.

s) F. Fischer, Das Wasser. 3. Aufl. 1902. S. 23—27. Ferner Klostermann, Hygienische Rundschau 1908. Nr. 10. S. 588.

übrige chemische Zusammensetzung des zu verwendenden Wassers ohne Zweifel von großer Bedeutung. Ich konnte beispielsweise 0,6 g Kochsalz, in 1 l destillierten Wassers gelöst, ohne weiteres als salzartig herausschmecken, während ich die gleiche Menge in Berliner Leitungswasser gelöst mit Bestimmtheit nicht feststellen konnte. Rubner¹) hat für einige Salze Grenzzahlen angegeben, über die hinaus ein Wasser salzig schmecken würde.

Nach ihm leidet der Geschmack eines Wassers stark, wenn es enthält im Liter:

K	ochs	alz										300— 400	mg
$G_{\mathbf{i}}$	ps											$500 -\!\!\!\!- 600$,,
M	agne	siu	m	su	lfa	t						500 - 1000	,,
Cł	ılorr	nag	gne	esi	um	Ļ						60— 100	,,
Mi	ischı	ıng	d	lie	ser	S	Sal	lze	٠.			300 400	,,

. Über die Schmeckbarkeit der gewöhnlichsten Wasserverunreinigungen hat Glotz bach 2) interessante Untersuchungen ausgeführt, die im nachstehenden mitgeteilt werden sollen:

Das zu den Versuchen dienende Quellwasser war sehr weich. Die Gesamthärte betrug nur 0,5 deutsche Härtegrade. Der Abdampfrückstand von 1 l dieses Wassers belief sich auf 27 mg.

Es wurden nebenstehende Ergebnisse erhalten (s. Tab. S. 25).

Sehr schwer ist nach meiner Wahrnehmung die Härte eines Wassers auf diese Weise zu schätzen. Wiederholt habe ich gefunden, daß harte, sogar sehr harte Wässer — über 70 deutsche Härtegrade — als weich angesprochen wurden und umgekehrt. K. B. Lehmann³) hat übrigens die gleichen Beobachtungen gemacht. Die Geschmacksgrenze verschiebt sich besonders bei Gegenwart verschiedener Salze nicht unerheblich. Nach

¹⁾ M. Rubner, Lehrbuch der Hygiene. 7. Aufl. 1903. S. 328. 334. 357. Ferner Rubner, Die hygienische Beurteilung der anorganischen Bestandteile des Trink- und Nutzwassers. Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Med. u.öffentl. Sanitätswesen. 3. Folge. Bd. 24 1902. Suppl.-Heft. — Und auch E. von Esmarch, Hygienisches Taschenbuch. 4. Aufl. 1908. S. 15 u. 18. Ferner Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt. Bd. 25, 1907. S. 334.

²) J. Glotzbach, Über die Schmeckbarkeit der gewöhnlichsten Wasserverunreinigungen." Inaugural-Dissert. Würzburg 1908.

³⁾ K. B. Lehmann, Die Methoden der praktischen Hygiene. 2. Aufl. 1901. S. 196, 237, 241 u. 265.

	Als Trinkwasser					
Stoffe	deutlich schmeckbar noch in l Liter	sehr schwach schmeckbar noch in l Liter	vollkommen unmerklich noch in 1 Liter			
	mg	mg	mg			
Rohrzucker	1200	600	300			
Chlornatrium	600	300	150			
Kalziumnitrat	1200	600	300			
Natriumnitrat	1200	600	300			
Natriumnitrit	1200	600	300			
Kaliumnitrat	1200	600	300			
Magnesiumsulfat	1200	600	306			
Natriumsulfat	1200	600	300			
Kalziumsulfat	205	102,5	$51,\!25$			
Schwefelsäure	3,92	1,96	0,98			
Ferrosulfat	7	3,5	1,75			
${f Eisengehalt}$	(1,4)	(0,7)	(0,35)			
Ferrichlorid	30	15	7,5			
${f Eisengehalt}$	(7,35)	(3,67)	(1,8)			
Kuprisulfat	7	3,5	1,75			
Kupfergehalt	(1,77)	(0,88)	(0,44)			
Schwefelwasserstoff	1,15	0,57	0,28			

C. Flügge¹) ist zu weiches Wasser insofern nur wenig angenehm, als es meist einen faden Geschmack besitzt.

In Amerika wird den Trinkwässern zur Desinfektion häufig Chlorkalk zugesetzt. In Herne ²) hat man kürzlich hierüber Versuche angestellt, und zwar wurde dem Wasser Chlorkalk in einer Verdünnung von 0,5 mg in 1 l zugesetzt. Diese Menge wurde von den nicht unterrichteten Verbrauchern des Wassers bereits als ein unangenehmer Beigeschmack empfunden.

Prüfung auf salpetrige Säure.

Salpetrige Säure ist fast immer ein Indikator für Verunreinigungen. An sich sind Nitrite, selbst in den Mengen, in welchen sie bei stark verunreinigten Wässern angetroffen werden, nicht gesundheitsschädlich. Sie sind lediglich als Anzeichen einer ungünstigen Beeinflussung des Wassers durch menschliche oder

¹⁾ Grundriß der Hygiene. 6. Aufl. Leipzig 1908. S. 134.

²) Das Wasser. Bd. 7. 1911. Nr. 4. S. 138.

tierische Abfallstoffe anzusehen und haben daher nur einen diagnostischen Wert.

Salpetrige Säure entsteht im Wasser im allgemeinen durch die Tätigkeit von Mikroorganismen 1), und zwar entweder durch partielle Reduktion von Nitraten oder durch Oxydation von Ammoniakverbindungen.

Allerdings wird mitunter auch in stark eisenhaltigen Grundwässern aus hygienisch und technisch einwandfrei angelegten Tiefbrunnen salpetrige Säure spurenweise gefunden 2). Vorkommen läßt sich aber nach meiner Auffassung durch unvollständige Reduktion der Nitrate auf rein anorganischem Wege erklären. (Vgl. die betreffenden Ausführungen beim Ammoniaknachweis.) Natürlich ist ein solches Wasser vom gesundheitlichen Standpunkte aus deshalb noch nicht zu beanstanden. hygienisch einwandfreien Grundwässern habe ich zuweilen Spuren von salpetriger Säure gefunden, wenn die Wasserproben gleich hinter der Enteisenungsanlage genommen wurden, während aus den Zapfstellen des Leitungsnetzes fast nie salpetrige Säure mehr nachweisbar war. Die in Frage kommenden Rohwässer waren stets etwas ammoniakhaltig. Selbst gleich nach Passieren der Enteisenungsanlage war Ammoniak im Wasser nicht mehr vorhanden. Die salpetrige Säure ist in diesen Fällen durch partielle Oxydation aus dem Ammoniak entstanden und alsdann sanitär ebenfalls bedeutungslos 3). In den übrigen Fällen wird man jedoch das Auftreten von salpetriger Säure im Wasser, wie oben erwähnt, auf biologische Vorgänge zurückführen müssen: und man wird, da die Nitrite im Wasser sich in einem sehr labilen Zustande befinden, die Prüfung auf salpetrige Säure sofort an Ort und Stelle auszuführen haben.

Zum Nachweis der salpetrigen Säure im Wasser besitzen wir nun eine ganze Reihe von teilweise äußerst scharfen Rea-

C. Günther, Einführung in das Studium der Bakteriologie.
 Aufl. 1906. S. 82 ff. u. 827 ff.

²) Vgl. auch B. Proskauer, Zeitschr. f. Hygiene. Bd. 9. S. 148; und ferner: The sanitary value of a water analysis by Leonard P. Kinnicutt, Science, N. S. Vol. XXIII. Nr. 576. pages 56—66. 1906. Ferner Dienert, Revue d'Hygiene. Avril 1903.

³⁾ Klut, Berichte d. Deutsch. Pharm. Ges. Bd. 19, 1909. S. 149.

genzien, wie z. B. 1. F. Grieß 1), α-Naphthylamin-Sulfanilsäurelösung 2); 2. E. Riegler 3), β-Naphtholreagens; 3. H. Erd mann 4), p-Amidobenzoesäureester usw. Sie sind aber an Ort und Stelle mehr oder weniger umständlich anzuwenden und können auch vor allen Dingen infolge ihrer teilweise zu großen Empfindlichkeit unter Umständen in nicht ganz sachverständiger Hand leicht zu Fehlschlüssen Veranlassung geben. Schon der Nitritgehalt der atmosphärischen Luft kann störend wirken. Diese empfindlichen Methoden wenden wir deshalb in der Prüfungsanstalt auch nur selten an. Wenn man berücksichtigt, welche Bedeutung die Gegenwart von salpetriger Säure in einem Trinkwasser häufig hat, so ist es erklärlich, daß nur zuverlässige und nicht allzu empfindliche Reagenzien für die Wasseruntersuchung am Platze sind. Ich glaube, daß salpetrige Säure (N₂O₂) unter 0.02 mg in 11 Wasser für die hygienische Bewertung eines Trinkwassers wohl stets belanglos ist.

Nach meinen Beobachtungen und Erfahrungen kommen zum Nachweise der salpetrigen Säure in erster Linie an Ort und Stelle die nachstehenden Methoden in Betracht:

I. Nachweis mit Metaphenylendiamin⁵).

$$C_6H_4$$
 NH_2

Bereitung der Lösung. 1 g chemisch reines bei 63°C schmelzendes Metaphenylendiamin wird zu ca. 150 ccm destillierten Wassers gefügt. Das Gemisch wird mit 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt und die durch Umschütteln erhaltene Lösung bei Zimmertemperatur auf 200 ccm gebracht. Die farblose Flüssigkeit ist vor Licht und Luftzutritt möglichst geschützt

¹⁾ Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 12. 427; und A. Classen, Ausgew. Methoden der analyt. Chemie. Bd. 2. S. 95. 1903.

²) G. Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. 1906. S. 283 und 1894. S. 348.

³⁾ Zeitschr. f. analyt. Chemie 1896. S. 677 und 1897. S. 377. Ferner: Vereinbarungen z. einheitl. Unters. u. Beurteilg. v. Nahrungs- und Genußmitteln usw. 1899. Heft 2. S. 155.

⁴⁾ Hauptversammlung d. Vereins deutsch. Chemiker in Hannover Pfingsten 1900; und H. Erdmann, Lehrbuch d. anorg. Chemie. 4. Aufl. 1906. S. 191.

⁵⁾ P. Grieß, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1878. Bd. 11. S. 624.

aufzubewahren. Braune Tropfgläser sind hierfür sehr geeignet. Selbst bei dieser Art der Aufbewahrung ist das Reagens nicht besonders haltbar. Es bräunt sich leicht. Zur Anwendung darf aber nur die farblose Lösung gelangen. Falls sie nicht diesen Anforderungen entspricht, muß sie vorher erst mit ausgeglühter Tierkohle zur Entfärbung einige Zeit erwärmt werden.

Zur Prüfung auf salpetrige Säure wird ein Reagenzglas mit dem betreffenden Wasser bis zu ¾ seines Inhalts gefüllt. Zum Freimachen der etwa vorhandenen salpetrigen Säure werden 3 bis 5 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und darauf 5 bis 10 Tropfen von dieser Diaminlösung hinzugefügt. Ist salpetrige Säure zugegen, so färbt sich das Gemisch je nach ihrer Menge goldgelb, braun bis rötlich. Ist nur sehr wenig Nitrit im Wasser zugegen, so tritt eine Gelbfärbung der Flüssigkeit erst innerhalb 5 Minuten ein. Die chemischen Vorgänge spielen sich hierbei im Sinne folgender Gleichung ab:

$$\begin{array}{l} 2 C_6 H_4 (N H_2)_2 + H N O_2 = 2 H_2 O + H_2 N \cdot C_6 H_4 N = N C_6 H_3 \, (N H_2)_2 \\ \text{Triaminoazobenzol oder Bismarckbraun.} \end{array}$$

Selbst geringe Mengen von salpetriger Säure lassen sich mit diesem Reagens erkennen. Ich konnte in destilliertem Wasser hiermit noch $0.05~{\rm mg}~{\rm N}_2{\rm O}_3$ in 1~l bequem nachweisen.

Bei an sich gelblich gefärbten Grundwässern, z. B. aus Moorboden, und den meisten Oberflächenwässern sind Spuren dieser Säure häufig schlecht erkennbar. Man hilft sich in solchen Fällen am einfachsten dadurch, daß man ein zweites Probierglas mit dem fraglichen Wasser bis zur gleichen Höhe füllt und dasselbe gleichzeitig mitbehandelte Wasser zur Feststellung eines etwaigen Farbenuuterschiedes gegen eine weiße Unterlage hält. Stark eisenhaltige Wässer beeinflussen die Reaktion ebenfalls etwas.

Mit Rücksicht auf die schlechte Haltbarkeit 1) der Lösung (Braunfärbung) habe ich versucht, einige Kriställchen von m-Phenylen-Diamin-Sulfat in einem kleinen Porzellanschälchen mit dem angesäuerten Wasser in Lösung zu bringen. Jedoch lassen sich bei der geringen Wassermenge Spuren von salpetriger Säure, wie sie vielfach nur vorkommen, nicht mehr recht erkennen.

¹⁾ A. Vermehren, Zentralblatt f. d. Zuckerindustrie. Bd. 19. 1910. Nr. 3. S. 73, hat mit diesem Reagens schlechte Erfahrungen gemacht.

II. Nachweis mit Jodzinkstärkelösung 1).

Bereitung der Lösung. 4 g Weizenstärke, 20 g Zinkchlorid und 100 ccm destillierten Wassers werden unter Ersatz des verdampfenden Wassers so lange gelinde gekocht, bis die Stärke beinahe völlig sich gelöst hat. Der erkalteten Flüssigkeit werden 2,5 g chemisch reines, trockenes Jodzink zugefügt und das Gemisch mit destilliertem Wasser zu 1 l verdünnt. Die fertige Lösung wird an einem dunklen Ort von dem etwa abgeschiedenen Bodensatze filtriert. Sie stellt eine farblose, schwach opalisierende Flüssigkeit dar. Wird sie in braunen Glasgefäßen mit dichtschließenden Glasstopfen aufbewahrt, so ist das Reagens nach meinen Erfahrungen gut haltbar. Immerhin empfiehlt es sich, die Lösung auf ihre Brauchbarkeit öfters zu prüfen. Mit nitritfreiem Wasser 2) darf sich dieses Reagens nach Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure innerhalb 15 Minuten nicht bläuen.

Zur Prüfung auf salpetrige Säure wird ein Reagenzglas bis zu $\frac{3}{4}$ seines Inhaltes mit dem Wasser angefüllt. Zum Freiwerden etwaiger salpetriger Säure aus ihren Salzen werden ebenfalls 3 bis 5 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure hinzugefügt und darauf 10 bis 12 Tropfen Jodzinkstärkelösung. Ist salpetrige Säure zugegen, so tritt Blaufärbung des Gemisches, und zwar innerhalb 5 Minuten ein.

Die Reaktion beruht darauf, daß salpetrige Säure unter Reduktion zu Stickoxyd aus dem Zinkjodid Jod frei macht, welches die Stärke bläut:

I.
$$ZnJ_2 + H_2SO_4 = ZnSO_4 + 2 HJ$$

II. $N_2O_3 + 2 HJ = 2 NO + H_2O + 2 J$

Die Reaktion ist sehr schön sichtbar und äußerst scharf. Ich konnte noch $0.02~{\rm mg~N_2O_3}$ in 1 l Wasser leicht feststellen ³).

¹⁾ Trommsdorff, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1869. S. 358; und 1870. S. 168; ferner F. Fischer, Dinglers Polytechn. Journal 1874. Nr. 212. S. 404 ff.

²) Es ist daran zu erinnern, daß im Laboratorium aufbewahrtes destilliertes Wasser in den weitaus meisten Fällen Spuren von salpetriger Säure enthält. Vgl. a. W. P. Mason, Chem. Zentralblatt 1905. Bd. 2. S. 74.

³⁾ H. Mennicke, Zeitschr. f. angew. Chemie 1900. S. 235 und 711, hat ebenfalls Untersuchungen über die Empfindlichkeit der verschiedenen Nitritreagenzien angestellt. Er fand die Grenze hier bei 1:200 Millionen.

Noch empfindlichere Methoden zum Nachweise von Nitriten im Trinkwasser anzuwenden, dürfte meines Erachtens für die Praxis nicht ratsam sein. Im allgemeinen geben wir in der Prüfungsanstalt der Jodzinkstärkelösung gegenüber dem m-Phenylendiamin den Vorzug. Sind, wie das wohl meistens der Fall sein dürfte, nur Spuren von salpetriger Säure in einem Wasser vorhanden, so ist für den weniger geübten Sachverständigen mit dem Phenylendiaminreagens dieser Nachweis in der Regel schwieriger als mit Jodzinkstärkelösung zu erbringen, ganz besonders aber, wenn das zu untersuchende Wasser an sich schon etwas gelblich gefärbt ist. Bei Ausführung dieser Untersuchung ist aber zu berücksichtigen, daß Sonnenlicht die Jodzinkstärkereaktion nachteilig beeinflußt. Es erfolgt hierdurch ebenfalls Jodabspaltung. Diffuses Tageslicht ist dagegen nach unseren Beobachtungen ohne merklichen Einfluß. Tritt nach Zusatz dieses Reagenses zu dem betreffenden Wasser sogleich eine tiefblaue Färbung ein, so bezeichnen wir diesen Gehalt an salpetriger Säure als starke Reaktion. Beobachtet man die Blaufärbung erst nach ca. 1 Minute, so sagen wir, salpetrige Säure im Wasser ist von deutlicher Reaktion vorhanden. Eine nach 2 bis 5 Minuten eintretende Färbung zeigt uns nur Spuren dieser Säure an. Die nach 5 Minuten etwa erfolgende Bläuung der Flüssigkeit vernachlässigt man am besten für die Praxis, da bekanntlich unter dem Einfluß von Licht und Luft allmählich aus dem Reagens durch Oxydation fast immer etwas Jod frei wird, das dann ebenfalls die Stärke bläut 1):

$$2 \, \text{HJ} + 0 = \, \text{H}_2 0 + \, \text{J}_2$$

Viele Handbücher über Wasseruntersuchungen schreiben bei dieser Methode vor, daß innerhalb 15 Minuten eine Bläuung des Wassers nicht erfolgen soll. Im allgemeinen ist für hygienische Zwecke ein Drittel dieser Zeit schon ausreichend.

Nachteile dieser Methode. In einigen Fällen ist jedoch Jodzinkstärkelösung zum Nachweise von Nitriten im Wasser ohne weiteres nicht anwendbar. Wie bereits erwähnt, scheiden oxydierende Stoffe wie Mangan- und Ferriverbindungen, Ozon, Wasserstoffsuperoxyd usw. aus Jodiden elementares Jod aus, das Stärke-

Über die geringe Beständigkeit von Jodwasserstoffsäure vgl. H. Erdmann, Lehrbuch der anorg. Chemie. 4. Aufl. 1906.

lösung bläut. Dieses Reagens ist daher bei Wässern, die mit Ozon behandelt werden — Ozonwasserwerke —, zweckmäßig durch m-Phenylendiamin zu ersetzen 1). Letzteres wird — praktisch gesprochen — durch Ozon und Wasserstoffsuperoxyd in der Verdünnung nicht oder kaum beeinflußt. Wässer, welche mit Ozon in Berührung gewesen sind, besitzen oxydierende Eigenschaften. Solche Wässer enthalten nicht etwa, wie öfters behauptet wird, Ozon gelöst — sogenanntes Ozonwasser —, sondern dieses Gas bewirkt vielmehr im Wasser die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd 2).

Oberflächenwässer können, zumal nach atmosphärischen Niederschlägen, Gewittern usw., infolge ihres Gehaltes an Wasserstoffsuperoxyd auch auf Jodzinkstärkelösung störend einwirken - Regenwasser enthält in 1 L. gewöhnlich bis zu 1 mg H₂O₂. Indessen enthält ja Meteorwasser stets auch geringe Mengen von Ammoniumnitrit. Spuren von salpetriger Säure in Oberflächenwässern haben daher in der Regel keine größere Bedeutung. Zur genauen Feststellung empfiehlt es sich in solchen Fällen. die Prüfung später im Laboratorium zu kontrollieren. m-Phenylendiamin kann man häufig auch nicht viel ausrichten, wie bereits oben mitgeteilt, da die meisten Oberflächenwässer mehr oder weniger gefärbt sind. Welche anderen Methoden zum Nachweise von Nitriten hier in Frage kommen, ist Sache des betreffenden Analytikers und ist von Fall zu Fall zu entscheiden. Vielfach wird Rieglers Naphtholreagens 3) für diese Zwecke sich gut eignen.

Einen etwas störenden Einfluß üben ferner neben Manganauch Eisenoxydverbindungen 4) auf Jodzinkstärkelösung aus, insofern als sie gleichfalls Jod abspalten:

$$Fe(OH)_3 + 2H_2SO_4 + ZnJ_2 = FeSO_4 + ZnSO_4 + J + HJ + 3H_2O$$
.

¹) Wässer, die der Einwirkung von Ozon ausgesetzt waren, dürften wohl nur selten noch salpetrige Säure enthalten. Letztere wird, falls im ursprünglichen Wasser vorhanden, hierbei zu Salpetersäure oxydiert. Höchstens bei nicht ausreichender Ozonisierung des Wassers wären Nitrite noch nachweisbar.

²⁾ H. Erdmann, l. c. S. 102 u. 143 ff.

³) Vgl. auch: Ausgew. Methoden der analytischen Chemie von A. Classen. Bd. 2. S. 463. 1903.

⁴⁾ A. Bömer, Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel Bd. 1. 1898. S. 401.

Das Eisen wird hierbei in die Oxydulform übergeführt und geht als Ferrosulfat in Lösung. Vorstehende Reaktion geht aber bei Jodzinkstärke, wie ich vielfach beobachtete, nur langsam vor sich. Meistens stören die in einem Wasser noch gelöst vorhandenen Ferriverbindungen nicht. Oft tritt die Blaufärbung der Flüssigkeit alsdann erst nach 5 Minuten ein.

Nun enthalten bekanntlich viele unserer Grundwässer, zumal die in der norddeutschen Tiefebene, Eisen zum Teil in relativ großer Menge. In den weitaus meisten Fällen ist dieses als Ferrobikarbonat im Wasser gelöst enthalten. Solche Wässer sind anfangs ganz klar, aber schon nach kurzer Zeit des Stehens bei Luftzutritt treten durch Oxydation je nach dem Eisengehalte unter allmählicher Trübung des Wassers die typischen, flockigen, rotbraunen Ausscheidungen von Eisenhydroxyd ein, die sich durch folgende chemische Gleichung leicht erklären lassen:

$$2 \operatorname{Fe(HCO_3)_2} + O + H_2O = 2 \operatorname{Fe(OH)_3} + 4 \operatorname{CO_2}$$
.

Da aber frisch geschöpfte Wasserproben das Eisen fast durchweg noch in der Oxydulverbindung gelöst enthalten, und Ferrobikarbonat ohne Einfluß auf Jodide ist, so kann auch unter diesen Verhältnissen bei derartigen Wässern Jodzinkstärkelösung trotzdem ohne Nachteil angewendet werden. Tritt dagegen nach Zusatz dieses Reagenses zum fraglichen Wasser dennoch eine Blaufärbung ein, so kann diese unter Umständen schon durch etwa vorhandenes Ferrisalz anstatt durch salpetrige Säure bedingt sein und infolgedessen zu Trugschlüssen Veranlassung geben. In solchen Fällen ist es dann stets erforderlich, im Laboratorium später die Prüfung h'erauf nach Fällung der störenden Eisenverbindungen durch Natriumhydroxyd usw. zu wiederholen.

Zum Nachweise von salpetriger Säure in gefärbten oder trüben Wässern 1) empfiehlt es sich, die störenden Bestandteile durch Aluminiumsulfat und eventl. auch noch durch Sodanatronlauge zu entfernen. Bei schwefelwasserstoffhaltigen Wässern ist ferner ein Zusatz von Zinkazetat — Bildung von unlöslichem Schwefelzink, ZnS — nötig. Vgl. den Nachweis von Ammoniak. Zur Untersuchung darf nur die über dem ab-

J. König, Die Untersuchung landwirtschaftl. u. gewerbl. wichtiger Stoffe. 3. Aufl. Berlin 1906. S. 810.

geschiedenen Bodensatze stehende klare, farblose, vorsichtig abgegossene Flüssigkeit verwendet werden.

In technischer Hinsicht sei noch erwähnt, daß nitrithaltige Wässer in der Textilindustrie¹) infolge Bildung von Diazoverbindungen ungeeignet sind.

Prüfung auf Salpetersäure.

Die Prüfung eines Wassers auf Nitrate am Orte der Probenahme ist nach dem Vorhergehenden ebenfalls zweckmäßig, da es vorkommt, daß infolge der Tätigkeit von Bakterien im Wasser Veränderungen vor sich gehen, welche bei der späteren Untersuchung im Laboratorium einen anderen Befund bedingen, zumal wenn es sich nur um Spuren von Salpetersäure handelt. Salpetersäure stellt bekanntlich das Endprodukt der Oxydation aller stickstoffhaltigen organischen Substanzen im Boden dar (Mineralisierungsprozeß). In reinen Grundwässern findet man sie im allgemeinen nicht oder doch nur in sehr geringer Menge. Frisch geschöpfte, eisenhaltige (Ferrobikarbonat) Grundwässer der norddeutschen Tiefebene sind meistens nitratfrei. der Enteisenung solcher Wässer durch Rieselung verwandelt sich das in ihnen enthaltene Ammoniak in Nitrat — intermediär in Nitrit 2). Gleichwohl kommen auch Brunnenwässer mit einem Gehalt von 10 bis 30 mg Salpetersäure im Liter vor, ohne daß dieser Befund zu Bedenken Veranlassung geben könnte, weil die sonstige Beschaffenheit des betreffenden Wassers und die örtliche Lage der Brunnen hygienisch einwandfrei sind. Selbst ein noch höherer Gehalt an Nitraten im Wasser kann unter Umständen bei einem im übrigen guten Wasser in sanitärer Hinsicht ohne Bedeutung sein. Daß der Gehalt an Nitraten im Wasser so groß ist, daß er Störungen des Digestionsapparates hervorrufen könnte³), wird wohl nur selten vorkommen. Salpetersäure an sich ist unbedenklich, sie stellt, wie auch die anderen Stickstoffverbindungen, lediglich einen Indikator für eine

¹⁾ E. Ristenpart, Zeitschr. f. Farben-Industrie. Bd. 6. 1907. Heft 6. S. 94.

 $^{^2)}$ Vgl. a. L. Darapsky, Das Gesetz der Eisenabscheidung aus Grundwässern. Leipzig 1906. S. 34.

³⁾ M. Rubner, Lehrbuch der Hygiene. 7. Aufl. 1903. S. 328.

stattgefundene Verschmutzung des in Frage stehenden Wassers dar. Ihr Vorhandensein ist also, zumal wenn sie in größerer Menge in einem Wasser festgestellt wird, und wenn sie nicht auf die geologische Beschaffenheit des Untergrundes zurückgeführt werden kann, als ungünstiges Zeichen von Verunreinigung des betreffenden Bodens durch organische Stoffe anzusehen. Gewöhnlich geben dann aber auch die übrigen in einem solchen Wasser ermittelten Befunde Anhaltspunkte für die Annahme einer nachteiligen Beeinflussung des Wassers durch menschliche oder tierische Abfallstoffe. K. B. Lehmann 1) hält einen hohen Gehalt eines Wassers an Salpetersäure für ein Anzeichen "starker, aber alter Bodenverunreinigung".

An dieser Stelle mag noch beiläufig erwähnt werden, daß nitrathaltige Wässer die Bleilöslichkeit ²) im allgemeinen begünstigen.

Wässer mit hohem Nitratgehalt sind nach J. König ³) für Brauereien, Gärungsgewerbe und Zuckerfabriken nicht besonders geeignet.

Zum qualitativen Nachweise der Salpetersäure im Wasser dürften für die Praxis wohl nur zwei Methoden in Frage kommen: I. Nachweis mit Diphenylamin;

II. Nachweis mit Bruzin.

Diphenylamin, $\mathrm{NH}(\mathrm{C_6H_5})_2$, bildet farblose, monokline, bei 54°C schmelzende Kristalle von schwach aromatischem, blumenähnlichem Geruche. Es wird am besten in einem braunen Glasstöpselgefäße vorrätig gehalten. Ein auch nur schwach gefärbtes Präparat ist unbedingt zu verwerfen. Diphenylamin ist ein empfindliches Reagens auf Salpeter- wie salpetrige Säure.

Zur Prüfung eines Wassers auf Salpetersäure verfährt man m. E. am zweckmäßigsten nach den Angaben von E. Kopp 4): In eine mit konzentrierter Schwefelsäure sorgfältig gereinigte und mehrere Male mit dem zu untersuchenden Wasser ausgespülte kleine weiße Porzellanschale bringt man etwa 1 ccm des

¹⁾ Die Methoden der praktischen Hygiene. 2. Aufl. 1901. S. 242.

²⁾ P. Carles, Blei- und Trinkwasser. Journ. Pharm. Chim. 1900. S. 517; und ferner St. Ruzicka, Systematische Untersuchungen über die Angreifbarkeit des Bleies durch das Wasser. Archiv f. Hygiene 1902. Bd. 41. S. 23 und Hygienische Rundschau 1902. S. 1255.

³⁾ Verunreinigung der Gewässer, 2. Aufl. Berlin 1899.

⁴⁾ Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 5. S. 284.

zu untersuchenden Wassers, setzt einige Kriställchen Diphenvlamin hinzu und darauf in kurzen Zwischenräumen zweimal je 0,5 ccm reine konzentrierte Schwefelsäure. Tritt Blaufärbung des Gemisches ein, so ist Salpetersäure zugegen, vorausgesetzt, daß salpetrige Säure in dem fraglichen Wasser fehlt. Bei Gegenwart von viel Salpetersäure tritt schon sogleich beim ersten Schwefelsäurezusatz starke Bläuung ein. Enthält ein Wasser nur wenig Nitrate, so tritt die Färbung erst nach dem zweiten Säurezusatze, und zwar, je nach der Menge sogleich oder innerhalb 2 bis 3 Minuten, ein. Bei einem Gehalte über 10 mg N₂O₅ in einem Liter Wasser erfolgt die Blaufärbung nach dem ersten Säurezusatz, bei 7.5 mg N₂O₅ dagegen erst nach dem zweiten. Aus dem Eintreten und der Intensität der Reaktion kann man somit einen ungefähren Maßstab über die in einem Wasser enthaltene Salpetersäuremenge ableiten.

Die zu diesem Zwecke zu verwendende konzentrierte Schwefelsäure muß chemisch rein und natürlich in erster Linie selbst völlig frei von den Oxyden des Stickstoffes sein. Die Reaktion mit Diphenylamin auf Nitrate ist ziemlich scharf und durch ihre prachtvolle blaue Färbung sehr gut und deutlich sichtbar. Daß auch andere oxydierende Agenzien, wie beispielsweise freies Chlor, unterchlorige Säure, Chlor-, Brom-, Jod-, Chrom-, Übermangansäure auf Diphenvlamin reagieren, dürfte für Grund- und Oberflächenwasser kaum in Betracht kommen. Störend wirkt aber bei dieser Methode besonders die Gegenwart der salpetrigen Säure. Enthält ein Wasser z. B. vorwiegend Nitrite, so ist Diphenylamin schlecht zu gebrauchen, da bekanntlich die typische Blaufärbung durch Nitrite noch schneller und wesentlich schärfer als die von Salpetersäure geliefert wird. Man kann sich nun auch in der Weise helfen, daß man die Nitrite im Wasser durch Harnstoff, wie K. B. Lehmann 1) es macht, in elementaren Stickstoff und Kohlendioxyd nach der Gleichung:

¹⁾ l. c. S. 208. Im übrigen haben Liebig und Wöhler, Ann. chem. Pharm. Bd. 26. S. 261 zuerst auf die Zerstörung der salpetrigen Säure durch Harnstoff hingewiesen, und Picini, Gazz. chimica Ital. Bd. 9. S. 395, und Zeitschr. f. anal. Chem. Bd. 19. S. 354, benutzt diese Reaktion schon längst zum Nachweise von Nitraten neben Nitriten. Vgl. auch Emmerling, Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften 1886. S. 547.

$$2 \text{ HNO}_2 + \text{CO(NH}_2)_2 = 2 \text{ N}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O} + \text{CO}_2$$

zerlegt. Wir haben die Methode nachgeprüft und sie als recht brauchbar gefunden. Am Orte der Entnahme der Probe würde sich dieses Verfahren aber im allgemeinen weniger empfehlen, da die salpetrige Säure durch Harnstoff nicht gleich, sondern erst allmählich — etwa in 1 bis 2 Stunden — völlig zerstört wird.

Bruzin, ein Alkaloid von Strychnos Nux vomica, bildet kleine farblose, wasserhaltige, monokline Kristalltäfelchen. Es ist ein äußerst empfindliches Reagens auf Salpetersäure und schärfer als Diphenylamin. Versuche zeigten, daß 1 mg $\rm N_2O_5$ in 1 l destillierten Wassers mit Bruzin sich noch deutlich nachweisen ließen, während mit Diphenylamin keine Reaktion eintrat. Nebenbei sei noch bemerkt, daß dieses Pyridinderivat giftige Eigenschaften hat, weshalb bei der Handhabung von Bruzin etwas Vorsicht geboten ist. Für die Aufbewahrung gilt das gleiche wie das bei dem Diphenylamin Gesagte, also Luftund Lichtschutz. Ein nicht schneeweiß aussehendes Präparat darf nicht verwendet werden.

Durch die interessanten Untersuchungen von G. Lunge und L. W. Winkler¹) ist festgestellt, und wir sind bei der Nachprüfung zu dem gleichen Resultate bei den vielfachen Wasseruntersuchungen gelangt, daß Bruzin in schwefelsaurer Lösung bei großem Überschusse an Schwefelsäure nur Salpetersäure, dagegen nicht salpetrige Säure anzeigt. Letztere wird hierbei in Nitrosulfonsäure:

$$HNO_2 + H_2SO_4 = H_2O + NO_2SO_3H$$

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

Zur Ausführung der Prüfung empfehle ich auf Grund meiner Feststellungen die Winklersche Methode²), die genau innezu-

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 1902. S. 170 und 241; ferner A. Classen, Ausgew. Methoden der analytischen Chemie. 1903. Bd. 2. S. 97 und 288.

²) G. Lunge und E. Berl, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden. 6. Aufl. 1910. Bd. 2. S. 246.

halten ist: Man mischt nach Augenmaß mindestens 3 ccm konzentrierte Schwefelsäure in einem Reagenzglase tropfenweise mit 1 ccm von dem zu untersuchenden Wasser. Die hierbei sich stark erwärmende Flüssigkeit kühlt man sorgfältig auf die ursprüngliche Wassertemperatur wieder ab, da die Reaktion nur in der Kälte in der obigen Weise verläuft. Jetzt werden unter Umschütteln einige Milligramm Bruzin hinzugesetzt. Enthält das Wasser Nitrate, so erfolgt sogleich oder nach ganz kurzer Zeit Rotfärbung des Gemisches. Aus der Intensität lassen sich ungefähre Schlüsse auf den Salpetersäuregehalt eines Wassers ziehen.

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

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

Neuerdings von mir angestellte Versuche ¹) haben ergeben, daß Bruzin wesentlich schärfer ist als Diphenylamin beim Nachweise von Salpetersäure im Wasser. Vom Diphenylamin lassen sich im Wasser unter 7 mg $\rm N_2O_5$ in 1 L. nicht mehr erkennen, während beim Bruzin noch 1 mg $\rm N_2O_5$ im Liter nachweisbar ist.

Wie schon in der Einleitung hervorgehoben, ist es immer empfehlenswert, im Laboratorium später die Prüfung auch auf Nitrate zu kontrollieren. Notwendig erweist sie sich in allen denjenigen Fällen, bei denen es sich um stark eisenhaltige Wässer handelt, da letztere die Reaktion mit Diphenylamin wie die mit Bruzin mehr oder weniger nachteilig beeinflussen. Die störenden Eisenverbindungen müssen in solchen Wässern vorher

¹⁾ Vgl. Klut, Chem. Zentralblatt 1907. Bd. II. S. 1758, und Anstaltsmitteilg. Heft 10. 1908: Nachweis und Bestimmung der Salpetersäure im Wasser u. Abwasser.

zweckmäßig erst entfernt werden, z. B. durch Natriumhydroxyd usw.

Man filtriere übrigens Wässer bei der Prüfung auf Nitrate nicht durch Filtrierpapier, da die meisten Papiere ¹) etwas Salpetersäure, auch Ammoniak enthalten.

Prüfung auf Ammoniakverbindungen und Härte.

Das Vorkommen von Ammoniakverbindungen im Wasser ist auf Reduktionsprozesse zurückzuführen, die teils rein chemischphysikalisch, teils unter dem Einfluß von Mikroorganismen²) vor sich gehen. Im ersteren Fall ist die Gegenwart von Ammoniak im Wasser im allgemeinen ohne sanitäre Bedeutung. Sehr häufig beobachtet man nämlich in eisenhaltigen Grundwässern Ammoniak³), dessen Entstehung in folgender Weise zu erklären ist: Das Oberflächenwasser löst beim Passieren der oberen Erdschichten die darin enthaltenen Nitrate bzw. Nitrite auf und absorbiert die im Boden auch stets vorhandene Kohlensäure. Dieses mit Kohlensäure und salpetersauren Salzen angereicherte Grundwasser sickert weiter in die Tiefe und kommt hier mit Schwefeleisen, das in der Natur als Schwefelkies (FeS2) sehr verbreitet ist, in Berührung, worauf sich etwa folgende chemischphysikalischen Vorgänge abspielen: die Kohlensäure des Wassers verwandelt unter Mitwirkung des Druckes der über ihr lagernden. vielfach sehr hohen Bodenschicht das Schwefeleisen in Ferrobikarbonat und Schwefelwasserstoff nach der Gleichung:

$$2CO_2 + FeS_2 + 2H_2O = Fe(HCO_3)_2 + S + H_2S.$$

Da Schwefe kies meistens auch noch wechselnde Mengen elementaren Eisens enthält, so entsteht hierbei sekundär Wasserstoff:

$$\mathrm{Fe} + \mathrm{CO_2} + \mathrm{H_2O} \, = \, \mathrm{FeCO_3} + \mathrm{H_2}.$$

¹⁾ Vgl. a. P. Soltsien, Pharm. Ztg. 1906. Nr. 69.

²) Carl Günther, Einführung in das Studium der Bakteriologie. 6. Aufl. Leipzig 1906. S. 79 ff.

³⁾ J. König, Die Verunreinigung der Gewässer. 2. Aufl. 1899. Bd. 1. S. 53. Salzmann, Chem.-Ztg. Rep. 1895. S. 127. Rubner, Lehrbuch der Hygiene. 7. Aufl. 1903. S. 311 und 313. Klut, Beitrag zur Frage der Entstehung von Ammoniak in eisen- und manganhaltigen Tiefenwässern, Mitteilg. a. d. Kgl. Prüfungsanstalt f. Wasserversorg. usw. Berlin 1909. Heft 12. S. 225, und Zeitschr. f. angew. Chemie, Bd. 23. 1910. S. 689.

Schwefelwasserstoff, sowie Wasserstoff sind, zumal in statu nascendi, bekanntlich kräftige Reduktionsmittel, die den Nitraten und Nitriten den gesamten Sauerstoff entziehen und somit als Endprodukt Ammoniak bilden:

1.
$$8 H_2 S + N_2 O_5 = 2 NH_3 + 8 S + 5 H_2 O_5$$

2. $8 H_2 + N_2 O_5 = 2 NH_3 + 5 H_2 O_5$

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

$$\mathrm{FeCO_3} + \mathrm{CO_2} + \mathrm{H_2O} = \mathrm{Fe(HCO_3)_2}$$

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

$$2 \operatorname{Fe(HCO_3)_2} + O + H_2O = 2 \operatorname{Fe(OH)_3} + 4 \operatorname{CO_2}.$$

Wird solch ein eisenhaltiges Wasser enteisent, so verschwindet das Ammoniak in der Regel fast quantitativ. Auf diese Tatsache hat zuerst Proskauer¹) hingewiesen.

Einen manchmal erheblichen Gehalt an Ammoniakverbindungen trifft man ferner in Grundwässern an, die aus humusreichen Bodenschichten — Moorgegenden ²) — stammen. Solche Wässer sind meist schon äußerlich durch ihre mehr oder weniger gelbliche Farbe, ihren moorigen Geruch sowie durch ihre oftmals saure Reaktion gegen Lackmuspapier und Rosolsäurelösung charakterisiert. Zurückzuführen ist der Ammoniakgehalt in diesen Fällen auf Reduktionsvorgänge. Die Humusstoffe, vorwiegend Huminkörper — kohlenstoffreiche Verbindungen — reißen mit Begierde Sauerstoff an sich, um schließlich als Endpunkt ihrer Oxydation Kohlendioxyd zu bilden. Ist Sauerstoff im Boden anderweitig nicht vorhanden, so entziehen sie ihn den im Wasser gelösten Nitraten und Nitriten

¹⁾ B. Proskauer, Zeitschr. f. Hygiene 1890. Bd. 9. S. 148.

²) B. Fischer, Zeitschr. f. Hygiene. Bd. 13. S. 251, 265 und 270. Ferner Tiemann-Gärtner, Wasser. 4. Aufl. S. 8, 17 u. 756. Wollny, Die Zersetzung der organischen Stoffe, und die Humusbildungen. Heidelberg 1897. S. 185. — H. Kurth, Zeitschr. f. Hygiene und Infektionskrankheiten. Bd. 19. 1895. S. 1—60. Finger, Die Wasserversorgung in den Marschen des Reg. Bez. Stade. Klinisches Jahrbuch Bd. 19. Jena 1908.

und reduzieren diese zu Ammoniak. Die Reduktion geht unter Umständen sogar so weit, daß selbst die Sulfate in Sulfide übergeführt werden. Der in moorigen Wässern oft beobachtete Geruch nach Schwefelwasserstoff dürfte auf diese Weise zu erklären sein. Die durch den Mineralisierungsprozeß der Huminsubstanzen entstehende Kohlensäure verwandelt das in der Erde sehr verbreitete Eisen in Ferrokarbonat, und diese Eisenverbindung ist in kohlensäurehaltigem Wasser verhältnismäßig leicht löslich. Wir finden deshalb in Moorwässern im allgemeinen auch sehr oft Eisen, teils als Bikarbonat, teils in organischer Bindung gelöst.

Sonst wird in reinen Trinkwässern Ammoniak nicht gefunden. Stammt ein Wasser also nicht aus Boden, in welchem moorige Bestandteile vorauszusetzen sind, so ist das Vorkommen von Ammoniumverbindungen, besonders wenn es sich um mehr als nur Spuren davon handelt, als ein ungünstiges Anzeichen anzusehen; denn dann ist anzunehmen, daß sie bei der Fäulnis von stickstoffhaltigen, organischen Substanzen entstanden oder als Stoffwechselprodukte von Mikrophyten in das Wasser hineingekommen sind. Ein solches Wasser ist also wahrscheinlich durch menschliche oder tierische Abfallstoffe nachteilig beeinflußt worden und somit auch infektionsverdächtig.

Ammoniakhaltige Wässer sind im allgemeinen nach J. König 1) für Brauereien, Gärungsgewerbe und Stärkefabriken nicht besonders geeignet.

Die Prüfung eines für den Genuß dienenden Wassers auf Ammoniak an Ort und Stelle ist daher wegen des häufigen Abspielens biologischer Vorgänge sehr zweckmäßig.

Zum Nachweise von Ammoniak im Wasser kommt für die Praxis nach meinen Beobachtungen und Erfahrungen nur das Neßlersche Reagens in Betracht, welches ein in konz. Alkalilauge gelöstes Doppelsalz von Kaliumjodid und Quecksilberjodid $2 \ KJ + HgJ_2$ vorstellt.

Die in der Literatur sonst noch genannten Methoden zum Nachweise von Ammoniak mit Quecksilberchloridlösung und Jodstickstoff²) haben dem Neßlerschen Reagens gegenüber

¹⁾ Verunreinigung der Gewässer, 2. Aufl. Berlin 1899.

Trillat et Turchet, C. r. d. l'Acad. des sciences. Bd. 140.
 S. 374. Ferner Cavalier et Artus, Bull. Soc. Chim. Paris. Bd. 33. S. 745
 bis 747.

keine Vorzüge; sie sind von wesentlich geringerer Empfindlichkeit und werden zum Teil auch durch andere Substanzen im Wasser mehr oder weniger beeinflußt, besonders der Jodstickstoff.

Mit Neßlers Reagens lassen sich, wie durch Versuche festgestellt wurde, in einem Wasser bequem $0.1\,\mathrm{mg}$ NH $_3$, ja bei einiger Übung noch $0.05\,\mathrm{mg}$ in einem Liter nachweisen. Demnach ein sehr empfindlicher Nachweis.

Neßlers Reagens. Zur Darstellung dieses Reagenses sind verschiedene Vorschriften bekannt. Ich empfehle die Bereitungsweise desselben nach L. W. Winkler¹). 100 g Quecksilberjodid — HgJ₂ — werden in einem Ausgußporzellanmörser mit destilliertem Wasser fein verrieben und in eine vorher gewogene, braune, gut schließende Glasstöpselflasche hineingespült, welche 50 g Kaliumjodid in 100 g destilliertem Wasser bereits gelöst enthält. Das Gemisch wird durch Wasserzusatz auf 750 g gebracht. Durch einiges Schütteln findet Lösung des Quecksilbersalzes statt. Jetzt werden 600 g 33 proz. Natronlauge in der Kälte zugegeben und das Ganze gemischt. Die nunmehr fertige Lösung läßt man zweckmäßig vor dem Gebrauch mehrere Tage sich absetzen zur Auskristallisierung des überschüssigen Quecksilberjodids.

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

Prüfung auf Ammoniak.

Zur Prüfung eines Wassers auf Ammoniak versetzt man in einem Reagensglase ca. 10 ccm mit 4 bis 6 Tropfen Neßlers R. Ist Ammoniak zugegen, so entsteht je nach seiner Menge so-

¹⁾ Chem.-Ztg. 1899. S. 591, und G. Lunge und E. Berl, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden. 6. Aufl. Bd. 2. Berlin 1910. S. 263.

gleich oder nach ganz kurzer Zeit eine mehr oder weniger starke Gelbfärbung der Flüssigkeit, ja bei viel Ammoniak ein orangebis braunroter Niederschlag von Ammoniumquecksilberoxyjodid. Eine Färbung des Wassers erkennt man am besten, wenn man das Reagensglas schräg gegen eine weiße Unterlage hält und von oben durch die Flüssigkeitssäule blickt. Nach dem Grade der Färbung bzw. des Niederschlages haben wir in der Prüfungsanstalt für die Gegenwart von Ammoniak folgende Bezeichnungen: Spuren, deutliche Reaktion, starke Reaktion, sehr starke Reaktion. Enthält ein Wasser mehr als Spuren Ammoniak — über 0,1 mg in 1 L. — so empfiehlt es sich, dieses später im Laboratorium quantitativ zu bestimmen.

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

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

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

$$2(\mathrm{HgJ_2} + 2\mathrm{KJ}) + \mathrm{NH_3} + 3\mathrm{NaOH}$$
 $\mathrm{Kaliumquecksilberjodid} + \mathrm{Ammoniak} + \mathrm{Natriumhydroxyd}$
 $= 3\mathrm{NaJ} + 4\mathrm{KJ} + 2\mathrm{H_2O} + (\mathrm{Hg} + \mathrm{HgO})$

Na-Jodid Kaliumjodid

Ammoniumquecksilberoxyjodid

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

Störend wirkt aber bei diesem Reagens zum Nachweise von Ammoniak ein höherer Härtegrad des Wassers, weil durch den großen Gehalt der Lösung an Alkalilauge die die Härte bedingenden Kalzium- und Magnesiumsalze ausgefällt werden, und zwar die Kalksalze als Karbonate und die letzteren als Hydroxyde, z. B.:

$$\begin{array}{l} {\rm Ca(HCO_3)_2 + 2NaOH} = {\rm \overset{I.}{CaCO_3}} + {\rm ^2H_2O} + {\rm Na_2CO_3} \\ {\rm ^{(nicht\ l\"{o}slich)}} \\ {\rm ^{II.}} \\ {\rm Mg(HCO_3)_2 + 4NaOH} = {\rm \overset{I.}{Mg(OH)_2}} + {\rm ^2H_2O} + {\rm ^2Na_2CO_3} \\ {\rm ^{(nicht\ l\"{o}slich)}} \end{array}$$

Die Folge hiervon ist, daß nur geringe Mengen von Ammoniak, wie sie häufig in Trinkwässern vorzukommen pflegen, sich der Beobachtung unter Umständen entziehen können, da die sich bildenden Niederschläge der Erdalkalien usw. die suspendierten feinen gelben Partikelchen der Quecksilberverbindung 1) mechanisch umhüllen und mit ihnen zu Boden sinken. Ich habe beobachtet, daß Wässer mit einer Härte über 18 deutsche Grade diese Erscheinungen im allgemeinen zeigen. Man hat somit gleichzeitig an Ort und Stelle einen Anhaltspunkt dafür, ob ein Wasser hart ist. Es kommen nun hauptsächlich zwei Methoden in Frage, um die oben erwähnten Ausscheidungen beim Zusatze

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

des Reagenses zu verhindern. Die erstere und bekanntere ist folgende: 100 ccm des betreffenden Wassers ¹) werden mit 0,5 ccm 33 proz. Natronlauge und 1 ccm Natriumkarbonatlösung (2,7:5) versetzt; den Niederschlag läßt man absetzen, gießt die überstehende, klare Flüssigkeit vorsichtig ab und prüft alsdann erst mit Neßlers Reagens. Man vergewissere sich vorher stets, daß auch diese Sodanatronlauge völlig ammoniakfrei ²) ist. Von einem Filtrieren des so behandelten Wassers durch Papier muß aber entschieden abgeraten werden, da letzteres fast durchweg etwas ammoniakhaltig ist. Das Verfahren ist einwandfrei, allerdings etwas zeitraubend.

Die zweite und bei weitem bequemere Methode beruht auf folgenden Erfahrungen: Bekanntlich besitzt die Weinsäure und zumal ihr Alkalisalz, das Kaliumnatriumtartrat oder Seignettesalz, die Eigenschaft, die Fällung verschiedener Metalloxyde, wie Kupferoxyd — Fehlingsche Lösung — Eisenoxydul und -oxyd, ferner der Erdalkalien, also von Kalk und Magnesia bei Zusatz von Ätzalkalien infolge Bildung löslicher Doppelsalze zu verhindern. Setzt man daher einem harten und auch stark eisenhaltigen 3) Wasser dieses Salz hinzu, so treten durch Neßlers Reagens keine Ausscheidungen von Kalk, Magnesia und auch von Eisen ein, vielmehr bleiben diese Verbindungen gelöst. Die hierzu erforderliche

Seignettesalzlösung wird am besten nach Vorschrift von L. W. Winkler ⁴) dargestellt: Eine filtrierte Lösung von 100 g chemisch reinem, kristallisiertem Seignettesalze⁵) in 200 g destilliertem Wasser wird, um sie vor Zersetzung durch Schimmel-

Vereinbarungen z. einheitlichen Untersuchung u. Beurteilung von Nahrungs- u. Genußmitteln. Heft 2. Berlin 1899. S. 153.

²) Soda-Natronlauge ist häufig etwas ammoniakhaltig. Durch Erhitzen der Lösung läßt sich das Ammoniak leicht entfernen.

³) Eisen, das anfangs fast immer als Oxydulsalz im Wasser gelöst ist, wird durch Alkalilauge als Ferrohydroxyd gefällt, z. B.

 $Fe(HCO_3)_2 + 2 NaOH = Fe(OH)_2 + 2 NaHCO_3.$

Diese Eisenverbindung ist von weißlicher Farbe; sie wird aber durch Luftsauerstoffaufnahme bald schmutziggrün und geht schließlich in braunrotes Ferrihydroxyd — Fe(OH)₃ — über.

⁴⁾ Vgl. Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden. 5. Aufl. Bd. 1. Berlin 1904. S. 802.

⁵) Dieses Salz ist vielfach etwas ammoniakhaltig. Wird es mit Natronlauge erwärmt, so darf sich kein Ammoniak entwickeln.

pilze zu schützen, mit 10 ccm klarem Neßlerschen Reagens gemischt. Man läßt einige Tage absetzen, filtriert durch Asbest und bewahrt diese fast farblose Lösung ebenfalls in braunen, gut schließenden Glasstöpselgefäßen 1) auf.

Zwecks Anwendung mischt man in einem Reagenzglase ca. 10 ccm des betreffenden Wassers mit 8—10 Tropfen von dieser Lösung und setzt nun erst Neßlers Reagens hinzu.

Enthält das zu untersuchende Wasser Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkali in größeren Mengen gelöst, was, abgesehen von einigen Mineralquellen, wohl selten der Fall ist, so wird mit Neßlers Reagens ebenfalls eine Gelbfärbung der Flüssigkeit durch entstandenes Schwefelquecksilber — HgS — erzeugt ²). Diese Färbung verschwindet aber, zum Unterschiede von der durch Ammoniak bewirkten, beim Ansäuern mit Schwefelsäure nicht.

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

Prüfung auf Härte.

Die Härte des Wassers wird durch die Gegenwart von Kalkund Magnesiasalzen hervorgerufen.

Härteskala:

- 1 deutscher Härtegrad: 10 mg CaO in 1 l Wasser,
- 1 französischer Härtegrad: 10 mg CaCO, in 1 l Wasser,
- l englischer Härtegrad: 10 mg ${\rm CaCO_3}$ in 0,7 l Wasser,
- 1 deutscher Härtegrad = 1,25 englische Härtegrade = 1,79 französische Härtegrade,
- 0.8 deutsche Härtegrade = 1.00 englische Härtegrade = 1.43 französische Härtegrade,
- 0,56 deutsche Härtegrade = 0,7 englische Härtegrade = 1,00 französische Härtegrade.

¹⁾ Einfetten der Glasstopfen mit Paraffinsalbe ist zu empfehlen.

 $^{^2}$) ${\rm H_2S}$ sowie die Sulfide entfernt man aus solchem Wasser am besten durch Versetzen von 100 ccm desselben mit etwa 0,5 ccm einer 10 proz. wässrigen Zinkazetatlösung. Die über dem abgeschiedenen Bodensatze stehende klare, farblose Flüssigkeit wird vorsichtig abgegossen und mit Neßlers Reagens auf Ammoniak untersucht.

Die Magnesia muß hierbei auf den Kalkwert umgerechnet werden:

MgO: CaO40:56 = 1:1,4.

Im allgemeinen überwiegen die Kalksalze bei weitem die Magnesiasalze im Wasser. In der Technik unterscheidet man weiter zwischen vorübergehender = temporärer oder transitorischer und bleibender oder permanenter Härte. Diese Bezeichnungen sind in wissenschaftlicher Hinsicht nicht ganz zutreffend. Die Bikarbonate bzw. Karbonate des Kalziums und Magnesiums bedingen nämlich die vorübergehende Härte eines Wassers, weil sie beim Kochen sich ausscheiden und infolgedessen das Wasser weicher wird. Durch Erwärmung werden Bikarbonate unter Abspaltung von Kohlensäure in die Monokarbonate verwandelt, die, abgesehen natürlich von den kohlensauren Salzen der Alkalien, im Wasser nur wenig löslich Während Kalziumbikarbonat im Wasser mäßig leicht löslich ist — nach Treadwell und Reuter 1) löst 1 l Wasser bei 15° C 385 mg Kalziumbikarbonat —, lösen sich vom Kalziumkarbonat nur 34 mg im Liter kohlensäurefreien Wassers 2). Nach F. P. Treadwell und Reuter (l. c.) besteht Magnesiumbikarbonat in Lösung nicht ohne Anwesenheit von freier Kohlensäure. Bei einem Partialdruck von Null hat man ein Gemisch von Bikarbonat und Karbonat; dies enthält bei 15°C und 760 mm Druck im Liter 1954 mg Bikarbonat und 715,6 mg Karbonat. Vom Magnesiumkarbonat sind noch 118 mg MgCO. in 1 l kohlensäurefreien Wassers 3) löslich. Hieraus ist also ersichtlich, daß durch das Kochen die Karbonate nur teilweise ausgeschieden werden. Man bestimmt deshalb die temporäre Härte eines Wassers zweckmäßig nicht mehr durch Kochen. sondern verfährt nach G. Lunge in folgender Weise:

100 ccm des zu untersuchenden Wassers werden mit 2—3 Tropfen wässeriger Methylorangelösung (1 : 1000) versetzt und in der Kälte über einer weißen Unterlage mit $\frac{n}{10}$ Salzsäure

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chemie Bd. 17. S. 170.

²) A. W. Hofmann, Jahresbericht f. d. Fortschritte der Chemie 1865. S. 171.

³⁾ J. Pfeiffer, Zeitschr. f. angew. Chem. 1902. S. 200.

bis zum Farbenumschlage (rötlicher Farbenton) titriert. Jedes Kubikzentimeter $\frac{n}{10}$ HCl zeigt 2,8° vorübergehende Härte¹) an.

Wird bei dieser Bestimmung die vorübergehende Härte des Wassers höher gefunden, als die Gesamthärte beträgt, so weist dies auf einen Alkalikarbonatgehalt des Wassers hin.

Der Ausdruck Karbonathärte dürfte daher besser passen als die Bezeichnung vorübergehende Härte.

Die bleibende Härte eines Wassers wird in erster Linie durch die Sulfate der erwähnten Erdalkalien bedingt; sie kann aber auch durch Chloride und Nitrate verursacht sein. Der mir wiederholt in der Literatur begegnete Ausdruck Sulfat- bzw. Gipshärte eignet sich daher nicht für alle Fälle. Die Bezeichnung Mineralsäurehärte²) im Gegensatz zu Karbonathärte halte ich für weit besser.

Unter Mineralsäuren versteht man bekanntlich solche, die keinen Kohlenstoff enthalten. Selbstverständlich ist unter Mineralsäurehärte nicht eine Härte zu verstehen, die durch Mineralsäuren (Salz-, Salpeter-, Schwefelsäure) hervorgerufen wird, sondern durch ihre Verbindungen mit Kalzium und Magnesium: in gleicher Weise wie auch die Karbonathärte nicht durch die Kohlensäure als solche, sondern nur durch ihre Verbindungen mit den erwähnten beiden Elementen bedingt wird. Von anderer Seite ist der Ausdruck "Nichtkarbonathärte" für die permanente Härte vorgeschlagen worden. Auch diese Bezeichnung halte ich hierfür empfehlenswerter als den Ausdruck bleibende Härte.

Wässer mit hoher Karbonathärte scheiden auch schon, wie die Erfahrung lehrt, bei gewöhnlicher Temperatur durch Kontaktwirkung Kalziumkarbonat ab, das die Leitungsröhren allmählich immer mehr inkrustiert — Kalksinterbildung³).

¹⁾ Chem.-techn. Untersuchungsmethoden. 5. Aufl. Bd. 1. Berlin 1904. S. 775. Die Bestimmung kann später im Laboratorium erfolgen. — H. Noll, Zeitschr. f. angew. Chemie Bd. 21. 1908. S. 640 und 1455.

²) Klut, Mitteilg. a. d. Königl. Prüfungsanstalt f. Wasserversorg. usw. Heft 10. Berlin 1908. — Arb. a. d. Kais. Gesundh. Amt Bd. 38. Berlin 1911. S. 108.

³) Vgl. a. A. Frühling, Der Wasserbau. III. Teil des Handbuches der Ingenieurwissenschaften Bd. 3. Die Wasserversorgung der Städte. 4. Aufl. Leipzig 1904. S. 83, 94 und 336.

Nach meinen Beobachtungen und Erfahrungen dürften in praxi störende Ablagerungen im allgemeinen erst eintreten, wenn der Gehalt des betreffenden Wassers an Kalziumbikarbonat mehr als 200 mg in 11 — als CaO umgerechnet — beträgt. Eine bestimmte Grenze wird sich meines Erachtens schwer finden lassen, da sehr verschiedene andere Umstände wie sonstige chemische Zusammensetzung des betreffenden Wassers, Druckverhältnisse, Rohrmaterial usw. von Bedeutung sind. Über Röhrenreinigungsapparate vgl. beim Artikel Eisen.

Einen ungefähren Anhaltspunkt für die Bezeichnung der Härtestufe gibt folgende Skala:

Gesamthärtegrad ¹)	Benennung	
des Wassers		
0—4 4—8	sehr weich weich	
8—12 12—18	mittelhart ziemlich hart hart	
18—30 über 30	sehr hart	

Bezüglich der Härte eines Wassers hat der Verein für öffentliche Gesundheitspflege folgenden Satz²) aufgestellt:

"Der Härtegrad soll ein solcher sein, daß das Wasser ohne wirtschaftliche Nachteile zu allen häuslichen und gewerblichen Zwecken verwendet werden kann."

Harte Wässer sind für Wirtschaftszwecke wie Kochen und Waschen und für die meisten technischen Betriebe als: Bleichereien, Brennereien, Gerbereien, Wäschereien, Dampfkesselbetriebe, Färbereien, Zeugdruckereien, Leim-, Papier-, Tuch-, Zellulose-, Zuckerfabriken usw. wenig geeignet. Ein hoher Magnesiagehalt des Wassers stört nach M. Rubner (l. c.) besonders bei Brauereien. Allgemein ist ferner bekannt, daß Hülsenfrüchte in hartem Wasser schwer weich kochen, und die Herstellung von verschiedenen Getränken wie Kaffee, Tee usw. erschwert wird.

¹⁾ Deutsche Grade.

²) Vgl. A. Frühling, Der Wasserbau. l. c. S. 40. Ferner Hempel, Trinkwasserversorgung der Städte vom chem. Standpunkt. Vortrag auf der 49. Hauptversammlung des Vereins deutscher Ingenieure zu Dresden 1908.

Zum Waschen ist ein hartes Wasser aus dem Grunde nicht recht brauchbar, weil die Kalk- und Magnesiasalze mit den Fettsäuren der Seife unlösliche Verbindungen liefern. Außerdem verstopft die unlösliche Kalkseife die Poren der Haut und setzt sich in den Fasern der Gewebe fest, welche dadurch an Weichheit und Biegsamkeit verlieren. Die Wäsche nimmt hierbei häufig noch einen unangenehmen Geruch an. 20 Härtegrade vernichten im Liter 2,4 g und somit im Kubikmeter 2,4 kg Seife. Hieraus kann man ungefähr den Seifenverbrauch bei Verwendung eines harten Wassers einem weichen gegenüber berechnen.

Ganz besonders stören harte Wässer durch Kesselansatz, sogenannten Kesselstein. Der letztere erschwert ungemein die Wärmeübertragung, so daß bedeutend mehr Feuerung erforderlich wird. Eine Kesselsteinschicht von ca. 1 mm Stärke bedingt schon einen Mehrverbrauch an Brennstoff von rund 15 %. Weit gefährlicher ist noch im Dampfkesselbetriebe¹) die Schädigung der Kesselbleche durch Verbrennen, so daß Beulen und Risse entstehen und Explosionen erfolgen können. Der gefährlichste Kesselsteinbildner ist der Gips, der feste Krusten bildet. Schädlich ist ferner für Kesselspeisezwecke ein Wasser, welches viel Magnesiumchlorid² gelöst enthält, da hierdurch die Kesselbleche angefressen werden. Auf Fische wirkt nach M. Rubner (l. c.) Chlormagnesium zehnmal so stark wie Kochsalz.

In gesundheitlicher Beziehung hat die Härte eines Wassers nur eine untergeordnete Bedeutung. Weiches Wasser hat oft einen faden Geschmack; eine mäßige Härte erhöht die Annehmlichkeit eines Wassers für den Genuß. Wenn die Härte

¹⁾ Über Enthärtung von Wasser vgl. u. a. M. Mayer und E. G. Kleiner, Krit. Untersuch. über Wasserreinigung, Journal f. Gasbeleucht. und Wasserversorg. 1907. — E. Heidepriem, J. Bracht und G. Hausdorff, Die Reinigung des Kesselspeisewassers. 2. Aufl. Berlin 1909. — L. E. Andés, Der Kesselstein, seine Entstehung und Verhütung, Wien und Leipzig 1910. — R. Gans, Die Enthärtung von Wasser, Deutsche Vierteljahrsschr. f. öff. Gesundheitspflege 1910. Bd. 42. Heft 4. S. 545. — Fr. Barth, Die Dampfkessel, 2. Aufl. (Göschen) Leipzig 1911.

²) Protokoll 1897 der Sitzung des Internationalen Verbandes der Dampfkessel-Überwachungsvereine und J. König, Verunreinigung der Gewässer. 2. Aufl. Berlin 1899. Bd. 1. S. 95. Ferner F. Fischer, Das Wasser, seine Verwendung, Reinigung und Beurteilung. 3. Aufl. Berlin 1902. S. 28 und L. E. Andés, l. c. S. 91.

hauptsächlich eine Folge der Anwesenheit von kohlensaurem Kalk ist, so wird nach Rubner¹) auch ein verhältnismäßig härteres Wasser gut vertragen. Ein Wasser, das aber infolge eines bedeutenderen Gehaltes an Gips oder Bittersalz erheblich hart ist, erzeugt Diarrhöen und übt auf viele Personen einen nachteiligen Einfluß aus. Namentlich hält man Wasser mit einem beträchtlichen Gehalt an Salpeter und Magnesiasalzen für nicht besonders gesund.

Nach K. B. Lehmann²) schmeckt ein sehr hartes Wasser (30—40 deutsche Grade) dem Ungewohnten anfangs zuweilen nicht besonders, doch tritt schnell Gewöhnung ein. Von anfänglichen Störungen der Magendarmfunktion hat Lehmann nicht viel in Erfahrung bringen können.

In der Enzyklopädie für Hygiene von R. Pfeiffer und B. Proskauer³) äußert sich Proskauer über diese Frage wie folgt:

"Es gibt eine große Reihe nicht nur einzelner Häuser, sondern ganzer Ortschaften, deren Wasser eine Härte bis 100 deutsche Grade aufweist, ohne daß sich auch nur eine Spur von Gesundheitsschädigung bemerkbar gemacht hätte, wie es andererseits auch weite Bezirke gibt, deren Wasser sehr weich ist (0,5 deutsche Härtegrade). Auch im letzteren Falle haben sich gesundheitliche Störungen nicht gezeigt."

Von Städten, die hartes bzw. sehr hartes Wasser besitzen, seien einige angeführt: Biebrich, Göttingen, Pankow, Stuttgart, Würzburg. Von Städten mit weichem Wasser bzw. sehr weichem Wasser seien genannt: Chemnitz, Freiberg, Görlitz, Unna.

Verunreinigtes Brunnenwasser hat meist eine hohe bis sehr hohe Härte.

Für Leitungsröhren spielt besonders die vorübergehende (Karbonat-) Härte eines Wassers eine sehr große Rolle. Für das Rohrmaterial usw. sind am besten Wässer geeignet, die eine Karbonathärte von 7—9 d. Gr. aufweisen, keine freie Kohlen-

¹⁾ Lehrbuch der Hygiene. 8. Aufl. Leipzig und Wien 1907. S. 345 und P. F. Richter, Archiv f. Hygiene. Bd. 46. S. 264

²) Die Methoden der praktischen Hygiene. 2. Aufl. Wiesbaden 1901. S. 241.

³⁾ Leipzig 1905. Bd. 2. S. 510.

säure enthalten und keine oder nur eine geringe bleibende (Mineralsäure-) Härte besitzen. Vgl. a. beim Abschnitt "Blei".

Für Brauereizwecke¹) hat die Härte eines Wassers ebenfalls eine gewisse Bedeutung. So erfordert z. B. das Pilsener Bier ein sehr weiches Wasser, das Münchener Bier ein ziemlich hartes, namentlich karbonathaltiges und das Dortmunder Bier ein hartes Wasser, in dem Gips vorherrscht.

Zur schnellen Orientierung, ob ein Wasser hart ist, hat man bei der Prüfung auf Ammoniak mit Neßlers Reagens häufig schon einen recht guten Anhaltspunkt. Tritt, wie bereits beim Ammoniaknachweis näher erwähnt, bei Zusatz von Neßlers Reagens zu dem betreffenden Wasser sogleich oder innerhalb 1—2 Minuten eine weißliche Trübung oder Flockenbildung ein, so sind in der Regel mehr als 18 Härtegrade vorhanden. Mit einer derartigen Untersuchung der Härte kann man sich in vielen Fällen an Ort und Stelle schon begnügen, zumal bei einiger Übung aus dem Grade der Trübung oder Flockenbildung auch ein gewisses Urteil über höhere vorkommende Härtegrade gebildet werden kann.

Möchte man eine genauere Härtebestimmung sogleich ausführen, so kommt nach meinen Untersuchungen am besten das altbewährte Clarksche Verfahren, modifiziert nach Faißt und Knauß, mit titrierter Seifenlösung in Betracht, das bei einiger Übung gute Resultate 2) liefert. Zwecks Ausführung einer Härtebestimmung mit Seifenlösung vergleiche man die bekannten Handbücher über Wasseruntersuchungen.

Härtebestimmungen können jederzeit an eingesandten Wasserproben im Laboratorium noch ausgeführt werden, ohne daß im allgemeinen nennenswerte Veränderungen zu befürchten sind.

Bestimmung der Reaktion des Wassers.

Die Reaktion des Wassers wird mit empfindlichem Lackmuspapier bestimmt. Ein kleines, ca. 10 ccm fassendes Porzellanschälchen, das zweckmäßig mit dem zu prüfenden Wasser vorher

¹⁾ H. Seyffert, Über Weich- und Brauwasser. Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 1907. Bd. 30. S. 199 und 214.

²⁾ Klut, Über vergleichende Härtebestimmungen im Wasser. Mitteilg. a. d. Kgl. Prüfungsanstalt f. Wasserversorg. usw. Heft 10. Berlin 1908 und Zeitschr. f. Medizinalbeamte 1908. S. 16.

mehrmals ausgespült wird, füllt man mit dem frisch entnommenen Wasser. Ein roter und blauer Lackmusstreifen werden
etwa bis zur Hälfte in der Weise hineingelegt, daß beide sich nicht
berühren. Nach etwa 5—10 Minuten beobachtet man, ob eine
Verschiedenheit der Färbung an den Streifen eingetreten ist. Man
muß diese Zeit ziemlich genau innehalten, weil die Mehrzahl der
Wässer gegen Lackmus anfangs neutral reagieren; erst nach und
nach wirken die im Wasser gelöst enthaltenen Substanzen auf den
Indikator ein. Das fast in jedem Wasser gelöst enthaltene Kalziumund Magnesiumbikarbonat reagieren nur allmählich auf den obigen
Farbstoff; und zwar, trotzdem beide Verbindungen als sogenannte
saure Karbonate bezeichnet werden, ist die Reaktion je nach dem
Gehalte eines Wassers an diesen Salzen schwach bis deutlich
alkalisch. Der rote Lackmusstreifen wird also gebläut.

Wird rotes Lackmuspapier gebläut und blaues gerötet, was zuweilen stattfindet, so spricht man von amphoterer Reaktion.

Die Ausführung dieser Bestimmung am Orte der Entnahme ist von nicht unwesentlicher Bedeutung, da bei der späteren Prüfung im Laboratorium bereits Veränderungen an dem Wasser vor sich gegangen sein können. Wässer, die beispielsweise freie Kohlensäure gelöst enthalten und demgemäß auf Lackmuspapier mehr oder weniger sauer reagieren, können durch den Transport, besonders wenn die Flaschen nicht ganz mit dem Wasser angefüllt sind, diese zum Teil verloren haben. Die saure Reaktion eines Wassers wird auch vielfach durch die Anwesenheit organischer Stoffe — sog. Huminstoffe — bedingt, welche aus torfreichen Bodenschichten — Moorland — stammen. Im allgemeinen weisen aber die meisten Trinkwässer eine schwach alkalische Reaktion gegen Lackmus auf. Wässer mit saurer Reaktion wirken mehr oder weniger aggressiv auf Metalle, Mörtel usw. 1).

In erster Linie kommt in hygienischer Hinsicht die Angreifbarkeit solcher sauren Wässer auf Bleileitungen in Betracht. Man kann von vornherein annehmen, daß sauer reagierende

¹⁾ H. Wehner, Sauerkeit der Gebrauchswässer. 1904. S. 4 und 76. Ferner J. Barth, Techn. Gemeindeblatt 1908. Nr. 24; Chem.-Ztg. 1905. Nr. 97; Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- und Genußm. 1905 Bd. 10. Heft l und 2. Zerstörung eines Betonkanals durch saure Wässer. — J. Tillmans, Gesundh.-Ing. 1911. Nr. 9.

Wässer fast stets bleilösende Eigenschaften besitzen ¹). Ferner eignen sich solche Wässer nicht zum Kesselspeisen, da sie Korrosionserscheinungen hervorrufen können ²).

Wässer mit stark alkalischer Reaktion stammen häufig aus neuen Kesselbrunnen³), deren Wände noch von der Herstellung teilweise Kalkhydrat enthalten. Solche Wässer schmecken auch mehr oder weniger laugenhaft. Die Alkaleszenz des Wassers verliert sich meist nach einiger Zeit durch längeres Abpumpen des Brunnens und durch die Einwirkung der im Wasser und in der Luft enthaltenen Kohlensäure.

Bakteriologische Untersuchung.

Die bakteriologische Wasseruntersuchung hat im Grunde genommen den Zweck, festzustellen, ob ein Wasser pathogene Bakterien enthält oder enthalten kann. Da aber der direkte Nachweis dieser (Typhus-, Ruhr- und Cholerabazillen kommen hauptsächlich in Betracht) schwierig und oft unmöglich ist, so begnügt man sich in der Regel mit der Feststellung gewisser Indikatoren und schließt von diesen auf die Beschaffenheit des Wassers in gesundheitlicher Beziehung. Solche Indikatoren sind die Keimzahl und der Nachweis etwa vorhandener Fäkalverunreinigung des betreffenden Wassers.

Die Keimzählung mittels Gelatineplatten ist zurzeit die am meisten angewendete Methode bei der bakteriologischen Wasseruntersuchung. Eine ausschlaggebende Bedeutung kommt dieser Methode, soweit es sich um Trink- und Brauchwasser handelt, für die Beurteilung filtrierten Oberflächenwassers

¹⁾ Houston, On lead-poisoning and water supplies. Report by Dr. Houston on moorland waters in regard of their action on lead. (Thirthieth annual Report of the local Government board 1900/01. Supplement in continuation of the report of the medical officier for 1900/01. London 1903. Vol. I and II. — G. Kühnemann, Über die Verwendbarkeit verschiedener Rohrmaterialien für Hauswasserleitungen mit besonderer Berücksichtigung der Bleiröhren. Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Med. u. öffentl. Sanitätswesen. 3. Folge. 1904. S. 338. Nr. 3. — H. Wehner, l. c. S. 23.

²⁾ Tiemann-Gärtner, Untersuchung u. Beurteilung d. Wässer. Braunschweig. 4. Aufl. 1895. S. 769. — Zeitschr. Ver. deutsch. Ing. 1896. S. 609, und H. Ost, Lehrbuch d. chem. Technologie. 6. Aufl. Hannover 1907. S. 44 ff.

³⁾ Vgl. a. H. Ost, l. c. S. 246.

zu, weil eine starke Herabsetzung der Keimzahl im filtrierten Wasser ein Zeichen für das ordnungsmäßige Arbeiten der Filter Ein befriedigendes Filtrat soll beim Verlassen des Filters in der Regel nicht mehr als ungefähr 100 Keime im Kubikzenti meter enthalten 1). Bei der Untersuchung von Grundwasser ist dagegen die Grenzzahl von ca. 100 Keimen, die für filtriertes Oberflächenwasser im allgemeinen ihre Gültigkeit hat, nicht anwendbar. Grundwasser aus Quellen und Rohrbrunnen muß vollkommen oder doch fast keimfrei sein, wenn anders es in gesundheitlicher Beziehung nicht beanstandet werden soll. Doch ist hierbei zu beachten, daß durch die Arbeiten bei der Anlegung, Ausbesserung usw. von Brunnen unvermeidlich mit Teilchen der Erdoberfläche Bakterien in die Tiefe gebracht werden, zu deren Herausspülung durch das geförderte Wasser immer eine gewisse, manchmal ziemlich lange Zeit erforderlich ist. Bei neu angelegten Brunnen sind deshalb bakteriologische Untersuchungen erst einige Zeit nach der Ausführung der Wasserfassung vorzunehmen.

Bei Kesselbrunnen kann die Feststellung von Keimzahlen selbst bis zu mehreren Hundert Keimen im Kubikzentimeter ganz belanglos sein, weil im Brunnenkessel Gelegenheit zur Bakterienvermehrung gegeben ist, so daß die wirkliche Zahl der im Grundwasser vorhandenen Keime nicht zu ermitteln ist.

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

Bei Flußverunreinigungen geringeren Grades, z.B. hervorgerufen durch Einleiten von häuslichem Abwasser in den Vorfluter läßt sich häufig mittels der Keimzählung noch eine nachteilige Beeinflussung des Flusses feststellen, während der chemische Nachweis nicht mehr gelingt²). In dem Anstalts-Gutachten über die Zulässigkeit der Fäkalienabschwemmung der Stadt Hanau in den Main³), kommen die Berichterstatter

Grundsätze f. d. Reinigung von Oberflächenwasser durch Sandfiltration. Rundschreiben des Reichskanzlers vom 13. Jan. 1899. Anlage zu § 4. Veröffentl. d. Kaiserl. Gesundheitsamtes 1899. S. 108.

²) Vgl. u. a. H. Salomon, Über bakteriol., chem. u. physikal. Rhein-wasserunters. Vierteljahrsschrift f. gerichtl. Medizin u. öffentl. Sanitätswesen 1901. 3. Folge. Bd. 21. Suppl.-Heft.

³) Mitteilung a. d. Kgl. Prüfungsanstalt f. Wasservers. u. Abwässerbeseitigung. Heft 5. Berlin 1905. S. 88.

M. Marsson, O. Spitta und K. Thumm zu folgendem Schluß: "Eine Verunreinigung des Mainstroms durch die Hanauer Abwässer läßt sich zurzeit chemisch kaum nachweisen. Die bakteriologische Untersuchung dagegen zeigt deutlich die Verunreinigung des Flußwassers durch die Hanauer Sielwasser an." In dieser Hinsicht hat die quantitative Feststellung des Bakteriengehaltes für die Beurteilung des Reinheitsgrades vom Oberflächenwasser oft eine nicht unwesentliche Bedeutung. Vgl. auch C. Günther S. 289.

Sollen Brunnen, Wasserläufe usw. auf pathogene Bakterien untersucht werden, so muß auch nach Rubner 1) der Bodenschlamm berücksichtigt werden.

Das Anlegen der Platten hat tunlichst sofort nach der Entnahme, spätestens aber nach drei Stunden zu erfolgen; im letzteren Falle sind die entnommenen Proben während der wärmeren Jahreszeit in Eis verpackt zu transportieren. Da man bei Bestimmung der Keimzahl je nach dem verwendeten Nährboden, der Bebrütungstemperatur, der Dauer der Bebrütung und der bei der Zählung angewendeten Vergrößerung bei ein und derselben Wasserprobe recht verschiedene Keimzahlen erhalten kann, ist es, um die einzelnen Untersuchungsresultate miteinander vergleichen zu können, unbedingt notwendig, stets dieselbe Methode anzuwenden. Es ist deshalb vom Kaiserlichen Gesundheitsamt ²) eine Nährgelatine von ganz bestimmter Zusammensetzung angegeben. Ferner soll die Zählung der Kolonien bei einer Bebrütungstemperatur von 22° nach 48 Stunden unter Anwendung einer Lupe von bestimmter Vergrößerung erfolgen.

Nachstehend die Vorschrift für die Zubereitung der Nährgelatine:

Fleischextraktpepton-Nährgelatine.

¹⁾ Archiv f. Hygiene 1903, Bd. 46, S. 14.

²⁾ W. Ohlmüller u. O. Spitta, die Untersuchung und Beurteilung des Wassers u. des Abwassers. 3. Aufl. Berlin 1910. S. 251 ff.

 $^{^{3})}$ Vgl. Veröffentl. des Kaiserl. Gesundheitsamtes 1899. S. 108 u. W. Ohlmüller u. O. Spitta l. c. S. 251.

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	100	
zugefügt, und nach dem Quellen und Erweichen der Gelatine		
wird die Auflösung durch (höchstens halbstündiges) Erhitzen		
im Dampfe bewirkt.		
Darauf werden der siedendheißen Flüssigkeit dreißig		
Teile Normalnatronlauge 1)	30	
zugefügt und jetzt tropfenweise so lange von der Normal-		
natronlauge zugegeben, bis eine herausgenommene Probe		
auf glattem, blauviolettem Lackmuspapier neutrale Re-		
aktion zeigt, d. h. die Farbe des Papiers nicht verändert.		
Nach viertelstündigem Erhitzen im Dampfe muß die Gelatine-		
lösung nochmals auf ihre Reaktion geprüft und, wenn nötig,		
die ursprüngliche Reaktion durch einige Tropfen der Normal-		
natronlauge wieder hergestellt werden. Alsdann wird der so		
auf den Lackmusblauneutralpunkt eingestellten Gelatine		
Ein und ein halber Teil kristallisierte, glasblanke (nicht		
verwitterte) $Soda^2$)	$1^{1}/_{2}$	
zugegeben und die Gelatinelösung durch weiteres, halb- bis		
höchstens dreiviertelstündiges Erhitzen im Dampfe geklärt		
und darauf durch ein mit heißem Wasser angefeuchtetes,		
feinporiges Filtrierpapier filtriert.		
Unmittelbar nach dem Filtrieren wird die noch warme Gelatine		
zweckmäßig mit Hilfe einer Abfüllvorrichtung, z. B. des Tres-		

Unmittelbar nach dem Filtrieren wird die noch warme Gelatine zweckmäßig mit Hilfe einer Abfüllvorrichtung, z. B. des Treskowschen Trichters, in sterilisierte (durch einstündiges Erhitzen auf 130 bis 150° im Trockenschranke) Reagenz-Röhren in Mengen von 10 ccm eingefüllt und in diesen Röhren durch einmaliges 15 bis 20 Minuten langes Erhitzen im Dampfe sterilisiert. Die Nähr-Gelatine sei klar und von gelblicher Farbe. Sie darf bei

¹⁾ An Stelle der Normalnatronlauge kann auch eine vierprozentige Natriumhydroxydlösung angewandt werden.

²) Statt 1,5 Gewichtsteile krist. Soda können auch 10 Raumteile Normel-Sodalösung genommen werden.

Temperaturen unter 26° nicht weich und unter 30° nicht flüssig werden. Blauviolettes Lackmuspapier werde durch die verflüssigte Nähr-Gelatine deutlich stärker gebläut. Auf Phenolphthalein reagiere sie noch schwach sauer.

Ein schwacher Punkt der Gelatineplattenmethode ist der, daß es mit ihr nicht möglich ist, solche Keime, die ein Zeichen bedenklicher Verunreinigung des Wassers sind, von harmlosen Bakterien in praktisch anwendbarer Weise zu unterscheiden. Ein weiterer Nachteil dieser Methode ist es, daß nur geringe Mengen Wasser (höchstens einige Kubikzentimeter) wirklich untersucht werden, so daß es Sache des Zufalls ist, ob die kleine Probe wirklich ein richtiges Bild von der Beschaffenheit des Wassers gibt.

Weniger hervor treten diese Mängel bei der Methode des Nachweises von Fäkalverunreinigung im Wasser, welche Eijkman¹) angegeben hat. Diese beruht darauf, daß das Bacterium coli der Warmblüter (Mensch, Säugetiere und Vögel) auch bei höherer Temperatur (46°) in traubenzuckerhaltigen Nährlösungen noch Gärung hervorruft, eine Eigenschaft, die bisher bei keinem harmlosen Wasserkeim gefunden worden ist. Eijkmansche Probe, deren Ausführung leichter ist als die Anlegung von Gelatineplatten, hat auch den Vorteil, daß mit Leichtigkeit 100 ccm Wasser und mehr zur Untersuchung herangezogen werden können. Infolgedessen ist der Rückschluß von dem Ausfall der Eijkmanschen Probe auf die Beschaffenheit des betreffenden Wassers sicherer als von der Keimzahl der Gelatineplatten. Ferner ist die Eijkmansche Probe ein besserer Indikator für bedenkliche Verunreinigungen eines Wassers, weil durch sie viele harmlose Wasserbakterien, die an niedrigere Temperaturen gewöhnt sind, ausgeschaltet werden. Die pathogenen Bakterien, bei denen eine Verbreitung durch das Wasser in Betracht kommt, werden hauptsächlich oder ausschließlich mit den Fäkalien ausgeschieden; daher ist ein Wasser, bei dem Fäkalverunreinigung nachzuweisen ist, in Gefahr, gelegentlich

¹⁾ Eijkman, Die Gärungsprobe bei 46° als Hilfsmittel bei der Trinkwasseruntersuchung. Zentralbl. f. Bakt. usw. 1904. I. Abt. Orig.-Bd. 37. S. 742, und Nowack, Anstaltsmitteilungen 1907. Heft 9. Ferner F. Worthmann, Anstaltsmitteilungen 1907. Heft 9. S. 185. J. Petruschky und H. Pusch, Zeitschr. f. Hygiene und Infektionskrankheiten 1903. S. 304 ff.

auch einmal mit den oben genannten pathogenen Bakterien infiziert zu werden.

Behufs Ausführung der Eijkmanschen Probe verwendet man zur Untersuchung bei Trinkwasser im allgemeinen 100 ccm. Das Ansetzen der Probe geschieht in folgender Weise:

100 ccm des betreffenden Wassers werden zu 15 ccm Eijkmanscher Nährlösung (10 g Traubenzucker, 10 g Pepton. siccum Witte, 5 g Kochsalz und 100 ccm Ag. dest.) in einem Gärkolben zugesetzt und bei 46° 24 Stunden lang gehalten. Ist innerhalb dieser Zeit keine Gasbildung im Kolben aufgetreten, so empfiehlt es sich, 100 ccm des betreffenden Wassers mit gleichen Teilen Nährbouillon bei 37º 24 Stunden lang anzureichern, von dieser Bouillonanreicherung etwa 1 ccm im Dunbarschen Gärröhrchen mit verdünnter Eijkmanscher Lösung (1 g Traubenzucker, 1 g Pepton. siccum Witte, 0,5 g Kochsalz und 100 ccm Aq. dest.) zu versetzen und 24 Stunden bei 46° zu halten. In manchen Fällen gelingt es auf diese Weise, noch einen positiven Ausfall der Eijk. manschen Probe zu erzielen, d. h. den Nachweis fäkaler Verunreinigung des Wassers zu führen¹). Um Zeit zu sparen, kann man natürlich auch gleich von vornherein diese Bouillonanreicherung mit ansetzen oder einen ebenso beschickten Gärkolben wie bei 46° auch bei 37° halten.

Bei Oberflächenwasser²) stellt man die Eijkmansche Probe mit 1 ccm bzw. Bruchteilen eines ccm an und verwendet hierzu Dunbarsche Gärröhrchen, die mit verdünnter — 1 proz. — Eijkmanscher Lösung 24 Stunden bei 46° gehalten werden.

Die im vorstehenden erwähnten Apparate werden von der Firma Paul Altmann in Berlin aus sterilisierfähigem Glas vorschriftsmäßig angefertigt.

Fig. 9 zeigt einen Glaskolben zur Aufnahme von ca. 100 ccm Wasser. Preis 1,50 M.

Fig. 10 do. mit federndem Metallfuß. Preis 2,50 M.

Fig. 11. Gärröhrehen nach Dunbar. Preis $0,20~\mathrm{M}.$

¹) K. Nowack, Mitt. a. d. Königl. Prüfungsanstalt f. Wasserversorg. usw. Heft 9. Berlin 1907. S. 202 ff.

^{. &}lt;sup>2</sup>) Vgl. auch Kißkalt und Hart mann, Praktikum der Bakteriologie und Protozoologie. Jena 1907.

Die Eijkmansche Probe als Indikator für Fäkalverunreinigung ist von J. Bulir¹), Christian²), C. Hagemann³), G. Neumann⁴), J. Thomann⁵), Ohlmüller und Spitta⁶), R. Hilger-

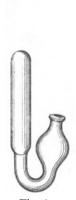


Fig. 9. Gärungskolben nach Eijkman.



Fig. 10. Gärungskolben nach Eijkman mit Fuß.



Fig. 11. Dunbarsches Gärröhrchen.

mann⁷) und W. Fromme⁸) als zuverlässig oder wertvoll bezeichnet worden. Kruse⁹), Konrich¹⁰) und A. Gärtner¹¹) kommen allerdings zu einem etwas abweichenden Ergebnis.

¹⁾ Archiv f. Hygiene 1907. Bd. 62. S. 1-13.

²) Archiv f. Hygiene 1905. Bd. 54. S. 386.

Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Medizin und öffentl. Sanitätswesen.
 Folge. 1905. Bd. 29. Heft 2. S. 424.

⁴⁾ Archiv f. Hygiene 1906. Bd. 59. Heft 2. S. 174.

⁵⁾ Schweizer. Wochenschr. Chem. und Pharm. 1906. S. 113. Ferner Hygienische Rundschau 1907. S. 857.

 $^{^{6})\;}$ Unters. u. Beurt. d. Wassers u. Abwassers. 3. Aufl. Berlin 1910. S. 276.

⁷⁾ Der Wert des B. coli-Befundes z. Beurt. d. Reinh. eines Wassers, in: Klin. Jahrb. Bd. 22. 1909. S. 336.

⁸⁾ Über die Beurt. d. Colibakterienbefundes im Trinkwasser, in: Zeitschr. f. Hyg. Bd. 65. 1910. S. 251.

y) Zeitschr. f. Hygiene und Infektionskrankheiten 1908. Bd. 59. S. 6—94.

¹⁰) Zur Bewert. d. Bact. coli im Wasser, in: Klin. Jahrb. Bd. 23. 1910. S. 1.

¹¹) Bact. Coli als Indikator f. fäk. Verunrein. eines Wassers, in: Zeitschr. f. Hyg., Bd. 67. 1910. S. 55.

Entnahme von Wasserproben. Die erste Vorbedingung für jede bakteriologische Wasseruntersuchung ist die einwandfreie Entnahme der betreffenden Wasserproben¹).

Aus Pumpbrunnen²) fängt man das zu prüfende Wasser in



Fig. 12.
Abschlagapparat
nach SclavoCzaplewski

sterilen Reagenzgläschen nach Abbrennen ihres Randes nach längerem — 20 bis 30 Minuten dauerndem — Abpumpen auf. Aus offenen Brunnen, Quellen, Wasserläufen usw. entnimmt man die Wasserprobe durch Herablassen eines sterilen, beschwerten Röhrchens an einer Schnur, oder man verwendet hierzu besondere Apparate³), welche auch zur Entnahme von Wasser aus größeren Tiefen dienen — "Abschlagapparate".

Von den zahlreichen in der Praxis gebräuchlichen Apparaten sei einer abgebildet, der sich stets gut bewährt hat. Es ist dies der nach Sclavo-Czaplewski konstruierte Abschlagapparat, bei dem ein Senklot mit einer Metallklammer an einer Schnur in die Tiefen hinab gelassen wird. In dieser Klammer befindet sich ein luftleeres Glasröhrchen mit ausgezogener und umgebogener, zugeschmolzener Spitze, die in der gewünschten Tiefe mittels eines Fallgewichtes abgeschlagen wird, so daß das zu untersuchende Wasser in das Glasröhrchen

eintritt (Fig. 12). Preis komplett ca. 18 M.

Prüfung auf Eisen.

Viele Grundwässer, namentlich diejenigen der norddeutschen Tiefebene, zeichnen sich, wie die Erfahrung lehrt, durch einen nicht unbedeutenden, ja bisweilen sogar recht hohen Eisengehalt⁴) aus.

Ygl. C. Günther, Einführung in das Studium der Bakteriologie.
 Aufl. Leipzig 1906. S. 270 ff.

²) R. Abel, Bakteriologisches Taschenbuch. 14. Aufl. Würzburg 1910.

³) Schuhmacher, Gesundheitsingenieur 1904. S. 418 ff. und Abschnitt über: "Die Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffes", wo zwei bakteriologische Abschlagapparate ebenfalls beschrieben werden.

⁴⁾ Über die Art und Weise, wie ein Grundwasser eisenhaltig wird. vgl. u. a. G. Oesten, Journal f. Gasbeleuchtung u. Wasserversorg. 1908. Nr. 10. S. 203.

In den meisten Fällen ist das Eisen in diesen Wässern in Form von doppelkohlensaurem Eisenoxydul (Ferrobikarbonat) gelöst, das eine äußerst leicht oxydierbare Verbindung darstellt. Schon durch Zutritt von wenig atmosphärischer Luft zu einem derartigen Wasser tritt nämlich unter Abspaltung von Kohlensäure Umwandlung in das im Wasser nicht lösliche Eisenhydroxyd ein, da kohlensaures Eisenoxyd (Ferrikarbonat), das theoretisch sich bilden müßte, unbeständig ist:

$$\begin{array}{ll} 2 \operatorname{Fe(HCO_3)_2} + \operatorname{O} + \operatorname{H_2O} &= \operatorname{Fe_2(OH)_6} + 4 \operatorname{CO_2} \\ \text{Ferrobikarbonat} & \text{Eisenhydroxyd} \end{array}$$

Der Vorgang der Eisenausscheidung läßt sich oft bei solchen Wässern schön beobachten. Das aus der Tiefe geförderte Wasser sieht in der Regel anfangs klar und farblos aus. Aber schon nach relativ kurzer Zeit der Aufbewahrung der Probe an der Luft erhält das Wasser einen leichten Schleier, welcher zusehends an Stärke zunimmt. Das Wasser wird bei gleichzeitiger Gelbfärbung sodann opalisierend und schließlich milchig trübe. Unter Abscheidung von gelbbraunen Flöckchen von Eisenhydroxyd klärt es sich endlich meist wieder völlig und wird farblos. Bei vielen Wässern geht diese Eisenausscheidung verhältnismäßig schnell — in einigen Stunden: — bei manchen Wässern sind hierzu Tage, auch wohl Wochen erforderlich. Der Grund hierfür liegt teils in dem mehr oder minder hohen Eisengehalt, teils, und zwar vorwiegend, in der chemischen Zusammensetzung des Wassers überhaupt. allgemein läßt sich jedoch sagen, daß durch Schütteln der betreffenden Wasserprobe mit Luft sich die Eisenausfällung in den weitaus meisten Fällen erheblich beschleunigen läßt, sofern das Eisen sich auf solche Weise überhaupt ausscheiden läßt¹).

Gesundheitsschädlich ²) ist der hohe Eisengehalt eines Wassers im allgemeinen nicht. Die Appetitlichkeit eines Wassers wird hierdurch aber infolge der Trübung und Bildung von braunen Eisenhydroxydflöckchen nicht unwesentlich herabgesetzt. Auch

¹⁾ Vgl. auch L. Darapsky, Das Gesetz der Eisenabscheidung aus Grundwässern. Gesundheit 1906. Nr. 13 und 14. Ferner Journal f. Gasbel. und Wasservers. 1907. Nr. 52.

²) Vgl. M. Rubner, Lehrbuch der Hygiene. 8. Aufl. Leipzig und Wien 1907. S. 366 und 367, und C. Flügge, Grundriß der Hygiene. 6. Aufl. Leipzig 1908. S. 132—133.

leidet der Geruch und besonders der Geschmack¹) des Wassers stark (tintenartig, bei hohen Eisengehalten). 1,5 mg Eisen (Fe), in 1 l destillierten Wassers in Form von Ferrobikarbonat gelöst, konnte ich deutlich schmecken.

Für viele Wirtschaftszwecke, wie z. B. Waschen, ist der Eisengehalt direkt störend durch Erzeugung von Rostflecken; außerdem verleiht er der Wäsche einen unangenehmen (muffigen) Geruch Das Eisen haftet an den im Haushalt verwendeten Gefäßen sowie an den Gewebefasern ziemlich fest. Zur Bereitung von Kaffee. Tee usw. ist eisenhaltiges Wasser wenig oder gar nicht geeignet. Für verschiedene technische Betriebe wie Bleichereien, Gerbereien, Färbereien, Zeugdruckereien, Wäschereien, Leim-, Stärke-, Papierfabrikation, Herstellung photographischer Platten, künstlicher Zellstoffseide usw. ist eisenhaltiges Wasser nicht anwendbar. Ebensowenig eignet es sich zur Bewässerung von Gartenanlagen, zur Speisung öffentlicher Springbrunnen usw., da es die Figuren und Becken mit braunem Eisenoxyd (Eisenocker) überzieht. Ferner ist eisenhaltiges Wasser ungeeignet für eine Zentralversorgung, da es leicht Verschlammungen des Rohrsystems und die damit verbundenen Kalamitäten — als Betriebsunterbrechungen usw. - herbeiführen kann.

Im Molkereibetriebe²) verleiht eisenhaltiges Wasser der Milch, dem Rahm und der Butter metallischen (tintenartigen) Geschmack und erzeugt im Käse Rostflecke.

Die Glas- und Tonwarenindustrie braucht ebenfalls eisenfreies Wasser.

Oberflächenwasser, das Eisenoxydschlamm führt, ist für Fische³) sehr schädlich, da sich das fein verteilte Eisen beim

¹⁾ Insofern entspricht alsdann ein solches Wasser nicht mehr den Anforderungen, die man an ein gutes Trinkwasser stellt. In dem gemeinsamen Erlaß der Minister der geistlichen, Unterrichts- und Medizinalangelegenheiten und des Innern vom 23. April 1907, betreffend die Gesichtspunkte für Beschaffung eines brauchbaren, hygienisch einwandfreien Wassers, Ministerial-Blatt f. Medizinal-u. med. Unterrichts-Angelegenheit. 1907. Bd. 7. Nr. 11. S. 158—185 heißt es bei § 3: "Das Wasser selbst soll möglichst farblos, klar, gleichmäßig kühl, frei von fremdartigem Geruch und Geschmack, kurz von solcher Beschaffenheit sein, daß es gern genossen wird."

²⁾ A. Hesse, Molkerei-Ztg. 1905. S. 181.

³⁾ B. Hofer, Allg. Fischerei-Ztg. 1894. S. 394.

Atmen der Fische mit dem Atemwasser auf die Kiemen festsetzt und somit Erstickung hervorruft.

Der Eisengehalt der Grundwässer ist, wie bereits erörtert, recht verschieden. Wässer mit mehr als 10 mg Eisen (Fe) in 11 beobachtet man öfters. Ein Eisengehalt von 1-3 mg Fe in 1 1 kommt vielfach in eisenhaltigen Wässern vor. In der Regel findet man, daß die eingangs erwähnten typischen Eisenausscheidungen aus Wässern bei Berührung mit der atmosphärischen Luft erst dann eintreten, wenn der Eisengehalt mehr als 0.2 mg Fe in 1 Liter beträgt. Unter dieser Grenze treten nur selten Eisenausscheidungen ein. Es sind aber auch Fälle bekannt, bei denen das Eisen trotz eines höheren Gehaltes an Eisenverbindungen infolge der eigenartigen chemischen Zusammensetzung des Wassers ohne weiteres nicht zur Ausscheidung gelangt. Bei den vielen Wasseruntersuchungen stellte der Verfasser ebenfalls fest. daß Wässer mit relativ viel organischen Substanzen¹) (Huminstoffen) - angezeigt durch den hohen Kaliumpermanganatverbrauch - das Eisen für gewöhnlich nur schwer ausscheiden. Derartige Wässer entstammen sehr häufig moorigem Untergrund und sind in der Regel durch folgende Merkmale²) noch charakterisiert: Geruch: dumpfig, moorig; Geschmack: fade; Reaktion: neutral bis sauer: Farbe: je nach dem Gehalt an Huminstoffen, schwach gelblich bis gelbbraun. Für Wasserversorgungen sind daher Wässer mit einem Gehalt von mehr als 0,2 mg Fe im Liter im allgemeinen nicht besonders geeignet, da dieser Umstand bereits genügt, um die bekannten Mißstände als Ablagerungen und Verstopfungen in den Röhren³) usw. hervorzurufen. Mit wachsendem Eisengehalt werden naturgemäß auch die Übelstände in der Regel größer. Häufig werden

¹⁾ Dunbar, Zeitschr. f. Hygiene 1896, S. 105.

²) Klut, Über den Nachweis von Humussubstanzen im Wasser, Pharm. Ztg. 1906. Nr. 51. S. 777 u. 778.

³) Im Anschluß hieran sei kurz erwähnt, daß zur Entfernung dieser Ablagerungen aus den Rohrleitungen Nowotnys Röhren-Reinigungsapparat, z. B. von der A.-G. Hannoversche Eisengießerei, Misburg in Anderten, sich in praxi gut bewährt hat. Vgl. auch Schorler, Die Rostbildung in den Wasserleitungsröhren, Zentralbl. f. Bakteriol. II. Abt. 1906. Bd. 15. Nr. 17 u. 18. Ferner Ermel, Ergebnisse mit Rohrreinigungsapparaten am Wasservohrnetze der Stadt Krefeld. Journal f. Gasbeleucht. u. Wasserversorgung 1907. Nr. 30. s. S. 695—697.

diese Verschlammungen noch durch das Auftreten von Eisenund Manganbakterien — in Frage kommen in erster Linie Chlamydothrix, Gallionella und Crenothrix — vermehrt, welche durch mächtige Wucherungen die Rohrleitungen verengen oder verschlammen können.

Besonders die Gattung Chlamydothrix besitzt häufig dicke Gallertscheiden, welche sich durch Einlagerung von Eisenverbindungen stark bräunen. Durch diese verquollenen, stark mit Eisen imprägnierten Scheiden wird das Volumen der abgelagerten Massen erheblich vermehrt.

Im nachstehenden seien einige Literaturzitate über Eisenund Manganbakterien im Wasser mitgeteilt:

- 1. Cohn, Über den Brunnenfaden (Crenothrix polyspora). Beiträge z. Biologie der Pflanzen. Bd. 1. 1870.
- Zopf, W., Untersuchung über Crenothrix polyspora, die Ursache der Berliner Wasserkalamität. Berlin 1879.
- Molisch, Hans, Die Pflanze in ihren Beziehungen zum Eisen. Jena 1892. — Die Eisenbakterien. Jena 1910.
- Rullmann, W., Die Eisenbakterien in Franz Lafar, Handbuch der techn. Mykologie. Bd. 3. Abschnitt II. S. 193—213. Jena 1904—1906.
- v. Raumer, E., Über das Auftreten von Eisen und Mangan in Wasserleitungswasser. Zeitschr. f. analyt. Chemie. Bd. 42. 1903. S. 590.
- Beythien, A., Über ein Vorkommen von Eisenbakterien im Leitungswasser. Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs u. Genußm. Bd. 9. 1905.
 S. 529.
- Beythien, A., Hempel, H., Kraft, L., Beiträge zur Kenntnis des Vorkommens v. Crenothrix polyspora in Brunnenwässern. l. c. Bd. 7. 1904. S. 215.
- Schorler, B., Die Rostbildung in den Wasserleitungsröhren. Zentralblatt f. Bakteriologie, Parasitenkunde u. Infektionskrankheiten. 1906.
 Bd. 15. Abteilg. II. S. 564, ferner 1904. Bd. 12. Abteilg. II. S. 681.
 Beiträge z. Kenntnis der Eisenbakterien.
- Adler, O., Über Eisenbakterien in ihrer Beziehung zu den therapeutisch verwendeten natürlichen Eisenwässern, Zentralblatt f. Bakteriologie. 1904. Bd. 11. Abteilg. II. S. 215 u. 277.
- 10. Migula, System der Bakterien. Jena 1897-1900.
- Kolkwitz, R., Schizomycetes, Spaltpilze (Bakteria). Krypt.-Fl. d. Mark Brandenburg, 1909. Bd. 5. S. 1—186.

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

In der Praxis besteht ein Bedürfnis, die Höhe des Eisengehaltes in bestimmte Klassen¹) einzuteilen. Bei dieser Gruppierung wird man die Anforderungen, die bei größeren Zentralwasserversorgungen zu stellen sind, zu unterscheiden haben von den Bedürfnissen der Wasserversorgung im kleinen, wie bei Brunnen, kleineren Quellwasserleitungen usw.

I. Für größere Zentralwasserversorgungen kann man einen Eisengehalt bis zu 0,2 mg Fe in 11 Wasser als gering bezeichnen, weil er in solchen Fällen keine erheblichen Störungen im Betriebe und in der Verwendung hervorruft und eine künstliche Enteisenung des Wassers nicht absolut notwendig ist.

Für gewisse technische Betriebe²), z. B. Färbereien, Wäschereien, Papierfabrikation usw. usw. wäre indessen als Grenze des zulässigen Eisengehaltes bei dem zur Verwendung gelangenden Wasser schon 0,1 mg Fe im Liter anzusehen, wenn nicht wie bei Kunstbleichereien, Fabrikation sehr feiner weißer Papiere auch diese Menge bereits stören kann, und nur ein nahezu eisenfreies Wasser brauchbar ist. Eine dauernde gleichmäßige Herabsetzung des Eisengehaltes eines Wassers bis 0,1 mg Fe im Liter dürfte daher auch für die meisten technischen Zwecke ausreichend sein.

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

Als mittlerer Eisengehalt wäre ein solcher von 0,2 bis 1,5 mg Fe im Liter Wasser anzusehen. Eine Enteisenung ist bei dieser Gruppe von Wässern, sobald sie zur Speisung größerer Wasserleitungen herangezogen werden, entschieden nötig; sie

¹⁾ Klut, Gesundheit 1907. Nr. 19.

²⁾ Vgl. auch Welwart, Eisenfreies Wasser in der Textilindustrie. Chem.-Ztg. 1907. S. 329.

macht aber in der Regel keine besonderen Schwierigkeiten, selbst wenn die Enteisenungsanlage in das Drucksystem eingeschaltet ist. Mehr als 1,5 bis 3 mg Fe in 1 l Wasser wird wenigstens in der norddeutschen Tiefebene seltener angetroffen. Die Entfernung des Eisens macht bei derartigen Wässern manchmal schon gewisse Schwierigkeiten. Man darf vielleicht daher bei mehr als 3 mg Fe im Liter von einem hohen Eisengehalte der Wässer sprechen.

Literatur über Enteisenung des Wassers bei Zentralversorgungen.

- C. Bärenfänger, Enteisenung von Grundwässern, in Th. Weyl, Die Betriebsführung städtischer Werke. Bd. I. Wasserwerke. Leipzig 1909. S. 162.
- L. Darapsky, Enteisenung von Grundwasser. Leipzig 1905, und das Gesetz der Eisenabscheidung aus Grundwässern. Leipzig 1906.
- 3. O. Kröhnke, Die Reinigung des Wassers. Stuttgart 1900.
- 4. O. Lueger, Die Wasserversorgung der Städte. II. Abteilg. Leipzig 1908. Der städtische Tiefbau. Bd. 2.
- G. Oesten in A. Frühling, Der Wasserbau. 3. Teil des Handbuchs der Ingenieurwissenschaften. Bd. 3. Die Wasserversorgung der Städte. 4. Aufl. Leipzig 1904.
- Prigge, Über neuere Enteisenungssysteme, Hygien. Rundschau. Bd. 19. 1909. S. 1161.
- Schmidt und Bunte, Über die Vorgänge bei der Enteisenung des Wassers. Journal f. Gasbeleuchtung u. Wasserversorg. Bd. 46. 1903. Nr. 25. S. 481.
- 8. H. Schwers, Die Enteisenung der Trinkwässer in Deutschland und in den Niederlanden. Wasser und Abwasser. Bd. 1. 1909. S. 116.
- 9. H. Többen, Über die besten Verfahren der Reinigung des Grundwassers von Eisen und Mangan. Gesundheits-Ing. 1907. Nr. 46. und 47.
- 10. R. Weyrauch, Wasserversorg. der Ortschaften. Leipzig 1910.

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

Häufig erfordert bei Brunnen und kleinen Wasserleitungen, die fast ausschließlich für Trink- und Wirtschaftszwecke dienen, auch ein Eisengehalt von 0,2—0,5, ja auch noch 0,75 mg Fe in 1 l Wasser nicht durchaus eine künstliche Entfernung, so daß man in diesen Fällen einen Eisengehalt bis zu 0,75 mg Fe im Liter Wasser noch als gering ansehen kann.

Darüber hinaus läßt sich eine künstliche Enteisenung schlecht umgehen, wenn das geförderte Wasser allgemeinere Verwendung zu Trink- und Wirtschaftszwecken finden soll. Literatur über Enteisenung des Wassers in kleinen Betrieben:

- 1. Finger, Klinisches Jahrbuch. Bd. 19. 1908.
- 2. Gans, Wasser und Abwasser. Bd. 3. 1911. S. 499 u. 501.
- 3. Klut, Pharmazeut. Ztg. 1906. Nr. 86.
- 4. Peters, Zeitschr. f. Hygiene. Bd. 61. 1908. S. 247.
- Wolff, Offiziell. Bericht über d. 18. Hauptversammlung d. Preuß. Medizinalbeamten-Vereins zu Berlin 1901. S. 42.

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

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

Als Reagens zum Nachweis von Eisenoxydulverbindungen¹) im Wasser, wie solche ja vorwiegend in vielen Grundwässern vorhanden sind, hat sich allgemein die vom Verfasser empfohlene 10 proz. Natriumsulfidlösung sehr gut bewährt²). Das zur Verwendung gelangende Natriumsulfid muß chemisch rein sein. Das im Handel erhältliche Natriumsulfid ist meist nicht von genügender Reinheit. Es enthält häufig störende Polysulfide. Zu empfehlen ist das von der Firma C. A. F. Kahlbaum in Berlin erhältliche chemisch reine Schwefelnatrium (Na₂S + 9 H₂O); es bildet farblose, hygroskopische Kristalle, die sich in Wasser leicht lösen. Die farblose, alkalisch reagierende Lösung in destilliertem Wasser ist in braunen, gut schließenden Glasstöpselgefäßen haltbar. Um das Einkitten des Stopfens zu verhüten, ist es zweckmäßig, ihn mit Paraffinsalbe gut einzufetten.

¹⁾ Über die sonstigen Methoden des Eisennachweises im Wasser vgl. meine Arbeiten: Mitteilungen aus der Königl. Prüfungsanstalt f. Wasserversorgung und Abwässerbeseitigung. Heft 8. 1907, und Journal f. Gasbeleuchtung u. Wasserversorg. 1907. Nr. 39. S. 898.

²⁾ Finger, Wasserversorgung in den Marschen. Klinisches Jahrbuch 1908. Bd. 19.

Bei Ausführung der Prüfung eines Wassers auf Eisen versetzt man am besten in einem Zylinder aus farblosem Glase von 2—2,5 cm lichter Weite, ca. 30 cm Höhe und ebenem Boden, der durch Lacküberzug oder noch besser mit abnehmbarer schwarzer

Metallhülse usw. gegen seitwärts einfallendes Licht geschützt ist — vgl. die nebenstehende Abbildung — das auf Eisen zu untersuchende Wasser mit ca. 1 ccm Natriumsulfidlösung. Man blickt von oben durch die Wassersäule auf eine in einiger Entfernung (3—4 cm) befindliche weiße Unterlage, z. B. eine Porzellanplatte. Je nach der vorhandenen Eisenmenge tritt sogleich oder innerhalb kurzer Zeit — 2—3 Minuten — eine grüngelbe, unter Umständen bis braunschwarze Färbung ein. Das im Wasser vorhandene Eisen wird hierbei in Ferrosulfid verwandelt, welches in kolloidaler Form in Lösung bleibt. Bei geringen Eisenmengen

Fig. 13. Schaurohr.

obachten.

Schaurohr. im Wasser ist es ratsam, zum Vergleich stets einen Versuch mit einem eisenfreien Wasser, am besten destillierten, anzustellen oder aber auch das ursprüngliche, nicht mit dem Reagens versetzte Wasser anzuwenden. Auf diese Weise lassen sich noch 0,15 mg Fe in 1 l Wasser erkennen. Unter 0,5 mg Fe ist der Farbenton meist grünlich, darüber hinaus mehr grüngelb und bei noch mehr Eisen dunkelgrün, braun bis braunschwarz. Bei einem Eisengehalt von 1 mg Fe in 1 l aufwärts kann man die Grünfärbung schon in einem Reagenzglase im Verlauf von 2—3 Minuten gut be-

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

Im Anschluß daran sei noch erwähnt, daß auf Eisenoxydverbindungen Schwefelnatrium weit weniger intensiv reagiert.

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

$$Fe_2(OH)_6 + 3 Na_2S = 2 FeS + 6 NaOH + S.$$

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

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

Umrechnungstabelle:

		Eisen	Ferrooxyd	Ferrioxyd
l Teil F	Eisen (Fe)	= 1,0	1,286	1,429
1 - H	Ferrooxyd			
	(Eisenoxydul, FeO)	0,778	1,0	1,11
1 - H	Ferrioxyd			
	(Eisenoxyd, Fe ₂ O ₃).	0.7	0,9	1,0

Freie Kohlensäure.

Man unterscheidet bekanntlich im Wasser drei verschiedene Formen des Vorkommens von Kohlensäure:

I. Festgebundene oder, besser ausgedrückt, ganz gebundene Kohlensäure, d. h. in Monokarbonaten, z. B. Kalziumund Magnesiumkarbonat ${\rm CaCO_3}$, ${\rm MgCO_3}$. Die Kohlensäure ist aus diesen Verbindungen durch einfaches Kochen des Wassers nicht zu entfernen.

II. Halbgebundene Kohlensäure, d. h. in Bi- oder Dikarbonaten, z.B. Kalzium-, Magnesiumbikarbonat: Ca(HCO₃)₂, Mg(HCO₃)₂. Die Hälfte der Kohlensäure entweicht beim Erhitzen des Wassers. Es entsteht Monokarbonat, z.B.

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 + H_2O + CO_2$$

Während das Kalzium- und Magnesiumbikarbonat im Wasser verhältnismäßig leicht löslich sind, besitzen ihre

Monokarbonate nur eine geringe Löslichkeit¹), sie scheiden sich daher beim Erwärmen eines solchen Wassers zum größten Teile aus. Kalzium- und Magnesiumbikarbonat bilden die vorübergehende oder temporäre bzw. transitorische oder, wissenschaftlich besser ausgedrückt. Karbonathärte eines Wassers.

III. Freie Kohlensäure. Diese ist nicht an Basen gebunden, sondern als Gas oder in Form ihres Hydrates: $CO_2 + H_2O = H_2CO_3$ im Wasser absorbiert. Die Kohlensäure ist in Wasser leicht löslich. Nach Landolt-Börnstein²) löst 11 Wasser bei:

```
1703 \text{ ccm} \text{ (Normalvol.)} = 3347 \text{ mg CO}_{\bullet}
                                    = 2872
40
     1462
                                    = 2494 ,,
 80
     1269 ,,
                                    = 2319 ,,
10^{0} 1180
120
     1102
                                    = 2166
                                                    ,,
15^{\circ} 1003
                                    = 1971
                                                    ,,
```

l l Kohlensäure ($\rm CO_2$) wiegt bei $0^{\rm o}$ und 760 mm Druck unter 45° in Meereshöhe: 1,9652 g. Die Dichte der Kohlensäure beträgt 1,52 (Luft = 1).

Im allgemeinen enthalten unsere natürlichen Wässer keine oder nur eine geringe Menge freier Kohlensäure, während halbund festgebundene Kohlensäure fast jedes Wasser enthält. In weichen Wässern habe ich öfters freie Kohlensäure in Mengen von 20—40 mg und mehr in einem Liter gefunden.

Der Gehalt eines Wassers an Kohlensäure macht dieses wohlschmeckend³). Vom gesundheitlichen Standpunkte aus ist daher ein kohlensäurereiches Wasser nur günstig zu beurteilen.

Die freie Kohlensäure im Wasser hat aber in technischer Beziehung insofern eine große Bedeutung, als sie auf Metalle, ebenso auf Mörtelmaterial usw. eine zerstörende Wirkung ausübt. Hygienisch bietet sie besonders dann Interesse, wenn ein solches Wasser mit Blei, z. B. in Leitungen, in Berührung kommt, da freie Kohlen-

In einem Liter kohlensäurefreien Wassers lösen sich noch: 34 mg
 CaCO₃ (A. W. Hofmann, Jahresber. f. d. Fortschritte der Chemie. 1865.
 S. 171) und 118 mg MgCO₃ (J. Pfeiffer, Zeitschr. f. angew. Chemie 1902.
 S. 200).

 $^{^{2})\,}$ Physikalisch-chemische Tabellen. 3. Aufl. Berlin 1905. S. 223 und S. 601.

³⁾ W. Ohlmüller und O. Spitta, Die Untersuchung und Beurteilung des Wassers und des Abwassers. 3. Aufl. Berlin 1910. S. 369.

säure Wasser bleilösend macht. Bei eingehenden Versuchen mit dem Dessauer Leitungswasser fand das Kaiserl. Gesundheitsamt¹):

"Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Sauerstoff und freier Kohlensäure nimmt das Bleilösungsvermögen mit sinkendem Gehalt an freier Kohlensäure ab."

In letzter Zeit ist es besonders H. Wehner²) gewesen, der von neuem auf die überaus schädlichen Eigenschaften der freien Kohlensäure sowie des absorbierten Luftsauerstoffs im Wasser als Ursache der Mörtelzerstörung, Rostlust und Bleilösung hinwies. Während Kohlensäure im gewöhnlichen chemischen Sinne als eine nur schwache Säure gilt, übt sie doch in der Praxis ihre verheerende Tätigkeit³) aus: sie besitzt hier fast die gleichen schädigenden Eigenschaften wie verdünnte Mineralsäuren (Salz-, Salpeterund Schwefelsäure). Befindet sich ein freie Kohlensäure gelöst enthaltendes Wasser in einem Behälter, der aus Beton besteht, oder dessen Wände aus Mauersteinen mit in Mörtel ausgefüllten Fugen hergestellt sind, oder aber die einen Verputz aus Kalk, Zement⁴) oder Traß besitzen, so wird der in diesen Materialien stets vorhandene kohlensaure Kalk hierdurch in lösliches Kalziumbikarbonat übergeführt, wodurch die Wände durchlässig werden, und sogar die Standfestigkeit des Mauerwerkes unter Umständen gefährdet werden kann.

Über die Einwirkung von kohlensäurehaltigem Wasser auf Gesteine hat F. Henrich⁵) Versuche angestellt, die ergaben, daß die Gesteine in ihren sämtlichen Bestandteilen angegriffen werden; von den einzelnen Bestandteilen wurden Kalk und Eisen in großer Menge ausgelaugt.

¹⁾ Untersuchung über die Beschaffenheit des zur Versorgung der Stadt Dessau benutzten Wassers, insbesondere über dessen "Bleilösungsfähigkeit" von Paul, Ohlmüller, Heise und Auerbach. Bd. 23. Heft 2. Berlin 1906. S. 367.

²⁾ Die Sauerkeit der Gebrauchswässer. Frankfurt a. M. 1904.

³) Vgl. meine Original-Abhandlung im Gesundheits-Ingenieur 1907. Nr. 32. S. 517—524. Die Bedeutung der freien Kohlensäure im Wasserversorgungswesen. Ferner Scheelhaase, Über Maßnahmen gegen die angreifenden Eigenschaften des Frankfurter Grundwassers. Deutsche Bauztg. 1908. Nr. 24.

⁴⁾ Vgl. a. P. Rohland, Der Portland-Zement vom physikalisch-chem. Standpunkte. Leipzig 1903, und O. Schmidt, Der Portlandzement. Stuttgart 1906.

⁵) Zeitschr. f. prakt. Geologie. Bd. 18. 1910. S. 85.

Auf elementares Eisen wirkt freie Kohlensäure allein schon ohne Zutritt des Sauerstoffs unter Bildung von in Wasser löslichem Ferrobikarbonat¹) und Entwicklung von Wasserstoff wie folgt ein:

$$2\,{\rm CO_2} + 2\,{\rm H_2O} + {\rm Fe} \,=\, {\rm H_2} + {\rm Fe(HCO_3)_2}$$

Dieses Ferrobikarbonat wird nun durch Sauerstoff, der bei der Förderung von Wasser stets mehr oder weniger hinzutritt, in unlösliches Ferrihydroxyd verwandelt, das dann die bekannten rostbraunen Ansätze im Rohrnetze zur Folge hat (Eisenocker):

$$2 \operatorname{Fe(HCO_3)_2} + O + H_2O = 4 \operatorname{CO_2} + 2 \operatorname{Fe(OH)_3}$$

Abweichend vom Eisen gestaltet sich die Einwirkung der freien Kohlensäure auf Blei. Dieses Metall muß erst im Wasser durch Luftzutritt in Bleioxyd und darauf in Hydroxyd verwandelt werden. Durch freie Kohlensäure allein, ohne Zutritt von Sauerstoff, wird elementares Blei im Wasser unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht verändert oder gelöst.

$$Pb + O = PbO; PbO + H_2O = Pb(OH)_2$$
(löslich)

Bleihydroxyd ist in Wasser löslich und erteilt diesem eine schwach alkalische Reaktion. Lufthaltiges destilliertes Wasser sowie Regenwässer haben daher ausgesprochen bleilösende Eigenschaften. Ein Liter destilliertes Wasser mit einem Gehalt von 9,5 mg freiem Sauerstoff löst ca. 120 mg Blei (Pb) ²).

Bezüglich der hygienischen Bewertung eines bleihaltigen Trinkwassers verweise ich auf meine Ausführungen über den Nachweis von Blei.

Daß auch andere Metalle, wie z. B. Kupfer ³), Zink ⁴), durch Kohlensäure angegriffen werden, sei der Vollständigkeit halber nur erwähnt. Sie bieten jedoch weniger praktisches Interesse, da sie bei weitem nicht die gesundheitsschädlichen Eigenschaften

¹⁾ Otto Graham, Lehrbuch der Chemie, und Petit, Comptes rendus Bd. 123. S. 26. 1896.

 $^{^2)~{\}rm K\,lu\,t},~{\rm Pharm~Ztg.~1906.~Nr.~48}$ u. Journ. f. Gasbeleucht. 1911. Nr. 17.

Prinz, Journal f. Gasbeleuchtung u. Wasserversorgung 1906.
 S. 39.

⁴⁾ F. Schwarz, Über ein zinkhaltiges Trinkwasser. Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußm. 1907. Bd. 14. S. 482—484. Das betr. Wasser enthielt im Liter 32,4 mg ZnO. Ferner A. Brüning, Zinkhaltige Trinkwässer. l. c. Bd. 14. 1907. S. 755—756.

wie das Blei besitzen ¹) und gewöhnlich ihres hohen Preises wegen auch zu Leitungen nicht verwendet werden. Eine Zerstörung von Kupferröhren, die in Wasserfassungsanlagen bei Rohrbrunnen zur Anwendung gekommen sind, durch freie Kohlensäure ist neuerdings beobachtet worden ²).

Über die Unschädlichmachung der freien Kohlensäure in einem Wasser durch Zusatz der berechneten Mengen von Chemikalien, wie Natriumkarbonat, Kalkstein usw. oder ihre künstliche Entfernung aus dem Wasser durch Vakuumrieselung vergleiche die Arbeiten von Kröhnke³), Wehner⁴), Kühnemann⁵) und Klut⁶), letztere mit ausführlicher Literaturzusammenstellung.

Obige Darlegungen dürften wohl genügend beweisen, welch große Bedeutung die Prüfung eines Wassers auf freie Kohlensäure hat. Bei Anlage von Zentral-Wasserversorgungen ist zur Vermeidung von späteren Kalamitäten auf ihre etwaige Anwesenheit ganz besonders zu achten.

Die freie, nicht gebundene Kohlensäure kann, wie jedes Gas, durch einfaches Schütteln des Wassers schon teilweise daraus entweichen. Der Nachweis, sowie namentlich die quantitative Bestimmung dieser Säure kann daher völlig einwandfrei an eingesandten Proben nicht mehr vorgenommen werden. Diese Untersuchung ist deshalb am besten am Orte der Entnahme auszuführen.

Zum qualitativen Nachweis der freien Kohlensäure im Wasser besitzen wir in der zuerst von Pettenkofer 7) ange-

Ygl. K. B. Lehmann, Die Methoden der praktischen Hygiene.
 Aufl. Wiesbaden 1901. S. 239.

²) l. c.

³⁾ Die Reinigung des Wassers. Stuttgart 1900. S. 85.

⁴⁾ l. c. S. 44 ff.

⁵) Über die Verwendbarkeit verschiedener Rohrmaterialien für Hauswasserleitungen mit besonderer Berücksichtigung der Bleiröhren. Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Medizin u. öffentl. Sanitätswesen 1904. 3. Folge. Bd. 27. S. 314—53. Ferner die bereits oben zitierte Arbeit aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte über Dessau und die Veröffentlich. im Journal f. Gasbeleuchtung u. Wasserversorg. 1907. Nr. 35. S. 817: Über die Lebensdauer hölzerner Wasserleitungsröhren.

⁶⁾ Gesundheits-Ingenieur 1907. Nr. 32 und Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Medizin u. öffentl. Sanitätswesen 1910. 3. Folge. Bd. 40. S. 338.

⁷) Sitzungsber. d. math. - physikal. Klasse d. Akademie d. Wissensch. zu München. Bd. 5. S. 55. 1875.

gebenen Rosolsäure, bekanntlich einem Farbstoff der Triphenylmethangruppe 1), ein für die Praxis brauchbares Reagens.

Rosolsäure lösung: 0,2 g im Handel erhältliche reine Rosolsäure werden in 100 ccm Äthylalkohol von 80 Volumprozent gelöst. Die erhaltene klare, orangegelbe Lösung neutralisiert man durch tropfenweisen Zusatz von klarem, farblosem Barytwasser bis zur eben eintretenden rötlichen Färbung. Das Reagens ist — vor Licht- und Luftzutritt möglichst geschützt — gut haltbar. Zum Gebrauche empfiehlt sich ein braunes Tropfglas.

Zur Anstellung der Reaktion versetzt man in einem Glaskölbehen, welches 50 bis 100 ccm des betreffenden Wassers enthält und auf einer weißen Unterlage steht, die Probe mit 5 bis 10 Tropfen Rosolsäurelösung. Ist freie Kohlensäure vorhanden, so tritt Gelbfärbung der Flüssigkeit ein. Allerdings können auch andere Säuren die gleiche Reaktion hervorrufen, aber in praxi dürfte es sich in solchen Fällen wohl fast ausschließlich um freie Kohlensäure handeln. A. Bömer²) beobachtete z. B. in einem sauren Brunnenwasser, daß dessen saure Reaktion durch 11,1 mg freie Salpetersäure in 1 L. Wasser bedingt war. Enthält ein Wasser keine oder nur wenig freie Kohlensäure, sondern dieselbe fast nur als Bikarbonat oder Karbonat gebunden, wie man sie bei den meisten Wässern findet, so wird die Flüssigkeit violettrot.

Neuere Untersuchungen von J. Tillmans und O. Heublein³) haben ergeben, daß bei Vorhandensein von reichlichen Mengen Bikarbonat im Wasser große Mengen freier Kohlensäure sich dem Nachweise mit Rosolsäure entziehen; und zwar verdeckt 1 mg Bikarbonat-Kohlensäure die saure Reaktion von 0,25 mg freier Kohlensäure.

Nach meinen bisherigen Erfahrungen haben Wässer, welche gegen Rosolsäure alkalisch reagieren, selbst bei einem relativ hohen Gehalt von freier Kohlensäure auf das Leitungsmaterial

 $^{^{1})}$ Chemisch ist Rosolsäure als ein inneres Anhydrid des p $_{3}\text{-Trioxy-diphenyl-m-Tolylkarbinols}$ aufzufassen.

 $^{^2)\,}$ Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- und Genußmittel 1905. Bd. 10. S. 139.

 ³⁾ Über die Bestimmung der freien Kohlensäure im Wasser, Zeitschr.
 f. Untersuchung d. Nahrungs- und Genußmittel 1910. Bd. 20. Heft 10.
 S. 630.

usw. keinen praktisch nennenswerten nachteiligen Einfluß — Korrosionslust — ausgeübt. Für gefällige Mitteilung über gegenteilige Beobachtungen wäre ich sehr dankbar. Dagegen fand ich, daß Wässer mit saurer Reaktion gegen Rosolsäure, selbst bei sehr geringem Gehalt an freier Kohlensäure — einige Milligramm CO_2 in 1 1 — auf das Rohrnetz 1) schon aggressiv wirkten.

Mithin ist die Rosolsäure an Ort und Stelle zum schnellen Nachweise, ob ein Wasser aggressive Eigenschaften hat, dennoch gut verwendbar. Die Prüfung des Wassers mit Rosolsäure ist daher für alle Wasserwerke von wesentlicher Bedeutung, und das Auftreten des gelben Farbentones bei der Anstellung dieser Reaktion mahnt immer zur Vorsicht.

Quantitative Bestimmung. Eine genaue Bestimmung der Kohlensäure im Wasser, für die eine Reihe von Methoden in der Literatur ²) existieren, ist vielfach an Ort und Stelle zu umständlich auszuführen, auch gibt sie nur in der Hand eines erfahrenen Sachverständigen einwandfreie Resultate. Für die Praxis dürfte es deshalb für viele Zwecke genügen, ein Verfahren zu besitzen, das zwar nicht absolut genaue, aber doch möglichst angenäherte Werte gibt. Nach meinen verschiedenen Untersuchungen, die ich hierüber angestellt habe, halte ich für diese Fälle die Methode nach Trillich ³) für die beste. Sie liefert für die Beurteilung ausreichend zuverlässige Resultate und ist leicht und schnell auch an Ort und Stelle ausführbar.

Über die Bestimmung der freien Kohlensäure im Wasser liegen inzwischen zwei neuere Arbeiten vor, die zu dem gleichen Ergebnis kommen. F. Guth ⁴) empfiehlt auf Grund eingehender Versuche die Bestimmung der freien Kohlensäure durch Titration

Vgl. a. Scheelhaase, Journal f. Gasbeleuchtung u. Wasserversorg. 1909. Bd. 52. S. 824.

²) Lunge und Marchlewski, Zeitschr. f. angew. Chemie 1891. S. 229 und 1893. S. 395. Ferner L. W. Winkler, Zeitschr. f. analyt. Chemie 1903. Bd. 42. S. 735. Letztere Methode ist besonders zu empfehlen. Classen, Ausgewählte Methoden der analyt. Chemie. Braunschweig 1903. Bd. 2. S. 126 ff.

³⁾ Emmerich und Trillich, Anleitung z. hygienischen Untersuchungen. 3. Aufl. München 1902. S. 120. Ferner: Die Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- und Genußmitteln. Berlin 1899. Heft 2. S. 160. Ferner H. Noll, Gesundheitsingenieur 1908. S. 485 ff.

⁴⁾ Gesundheits-Ingenieur 1908. Nr. 47.

mit Natronlauge oder Sodalösung und Phenolphthalein als Indikator. Der Farbenumschlag erfolgt, sobald die freie Kohlensäure zu Natriumbikarbonat gebunden ist. J. Tillmans und O. Heublein 1) fassen ihre Ergebnisse wie folgt zusammen: "Die Bestimmung der freien Kohlensäure im Wasser durch Titration mit Kalkwasser und anderen Alkalien unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator zeigt genau die im Wasser vorhandene Menge der freien Kohlensäure an. Die Sulfate, Chloride, Nitrate und Bikarbonate der Alkalien und Erdalkalien reagieren gegen diesen Indikator neutral".

Das Prinzip des Verfahrens beruht auf folgenden Tatsachen: Gleiche Moleküle Kohlensäure und Ätzalkali vereinigen sich zu Hydrokarbonat = Bikarbonat:

$$\mathrm{I.}\ \mathrm{CO_2}_{44} + \mathrm{NaOH}_{40} \ = \ \mathrm{NaHCO_3}$$

Wässer, die freie Kohlensäure oder Kohlensäure in Form von Bikarbonat gelöst enthalten, röten bekanntlich Phenolphthalein nicht, während eine Spur freies Alkali sogleich eine intensive Rotfärbung erzeugt. Läßt man auf das gebildete Natriumbikarbonat ein zweites Molekül NaOH einwirken,

II.
$$NaHCO_3 + NaOH = Na_2CO_3 + H_2O$$

so entsteht Natriumkarbonat, welches ebenfalls selbst in sehr geringer Menge den Indikator rötet.

Natriumbikarbonat reagiert gegen Phenolphthalein nahezu neutral 2).

Aus der Gleichung Nr. I ist ersichtlich, daß $44~{\rm CO}_2=40~{\rm NaOH}$ entsprechen oder $1~{\rm CO}_2=0,\!9091~{\rm NaOH}$. Hat man daher eine Lösung von $0,\!9091$ g chemisch reinem Natriumhydroxyd in einem Liter Wasser, so zeigt hiervon bei Anwendung von Phenolphthalein als Indikator jedes Kubikzentimeter dieser Lösung $1~{\rm mg}$ freie Kohlensäure an.

Die Lauge ist vor Luft — Anziehung der Luftkohlensäure — geschützt aufzubewahren. Der Glasstopfen des Gefäßes ist mit Paraffinsalbe wegen der Gefahr des Einkittens durch alkalische Lösungen sorgfältig einzufetten. Einen allzugroßen Vorrat halte

¹⁾ l. c. S. 630.

Vgl. auch: Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 1906. Bd. 23.
 Heft 2.

man hiervon nicht. Phenolphthaleinlösung wird durch Auflösen von 1 g in 30 g Alkohol von 90 Volumprozent bereitet. Der Indikator ist in brauner Tropfflasche unverändert haltbar 1).

Quantitative Bestimmung der freien Kohlensäure. Hierzu eignen sich am besten Glasstöpselgefäße von ca. 250 ccm Inhalt mit weiter Öffnung, die bei 200 ccm eine Ringmarke Zum Titrieren wendet man am besten eine kleine in ¹/₁₀ ccm eingeteilte Standbürette in handlicher Form an, welche sich auf Reisen leicht transportieren läßt. Von dem zu untersuchenden Wasser läßt man bis zur Marke — also 200 ccm Flüssigkeit²) — mit der größten Sorgfalt und unter möglichster Vermeidung jeden Schüttelns, wodurch leicht Kohlensäureverluste entstehen können, in das Glasgefäß langsam laufen (vgl. Entnahme bei der Sauerstoffbestimmung), setzt 10 Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu und läßt so lange unter behutsamem Umschwenken der Flüssigkeit Natronlauge zufließen, bis eine deutliche Rotfärbung eintritt. Letztere ist besonders schön sichtbar, wenn das Glasgefäß auf einer weißen Unterlage steht. Man wiederholt die Titration, da durch das Schütteln stets etwas Kohlensäure gasförmig entweicht, mit einer neuen gleichen Quantität Wasser, fügt das beim ersten Versuch verbrauchte Volumen Lauge fast auf einmal hinzu und titriert bis zur — 3 bis 5 Minuten lang — bleibenden Rötung. Die an der Bürette abgelesenen Kubikzentimeter Lauge mit 5, bzw. bei Anwendung von 100 ccm Wasser mit 10 multipliziert geben die Milligramm freier Kohlensäure in einem Liter des fraglichen Wassers an. Die Bestimmung ist, wie man sieht, an Ort und Stelle schnell und leicht ausführbar und sollte bei der großen Bedeutung der freien Kohlensäure für Wasserversorgungen immer vorgenommen werden.

Für die Bestimmung von freier Kohlensäure und Luftsauerstoff im Wasser am Orte der Probeentnahme hat H. Thiesing einen zweckentsprechenden Kasten konstruiert, der nachstehend

¹) Diese beiden Methoden des qualitativen wie quantitativen Nachweises von freier Kohlensäure sind auch in den Vereinbarungen z. Unters. der Nahrungs- und Genußmittel. Berlin 1899. Heft 2. S. 160 angegeben.

 $^{^2)\,}$ Man kann auch nur 100 ccm Wasser anwenden. Die Versuchsfehler werden hierbei aber etwas größer.

abgebildet ist (Fig. 14) ¹). Der Kasten enthält alle hierfür erforderlichen Reagenzien, Pipetten, Titriergefäße usw. Mittels der beigegebenen Einklemmvorrichtung kann die im Kasten

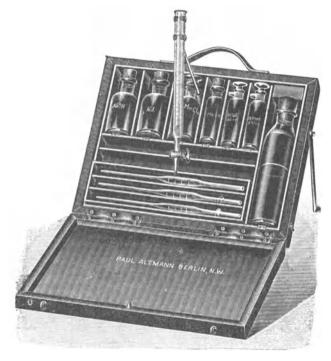


Fig. 14.
Apparat für Gasbestimmungen im Wasser nach Thiesing.

befindliche kleine Bürette zum Titrieren fixiert werden. Der Kasten ist 31 cm lang, 24 cm breit und 6 cm hoch.

Vielfach genügt bei Wasserversorgungsanlagen schon der Nachweis bzw. die Bestimmung der freien Kohlensäure allein; für diese Zwecke ist auf meinen Vorschlag 2) ein kleiner Untersuchungskasten (Fig. 15) angefertigt worden. Größe $17\times 20\times 6~\rm cm.$

 $^{^{\}rm 1})$ Angefertigt von Paul Altmann, Berlin, Luisenstraße 47. Preis komplett 62 M.

²) Bleckmann und Burger, Berlin, Auguststraße 3a. Preis 28 M.

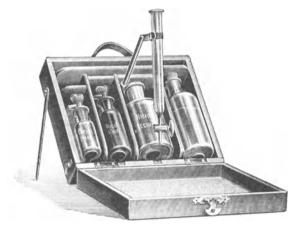


Fig. 15. Apparat zur Bestimmung freier Kohlensäure nach Klut.

Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffes.

Nach L. W. Winkler ¹) löst (absorbiert) l l Wasser bei nachstehenden Temperaturen die daneben stehenden Mengen Luftsauerstoff:

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

¹⁾ In G. Lunge und E. Berl, Chemisch-techn. Untersuchungsmethod. Bd. 2. 6. Aufl. Berlin 1910. S. 283.

Bei Oberflächenwässern beobachtet man öfters besonders in der wärmeren Jahreszeit eine Übersättigung mit Sauerstoff, also einen höheren Sauerstoffgehalt, als in der oben angegebenen Tabelle mitgeteilt ist. Durch die Anwesenheit von chlorophyllhaltigen Organismen im Wasser wird durch deren Lebensprozeß aus Kohlensäure im Licht Sauerstoff gebildet, worauf die Übersättigung 1) zurückzuführen ist. Nach Beobachtungen von K. Thumm und C. Weigelt 2) dürften bei steigender Temperatur alle der freien Luft dauernd ausgesetzten Gewässer, die weder übervölkert noch mit leicht oxydierbaren Stoffen verunreinigt sind, mit Sauerstoff gesättigt, wenn nicht übersättigt sein.

1l Sauerstoff $\rm (O_2)$ wiegt bei $\rm 0^0$ und 760 mm Druck unter 45° im Meeresniveau 1,4292 g³). Die Dichte des Sauerstoffes beträgt 1,105 (Luft = 1). 1 mg Sauerstoff hat das Volum (bei 0° und 760 mm) von 0,699 ccm.

Die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in einem zu Trinkzwecken dienenden Wasser ist für gewöhnlich nicht nötig. Unter Umständen kann aber die Ausführung dieser Prüfung von Bedeutung sein. So haben Oesten und Wehner 4) festgestellt, daß ein hoher Gehalt eines Wassers an Luftsauerstoff leicht Zerstörungen der eisernen Zuleitungsröhren — Korrosionserscheinungen — zur Folge hat. Die Korrosionen treten selbst bei völliger Abwesenheit von freier Kohlensäure ein. In der Tat kann ich aus eigener Erfahrung berichten, daß weiche Wässer, die an sich so gut wie eisenfrei waren, infolge ihres hohen Sauerstoffgehaltes in eisernen Leitungsröhren durch Anfressen derselben nicht unbeträchtliche Schädigungen des Rohrnetzes herbeiführten, so daß das Wasser zu Trink- und Wirtschaftszwecken infolge Verschlammung der Leitung durch sich ausscheidendes Eisenhydroxyd völlig ungenießbar wurde. Man war anfangs in einem

¹⁾ Vgl. J. Tillmans, Über den Gehalt des Mainwassers an freiem, gelöstem Sauerstoff. Mitteilungen a. d. Kgl. Prüfungsanstalt f. Wasserversorg. Heft 12. Berlin 1909. S. 195.

²) Vorschriften für die Entnahme und Untersuchung von Abwässern und Fischwässern. Berlin 1900. S. 33. K. B. Lehmann, l. c. S. 243.

³⁾ Landolt-Börnstein, Physikalisch-chem. Tabellen. 3. Aufl. Berlin 1905. S. 223.

⁴⁾ H. Wehner, Sauerkeit der Gebrauchswässer. Frankfurt a. M. 1904. S. 6. 10. 42. 43, und G. Oesten, Zeitschr. d. Vereines deutsch. Ingenieure 1890. S. 583. — P. Pakusa, Die Zerstörungstätigkeit lufthaltigen Wassers in Zentralheizungen. Gesundheits-Ing. 1908. S. 583.

mir bekannten Falle geneigt, den beobachteten Eisengehalt auf eine Veränderung des Grundwassers zurückzuführen. Erst die nähere Prüfung gab Aufklärung hierüber.

Einen Gehalt von 2 bis 3 ccm Sauerstoff in 1 l bezeichnet Wehner als ein luftarmes Wasser, das auch noch keinen schädigenden Einfluß auf Eisenrohre ausüben dürfte; erst wenn über 5 ccm davon im Wasser gelöst sind, nimmt ein solches Wasser Eisen gegenüber einen aggressiven Charakter an. Kesselspeisewässer mit hohem Luftsauerstoffgehalt verursachen ebenfalls Korrosionen (Verrostungen) 1).

Während, wie wir bereits einleitend erwähnten, für die hygienische Beurteilung eines Trinkwassers gewöhnlich die Bestimmung seines Sauerstoffgehaltes weniger wichtig ist — Wässer mit geringer temporäer = Karbonathärte und hohem Luftsauerstoffgehalt haben bleilösende Eigenschaften — hat die Ausführung derselben für den Ausdruck des Verunreinigungsgrades von Flüssen, Seen usw. vielfach großen Wert ²). Aus der Bestimmung des sogenannten Sauerstoff-Defizits kann man unter Umständen bereits Schlüsse auf den Grad der Belastung des Wassers mit zersetzlichem, organischem Material ziehen, insofern als mit wachsender Menge des letzteren das Defizit, d. h. die Differenz zwischen der im Wasser bei der vorhandenen Temperatur lösungsfähigen Sauerstoffmenge und der bei der Entnahme tatsächlich gefundenen, ebenfalls anzuwachsen pflegt. Bestimmt man in einer Wasserprobe den Gehalt an gelöstem Sauerstoff sofort bei der Ent-

¹) E. Heidepriem, Die Reinigung des Kesselspeisewassers. 2. Aufl. Berlin 1909. S. 14.

²⁾ Spitta, Untersuchungen über die Verunreinigung und Selbstreinigung der Flüsse. Archiv für Hygiene. Bd. 38. 1900. S. 160 ff. 215 ff. und weitere Untersuchungen über Flußverunreinigung. Archiv für Hygiene. Bd. 46. S. 64 ff. Ferner Untersuchungen über den Sauerstoffgehalt des Rheinwassers von H. Grosse-Bohle, Mitteilungen a. d. Königl. Prüfungsanstalt f. Wasserversorgung und Abwässerbeseitigung. Berlin 1906. Heft 7. Ferner R. Kolkwitz, Die biologische Selbstreinigung der natürlichen Gewässer in Lafar, Handbuch der Techn. Mykologie. Bd. 3. 1906. — Karl Knauthe, Das Süßwasser. Chemische, biologische und bakteriologische Untersuchungsmethoden. Neudamm 1907. — R. Volk, Hamburgische Elbuntersuchung. VIII. Hamburg 1906. S. 53 ff. — Kißkalt, Zeitschr. f. Hygiene. Bd. 53, und S. Korschun, Über die Bestimmung des Sauerstoffes im Wasser nebst einigen Beobachtungen über Sauerstoffzehrung. Archiv f. Hygiene 1907. Bd. 61. S. 324.

nahme und bei einer zweiten gleichzeitig an derselben Stelle entnommenen Wasserprobe nach längerer Aufbewahrung derselben (24 bis 48 und 72 Stunden) im Dunkeln bei Zimmertemperatur bzw. 22° C in völlig gefüllter und geschlossener Flasche, so ergibt die Differenz der beiden Bestimmungen die sogenannte Sauerstoff-Zehrung für die angewandte Zeit. Auch diese Zehrung pflegt mit steigender Verschmutzung eines Wassers größer zu werden, so daß ein stark verschmutztes Wasser bisweilen innerhalb weniger Stunden schon seinen Gehalt an gelöstem Sauerstoff vollständig verlieren kann. Die Methode unterstützt hauptsächlich die Bestimmung der Keimzahl im Wasser, mit der ihre Resultate gewöhnlich parallel gehen können. Vor der Bestimmung der Oxydierbarkeit (Kaliumpermanganatverbrauch) hat sie den Vorzug, daß sie im allgemeinen mit natürlichen Verhältnissen arbeitet. Bei Wässern, welche reich an Planktonalgen sind, z. B. manchen Seen, liefert die Zehrungs-Methode aber häufig nicht ganz zuverlässige Resultate, doch kann man soviel auf alle Fälle sicher sagen, daß — Abwesenheit von Giftstoffen vorausgesetzt - sehr geringe Zehrung auf gute Beschaffenheit des Wassers schließen läßt. Im übrigen ist zur Erzielung richtiger Werte eine einwandfreie Probenahme (Fernhaltung künstlicher Durchlüftung) des Wassers meist uner-Die kunstgerechte Ausführung dieser Untersuchung setzt einige manuelle Geschicklichkeit voraus.

Über die Abhängigkeit der Sauerstoffzehrung natürlicher Wässer von der Versuchsdauer und der Versuchstemperatur macht Pleißner 1) den Vorschlag einer "Normal-Sauerstoffzehrung natürlicher Wässer" und versteht darunter (l. c. S. 245) "die Sauerstoffabnahme eines in vollständig gefüllten, geschlossenen und im Dunkeln gehaltenen Flaschen aufbewahrten Wassers, bezogen auf eine Normalzehrungsdauer von 48 Stunden und eine Normaltemperatur von 20°, berechnet in Milligramm für 1 l und 1 Stunde". Der Vorschlag hat seine gewisse Berechtigung, um allgemein vergleichbare Werte zu haben.

Eine große wirtschaftliche Bedeutung hat eine zumal plötzliche Sauerstoffverarmung eines Gewässers für dessen Fisch-

M. Pleißner, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 1910. Bd. 34.
 Heft 2. S. 230. — E. Brezina, Über die Verwertbarkeit der Sauerstoff-Zehrung. Wiener Klin. Wochenschr. 1908. Nr. 44. S. 1525.

bestand. Im allgemeinen können ja Fische eine starke Erniedrigung des Sauerstoffes ertragen [vgl. Schiemenz ¹)], da nach den fast übereinstimmenden Untersuchungen von J. König ²) und Hünnemeier und Kupzis ³) Sauerstoffmangel bei Fischen in der Regel erst bei einem Gehalte unter 1 ccm Sauerstoff pro 1 l eintritt. Als tödlich dürfte ein Herabsinken bis auf 0,6 ccm pro Liter gelten.

Entnahme der Wasserproben und Ausführung der Bestimmung. Für die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes eines Wassers hat sich allgemein die jodometrische Methode von L. W. Winkler ⁴) am besten bewährt ⁵); sie ist einfach und schnell ausführbar. Das Verfahren ist eingehend auch in jedem Handbuche über Wasseruntersuchungen beschrieben und beruht auf folgendem Prinzip:

Versetzt man in einem geschlossenen Gefäße eine genau bekannte Menge Wasser, das freien Sauerstoff gelöst enthält, mit Natriumhydroxyd und Manganochlorid, so entsteht zunächst durch Umsetzung Natriumchlorid und — wenig lösliches, weißes — Manganohydroxyd: = Manganhydroxydul:

$$2 \operatorname{MnCl}_2 + 4 \operatorname{NaOH} = 4 \operatorname{NaCl} + 2 \operatorname{Mn(OH)}_2$$

Letzteres fällt voluminös zu Boden und ist äußerst leicht oxy-

¹⁾ P. Schiemenz, Zeitschr. f. Fischerei. 1902. Heft 3. S. 150 ff.

²⁾ Über den niedrigsten für das Leben der Fische notwendigen Sauerstoffgehalt des Wassers usw. Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- und Genußmittel 1901. S. 385 und 631.

³) J. Kupzis gelangt zu dem Ergebnis, daß bei den Fischen bei einem Sauerstoffgehalt von ca. 1 ccm auf 1 l sich ein Unwohlsein derselben bemerkbar macht, bei 0,5—0,8 ccm auf 1 l dagegen — je nach der Individualität und der Art — die Fische zugrunde gehen.

⁴⁾ Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellsch. Bd. 21. S. 2843. Bd. 22. S. 1764. Bd. 24. S. 3602. Ferner: Über die sonst noch bekannten Verfahren der Bestimmung des in einem Wasser gelösten Sauerstoffes vgl. Tie mann-Gärtners Handbuch der Untersuchung u. Beurteilung der Wässer. 4. Aufl. 1895. S. 297 und 326 ff. und Chlopin, Archiv f. Hygiene. Bd. 27. S. 18. Bd. 32. S. 294. Bd. 34. S. 71. Ferner Classen, Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie. Bd. 2. 1903. S. 24. und G. Lunge und E. Berl, Chemtechn. Untersuchungsmethoden. 6. Aufl. Bd. 2. Berlin 1910. S. 279.

⁵) Nach den Untersuchungen von F. P. Treadwell, Lehrbuch der analytischen Chemie. Bd. 2. 4. Aufl. Leipzig und Wien 1907. S. 565 und 566 liefert Winklers Methode ganz genaue Resultate. — W. Ohlmüller und O. Spitta, Die Untersuchung und Beurteilung des Wassers und des Abwassers. 3. Aufl. Berlin 1910. S. 56.

dierbar. Es bemächtigt sich rasch des in dem betreffenden Wasser absorbierten Sauerstoffes, um in braunes — praktisch nicht lösliches — Manganihydroxyd = Manganhydroxyd überzugehen:

$$2 \text{ Mn(OH)}_2 + O + H_2O = 2 \text{ Mn(OH)}_3.$$

Der Grad der Braunfärbung des Manganniederschlages bietet daher einen Maßstab für den Sauerstoffgehalt des Wassers. Bleibt der Bodensatz farblos, so ist kein Sauerstoff vorhanden. B. Hofer, München, hat für diese Zwecke eine Farbenskala 1) herausgegeben, aus der man die Farbentöne miteinander vergleichen kann, um ungefähr über den Sauerstoffgehalt eines Wassers schnell unterrichtet zu sein. Für den Praktiker kann in manchen Fällen diese allerdings rohe Bestimmung genügen.

Zur Schätzung des gelösten Sauerstoffes benutzt neuerdings L. W. Winkler ²) das Chlorderivat des Hydrochinons "Adurol-Hauff". Aus der Intensität der Färbung hat man einen Maßstab für den Sauerstoffgehalt eines Wassers. Mit dieser Methode hat Winkler praktisch recht brauchbare Resultate erhalten. Für die Entnahme der Wasserproben hat er einen besonderen kleinen Entnahmeapparat konstruiert.

Fügt man nun zu dem Manganniederschlage Salzsäure und Kaliumjodid, so entsteht unter Auflösung des Bodensatzes anfangs Manganichlorid, das aber unbeständig ist und sofort unter Abspaltung von Chlor wieder in Manganchlorür zerfällt:

I.
$$2 \text{ Mn(OH)}_3 + 6 \text{ HCl} = 2 \text{ MnCl}_3 + 6 \text{ H}_2\text{O}$$

II. $2 \text{ MnCl}_3 = 2 \text{ MnCl}_2 + \text{Cl}_2$

Das frei werdende Chlor macht aus dem Jodkalium eine äquivalente Menge Jod frei, das sich mit gelbbrauner Farbe in dem überschüssigen Kaliumjodid leicht löst:

$$Cl_2 + 2 KJ = 2 KCl + J_2$$

Mit Thiosulfat wird alsdann die frei gewordene Jodmenge in üblicher Weise gemessen. Kennt man die angewandte Wassermenge, so läßt sich durch Umrechnung auf 1 l leicht der Sauerstoffgehalt feststellen. Nach den obigen Gleichungen entsprechen

¹) Bei Paul Altmann, Berlin NW 6, Luisenstr. 47, u. a. erhältlich. Vgl. Allgem. Fischerei-Ztg. 1902. Nr. 22. S. 408: Über eine einfache Methode zur Schätzung des Sauerstoffgehaltes im Wasser.

²) Zeitschr. f. angew. Chemie 1911. Bd. 24. S. 341 u. 831.

zwei Atome Jod einem Atom Sauerstoff, oder 127 g Jod entsprechen 8 g Sauerstoff.

 $1~\rm{ccm}^{-1}/_{100}$ Normalthiosulfat zeigt demnach 0,08 mg Sauerstoff = 0,0558 ccm bei 0 0 und 760 mm Druck an.

Bislang gab man die gefundene Sauerstoffmenge in Kubikzentimeter in 1 l Wasser an; neuerdings wird diese vielfach in Milligramm ¹) in 1 l ausgedrückt zur Vermeidung der mehr oder weniger umständlichen Reduktionsrechnungen.

Die für die Winklersche Sauerstoffbestimmung erforderlichen Lösungen sind folgende:

I. Jodkaliumhaltige Natronlauge. 1,0 Teil chemisch reines, namentlich nitritfreies Natriumhydroxyd wird in 2,0 Teilen destillierten Wassers gelöst. In der erkalteten Lauge löst man 0,5 Teile Kaliumjodid. Prüfung: Eine Probe, mit verdünnter Salzsäure angesäuert, darf nur wenig Kohlensäureentwickelung geben und Stärkelösung nicht sogleich bläuen. Aufbewahrung: Das Reagens bewahrt man am besten in braunen Glasgefäßen auf. Um die Kohlensäure möglichst fernzuhalten, verwende man gut schließende Glasstopfen. Zur Vermeidung des Einkittens fette man die Stopfen gut mit Paraffinsalbe ein. Gummistopfen sind zwar auch recht brauchbar, doch werden sie nach einiger Zeit leicht schlüpfrig. In dieser Weise aufbewahrt ist die Lösung haltbar.

II. Manganchlorürlösung. Man löst 10,0 g reines kristallisiertes Manganochlorid, $\mathrm{MnCl_2} + 4~\mathrm{H_2O}$, in 20,0 ccm dest. Wasser auf Prüfung: Das Manganchlorür muß eisenfrei sein. Aus einer angesäuerten Jodkaliumlösung scheide es höchstens Spuren von Jod aus.

III. Konzentrierte reine Salzsäure (spez. Gew. 1,18 bis 1,19) = 38 % HCl. Die Säure muß chlor- und eisenfrei sein.

IV. Die zur Verwendung gelangende $\frac{n}{100}$ Natriumthiosulfatlösung bereite man sich möglichst frisch, da sie schlecht haltbar ist. Die $\frac{n}{10}$ Lösung dagegen ist, wie ich aus eigener Erfahrung berichten kann, in braunen, gut verschlossenen Glas-

¹⁾ Ohlmüller und Spitta, l. c. S. 62.

stöpselgefäßen lange Zeit gut haltbar ¹). Irgendwelche Zusätze wie z. B. Ammoniumkarbonat zur besseren Haltbarkeit der Lösung sind überflüssig.

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

Um aus Leitungen Wasser für die Sauerstoffbestimmung zu entnehmen, verfährt man am besten in der Weise, daß man einen Gummischlauch über den Zapfhahn zieht, das Wasser in kleinem Strahle 10 bis 20 Minuten vorher abfließen läßt, dann den Schlauch in das Glasgefäß bis fast zum Boden führt und ca. drei Minuten lang das Leitungswasser ruhig durchströmen läßt. Der Gummischlauch wird dann vorsichtig herausgezogen. Beim Aufsetzen des Glasstopfens muß noch so viel Wasser im Gefäße vorhanden sein, daß es seitlich austritt. Bei Pumpenbrunnen bediene man sich eines Trichters, dessen Röhre durch einen Gummischlauch verlängert ist. Hauptsache ist auch hier langsames und gleichmäßiges Pumpen.

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

Wesentlich anders gestaltet sich die Entnahme von Proben zur Sauerstoffbestimmung bei Oberflächenwässern, wie Flüssen, Seen usw. Für gewöhnlich verwendet man hier das aus ½—1 m Tiefe stammende Wasser zur Untersuchung. Da, wie ich schon öfters hervorgehoben habe, von einer richtigen Probenahme bei der Ausführung dieser Bestimmung viel abhängt, ist es meistenteils nötig, diesen Forderungen bei Flüssen, Seen genau nachzukommen. Es ist ohne besondere Vorrichtungen häufig nicht leicht möglich, den Zutritt von Luftsauerstoff zu der zu untersuchenden Wasserprobe zu verhüten, und auch ferner Wasser nur

¹⁾ Vgl. auch F. P. Treadwell, l. c. S. 499.

aus der gewünschten Tiefe zu haben. Spitta und Imhoff¹) haben für diese Zwecke sehr sinnreiche Apparate konstruiert, die nicht nur für große systematische Flußuntersuchungen,

sondern auch für den gewöhnlichen Gebrauch ausgezeichnete Dienste leisten. Dieselben haben sich bei uns in der Prüfungsanstalt gut bewährt. Sie gestatten eine einwandfreie und bequeme Probenahme und sind zumal bei der Ausführung der Bestimmung der Sauerstoffzehrung ganz besonders zweckmäßig. Die Apparate gestatten ferner die gleichzeitige Entnahme von und bakteriologischen chemischen Proben und gewährleisten somit eine große Zeitersparnis gegenüber anderen Vorrichtungen.

Die nebenstehenden Abbildungen zeigen die beiden hauptsächlich in Betracht kommenden Apparate²).

Fig. 16 stellt einen leicht transportablen Wasserentnahmeapparat, System Spitta - Imhoff vor.

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

Infolge des Auftriebes, den die große viereckigeFlasche unterWasser erfährt, wird automatisch ein Fallgewicht



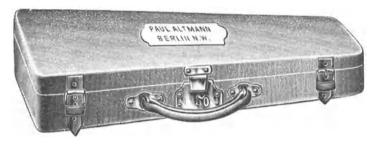
Fig. 16. Wasser-Entnahmeapparat nach Spitta-Imhoff.

ausgelöst, das den Hals des kleinen Abschlagröhrchens zerschlägt zur

¹⁾ Apparate zur Entnahme von Wasserproben mit Abbildungen: Mitteilg. aus d. Königl. Prüfungsanstalt f. Wasserversorg. u. Abwässerbeseit. 1906. Heft 6. S. 75 u. 87. In Heft 9 der Anstaltmitteilungen 1907 haben Behre und Thimme einen einfacheren Apparat zur Entnahme von Wasserproben ebenfalls beschrieben.

²⁾ Die Apparate liefert für die Anstalt die Firma Paul Altmann, Berlin NW 6, Luisenstr. 47.

Aufnahme für die bakteriologische Prüfung. Die beiden mit genauer Inhaltsangabe versehenen, auf der Grundplatte fixierten Flaschen dienen für einwandfreie Entnahme von Proben für die Sauerstoffbestimmung des Wassers. Der ganze Apparat läßt sich bei Befestigung an einen Ausziehstock bis auf 1 m unter Wasseroberfläche versenken. Zum bequemen Transport auf Reisen dient das Fig. 17 abgebildete dauerhafte Lederetui. Preis komplett ca. 160—170 M.



 $\label{eq:Fig. 17.} Fig.~17.$ Leder-Etui für den Wasserentnahme
apparat nach Spitta-Imhoff (Fig16).

Fig. 18 zeigt einen großen Wasserentnahmeapparat nach Spitta-Imhoff für systematische Untersuchungen von Oberflächenwässern. Die Wasserproben können hier aus beliebigen Tiefen entnommen werden. Im übrigen beruht auch dieser auf den gleichen Prinzipien wie der andere Apparat:

- 1. Möglichst gleichzeitige Entnahme aller drei Proben für die bakteriologische, chemische und Sauerstoffuntersuchung. Sehr wesentlich ist auch hier, daß alle Wasserproben aus derselben Tiefe und somit identisch sind.
- 2. Durchspülung der zur Aufnahme der Proben für die Sauerstoffbestimmung dienenden Flaschen ohne Anwendung besonderer Pumpvorrichtungen.
- 3. Schnelle und einfache Ausführung, im besonderen möglichste Vermeidung von Gestängen, Schnüren usw. Für die chemische Untersuchung dient der starkwandige Glasballon mit einem Inhalt von ca. 2,5 l, für die Sauerstoffproben die graduierten und genau ausgemessenen Flaschen und für die bakteriologischen Proben die luftleeren und zugeschmolzenen Abschlagröhrchen. Preis komplett ca. 300 M.

Für die Untersuchung sehr flacher Gewässer, wie Bäche, bedienen wir uns seit längerer Zeit schon mit Vorteil einer kleinen

ventillosen Handpumpe mit Zweiwegehahn und automatischer Steuerung, die ebenfalls eingehend in dem betreffenden Anstaltsheft (l. c. Heft 6, Berlin 1905) beschrieben ist (Fig. 19). Preis 30 M.

Diefürdie Sauerstoffbestimmung erforderlichen Flaschen. Pipetten usw. Zur Ausführung dieser Untersuchung verwendet man zweckmäßig ziemlich stark wandige Glasflaschen (Fig. 20) von etwa 250-300 ccm Inhalt gut eingeschliffenem, konischem Glasstopfen, deren Inhalt durch Auswägen bestimmt worden ist. Die für die Sauerstoffbestimmung zu verwendenden Glasstöpselgefäße sind auch mit genauer Angabe ihres Volumeninhaltes im Handel erhältlich. Verschluß der Gläser haben sich die bekannten Liibbert-Schneiderschen Metallklammern (s. Fig. 3) bei uns gut bewährt. Eine Nachprüfung der Gefäße kann immerhin empfohlen werden. Ein Teil der Glasfläche dieser Flaschen ist matt geätzt Aufschreiben einiger zum



Fig. 18.
Großer Wasser-Entnahmeapparat
nach Spitta-Imhoff.

Notizen mit Bleistift, wie Temperatur des Wassers, der Luft, Ort der Entnahme, Zeitangabe, Nr. usw.; ferner sind die Gläser mit laufenden Nummern versehen. Die hierzu erforderlichen langstieligen, bis auf den Boden der Flaschen reichenden Pipetten haben zweckmäßig eine nicht zu enge Ausflußöffnung wegen des sonst sehr langsamen Auslaufens der Flüssigkeiten, namentlich der Natronlauge. Bei Flußuntersuchungen im Winter habe ich dies oft recht unange-

nehm empfunden. Auch besitzen diese Sauerstoffpipetten vorteilhaft nach oben hin eine kugelförmige Erweiterung zur Vermeidung des etwaigen Hineingelangens der ätzenden Flüssigkeiten in die Mundhöhle. (Fig. 21).

Kästen mit Reagentien, Pipetten und 2—4 Flaschen für die Sauerstoffbestimmung hat für die Kgl. Prüfungsanstalt für Wasserversorgung usw. die



Fig. 19.
Ventillose Handpumpe
mit Zweiwegehahn.

Fig. 20. Sauerstoffflasche.

Fig. 21. Sauerstoffpipette.

Firma Paul Altmann Berlin NW 6, angefertigt. Einen bequemen Transportkasten für Reisen mit sechs Sauerstoffflaschen zeigt Fig. 22. Der Kasten ist ganz aus Metall und innen mit starker Filzauskleidung. Preis mit 6 Flaschen ca. 25 M.

Ausführung der Sauerstoffbestimmung. In die lege artis eingefüllten Wasserproben werden gleich nach der Entnahme mit Hilfe der oben beschriebenen langstieligen sog. Sauerstoffpipetten zunächst 3 ccm KJ-haltige Natronlauge gebracht.

Nähe des Bodens vom Glasgefäß — auslaufen. In derselben Weise läßt man darauf sofort 3 ccm Manganchlorürlösung zufließen ungeachtet des Überlaufens von Wasser aus dem Gefäß. Jetzt verschließt man behutsam mit dem Glasstopfen die Flasche unter Vermeidung des Eintrittes von Luftblasen, weil sonst natürlich die Bestimmung vergebens ist. Durch das Aufsetzen des Stopfens tritt abermals seitlich aus dem Halse der Flasche Flüssigkeit aus. Durch Umschütteln wird Man läßt 1-2 gut gemischt. Stunden lang, vor Licht geschützt, absetzen und fügt darauf 5 ccm konzentrierte Salzsäure hinzu. Man setzt vorsichtig den Glasstopfen auf, so daß wieder seitlich Wasser austreten kann,

schwenken.

Man läßt die Lauge aus der Pipette möglichst tief - also in



Fig. 22. und mischt durch häufiges Um-Transportkasten f. Sauerstoffflaschen.

löst sich meist leicht, eventl. müßte sonst noch etwas Salzsäure zugefügt werden. Je nach der Menge des gebildeten freien Jods sieht die Flüssigkeit gelb bis gelbbraun aus. Nach erfolgter Auflösung bringt man den Inhalt des Gefäßes durch Nachspülen mit destilliertem Wasser quantitativ in einen Erlenmeyerkolben und titriert über einer weißen Unterlage das ausgeschiedene Jod

Der Niederschlag

unter Zusatz von Stärkelösung¹) als Indikator mit $\frac{n}{100}$ Natriumthiosulfat.

Ist es nicht möglich, gleich nach der Entnahme die Sauerstoffproben mit KJ-Natronlauge und Manganchlorür zu ver-

¹⁾ Zur Bereitung der Stärkelösung verwendet man am besten die Zulkowskysche wasserlösliche Stärke, die in Form von Brei im Handel zu bekommen und gut haltbar ist. Das Reagens selbst bereitet man sich durch Lösen einer kleinen Menge des Breies in kaltem Wasser. Über die Empfindlichkeit der Jodstärkereaktion vgl. F. P. Treadwell, Lehrbuch der analytischen Chemie. 4. Aufl. Leipzig und Wien 1907. Bd. 1. S. 258 und Bd. 2. S. 501.

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

Ist der Manganniederschlag durch Salzsäure gelöst, so muß, wie die Untersuchungen von W. Cronheim¹) ergeben haben, die Sauerstoffbestimmung sogleich zu Ende geführt werden, da sonst die organischen Substanzen des betreffenden Wassers durch das freie Jod oxydiert und somit leicht falsche Resultate erhalten werden können.

Die Temperatur des betreffenden Wassers ist stets zu messen, da, wie bereits oben gezeigt, mit steigender Temperatur die Lösungsfähigkeit des Sauerstoffes²) — wie überhaupt der Gase — im Wasser abnimmt. Für wissenschaftliche Untersuchungen ist außerdem noch der Barometerstand zu berücksichtigen.

Berechnung. Wurden n cem $\frac{n}{100}$ Thiosulfat verbraucht, und bezeichnet man das Volumen der Flasche mit V, das Volumen des in 1000 cem Wasser gelösten Sauerstoffes mit A, so haben wir folgende Proportion:

$$V - 6: n. 0,0558 = 1000: A oder: A = \frac{55,8 n}{V - 6}.$$

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

Das Resultat gibt demnach das in 1 l des untersuchten Wassers gelöste Sauerstoffvolumen auf $\rm O^0$ und 760 mm Druck reduziert an.

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

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 1907. Bd. 20. S. 1939.

 $^{^2)}$ Vgl. auch K. Dost, Die Löslichkeit des Luftsauerstoffes im Wasser. Mitteilg. aus d. Königl. Prüfungsanstalt f. Wasservers. usw. 1906. Heft 7.

$$\frac{55.8}{V-6} = Faktor$$

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

Bei genauen Untersuchungen sind die Sättigungswerte für den jeweilig herrschenden Luftdruck zu korrigieren. Ich verwende hierzu die vereinfachte Formel:

$$x = n \cdot \frac{B}{760}.$$

n= Sättigungswert bei der betreffenden Temperatur und 760 mm Luftdruck, B= beobachteter Barometerstand.

Einige Bemerkungen zu der vorstehenden Sauerstoffbestimmung.

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

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

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

In der Prüfungsanstalt wenden wir diese Methode sehr viel an und haben stets ausgezeichnete Resultate bei Wässern erhalten.

Zum Schlusse sei noch einiger spezieller Fälle bei der Winklerschen Sauerstoffbestimmung gedacht.

¹⁾ Vgl. auch H. K. Lang bei K. B. Lehmann, Die Methoden der praktischen Hygiene. 2. Aufl. Wiesbaden 1901. S. 227.

²) E. Schmidt, Ausführl. Lehrbuch d. Pharm. Chemie. 5. Aufl. 1907. Bd. 1. S. 887. Ferner Zeitschr. f. angew. Chemie 1897. S. 658.

Störend wirkt bei dieser Bestimmung besonders salpetrige Säure. Enthält nämlich das zu untersuchende Wasser Nitrite in quantitativ bestimmbarer Menge, so stören diese insofern recht, als mehr Sauerstoff gefunden wird, als tatsächlich vorhanden ist. Es ist dies darauf zurückzuführen, daß salpetrige Säure aus Kaliumjodid bekanntlich Jod freimacht:

$$2 \text{ KJ} + \text{N}_{2}\text{O}_{3} + \text{H}_{2}\text{O} = \text{J}_{2} + 2 \text{ NO} + 2 \text{ KOH}$$

das ebenfalls durch Thiosulfat dann gebunden wird. An sich wäre der Mehrverbrauch an Thiosulfat nicht sehr bedeutend, wenn nicht das entstandene Stickoxyd beim Titrieren fortwährend energisch Sauerstoff aufnähme, um in Salpetersäure und salpetrige Säure überzugehen:

I.
$$NO + O = NO_2$$

II. $2 NO_2 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$

Letztere wirkt von neuem auf das Jodsalz ein, und der Turnus wiederholt sich, wodurch die Bestimmung ganz falsche Werte geben kann. Um die störenden Nitrite aus dem Wasser zu entfernen, sind verschiedene Verfahren bekannt¹).

Ich arbeite nach den Angaben von K.B. Lehmann²) und Fitzau, welche die salpetrige Säure durch Harnstoff in elementaren Stickstoff, Kohlendioxyd und Wasser nach der Gleichung:

$$2 \text{ HNO}_2 + \text{CO(NH}_2)_2 = 4 \text{ N} + \text{CO}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O}_2$$

spalten. Nitrate sind ohne Einfluß auf die Reaktion.

Man verfährt dabei am einfachsten folgendermaßen: In die einwandfrei entnommene Wasserprobe bringt man je 1 ccm 10 proz. Harnstofflösung und verdünnte Schwefelsäure — ca. 25 %, mischt vorsichtig und läßt verstöpselt etwa 3—4 Stunden lang stehen. Nach dieser Zeit sind Nitrite nicht mehr zugegen. Jetzt werden erst die Sauerstoffreagenzien hinzugesetzt und wie üblich verfahren.

In stark verunreinigten Wässern — mit viel organischen Stoffen — bedienen wir uns ebenfalls der bekannten Modifikation

¹⁾ L. W. Winkler in G. Lunge und E. Berl, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden. 6. Aufl. Berlin 1910. Bd. 2. S. 281.

²) K. B. Lehmann, Die Methoden der praktischen Hygiene. 2. Aufl. Wiesbaden 1901. S. 228.

von L. W. Winkler¹), da in der Regel diese Substanzen

etwas Jod binden, wodurch etwas weniger Sauerstoff, als wirklich zugegen, gefunden wird. Winkler eliminiert den Fehler dadurch, daß er 100 ccm destilliertes Wasser und 100 ccm des zu untersuchenden Wassers mit je 0,5 g Kaliumjodid und 10 ccm $\frac{\rm n}{100}$ Jodlösung versetzt und nach 5 Minuten mit $\frac{\rm n}{100}$ Natriumthiosulfatlösung die Menge des Jods in beiden Flüssigkeiten bestimmt. Aus der Differenz ergibt sich der Korrektionswert, berechnet

Bei Grund- und Oberflächenwässern dürfte jedoch dieses Verfahren nur höchst selten anzuwenden sein. Fast ausschließlich kommt die Modifikation bei Abwässern in Betracht.

auf 100 ccm Wasser.

Prüfung auf Blei.

Technische Bedeutung. Bei Wasserversorgungsanlagen²) werden zu Hausanschlüssen häufig Bleiröhren verwendet. Diese haben den besonderen Vorzug für die Praxis, daß sie sich bequem handhaben, namentlich leicht biegen lassen, so daß sie sich überall glatt an die Wände usw. anlegen. Bleirohrleitungen bieten dem Installateur die geringsten Hindernisse für Formveränderungen, sie widerstehen starken Druckschwankungen des Leitungswassers im allgemeinen besser als Eisenrohre. Auch können bei Bleirohrleitungen ohne besondere Schwierigkeiten an jeder Stelle Abzweigungen vorgenommen werden. Reparaturen, Ergänzungen, Veränderungen usw. sind bei Bleiröhren leicht vorzunehmen, ohne daß hierbei besondere Formstücke oder wesentliche Veränderungen an der Leitung erforderlich werden. Ihre Zähigkeit befähigt sie ferner auch zum Widerstande gegen die Einwirkungen des Frostes³).

¹⁾ In G. Lunge und E. Berl, l. c. S. 281.

 ²) Ausführlich habe ich die Bleifrage behandelt in einem Aufsatze
 — Bleiröhren und Trinkwasser — im Journal f. Gasbeleucht. u.
 Wasserversorg. 1911. Bd. 54. Nr. 17. S. 409 ff.

³⁾ Vgl. u. a. O. Lueger, Die Wasserversorgung der Städte. 2. Abteilg. Leipzig. 1908. Der städtische Tiefbau. Bd. 2. S. 15 ff.

Als Nachteile in technischer Hinsicht sind bei Bleiröhren in erster Linie anzusehen ihre geringe Widerstandsfähigkeit gegen mechanische Angriffe von außen, z. B. Benagung durch Ratten, Stoß usw., infolge der großen Weichheit des Bleies. Bleirohre sind bei wagerechter Führung an der Wand mit großer Sorgfalt zu unterstützen, weil sonst leicht bauchige und schlangenlinige Senkungen entstehen, welche eine vollständige Entleerung der Leitungen unmöglich machen.

In sänitärer Hinsicht¹) haben bei Wasserversorgungen Bleiröhren eine große Bedeutung, da eine Reihe von Wässern die Fähigkeit besitzt, Blei aufzulösen. Infolge seiner akkumulierenden Wirkung übt das Blei auch schon in geringen Mengen bei längerer Zufuhr einen schädigenden Einfluß auf den menschlichen Organismus aus.

In der Literatur sind eine Reihe von Bleivergiftungen bekannt geworden. Ich erinnere nur an Calau²), Crossen³), Dessau⁴), Emden⁵), Offenbach a. M.⁶) und Wilhelmshaven⁻). Welchen Umfang solche Bleivergiftungen annehmen können, hat man so recht in Dessau beobachten können. Von 28 000 Einwohnern litten im Jahre 1886 nicht weniger als 92 unter heftigen Symptomen der Vergiftung. Außer diesen schweren Fällen sind natürlich auch sehr viele leichtere Erkrankungen vorgekommen.

Der durchschnittliche Gehalt an Blei der an verschiedenen Stellen der Stadt Dessau entnommenen Wasserproben⁸) betrug hier 4,14 mg Blei (Pb) im Liter. So große Mengen Blei werden

¹) Klut, Über die Verwendung der Bleiröhren zu Hausanschlüssen. Vierteljahrsschr. f. gericht. Medizin und öffentl. Sanitätswesen. Bd. 40. 1910. S. 330.

²) B. Proskauer, Zeitschr. f. Hygiene. 1893. Bd. 14. S. 292.

³⁾ Deutsche med. Wochenschr. 1888. S. 936.

⁴⁾ G. Wolffhügel, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte. 1887. Bd. 2. S. 160 und 484. — C. Heyer, Ursache und Beseitigung des Bleiangriffs durch Leitungswasser. Dessau 1888. S. 10—12.

⁵) Liebrich, Zeitschr. f. angew. Chemie. 1898. S. 703 und Tergast, Zeitschr. f. Medizinalbeamte. 1899. S. 6.

⁶) Pullmann, Deutsche Vierteljahrsschr. f. öffentl. Gesundh. 1887. Bd. 19. S. 255.

⁷⁾ Reichardt, Arch. d. Pharm. 1887. S. 225 und 858.

⁸⁾ Vgl. B. Kühn, Arbeiten a. d. Kaiserl, Gesundheitsamte. 1906. Bd. 23, H. 2, S. 389.

freilich nur von wenigen in der Natur vorkommenden Wässern, welche für Wasserversorgungszwecke¹) in Frage kommen, gelöst.

Es fragt sich nun: wo liegt die Grenze, bei welcher der Bleigehalt eines Wassers Gesundheitsschädigungen hervorrufen kann. Da bekanntlich die Resistenz des menschlichen Körpers bei verschiedenen Personen gegen Gifte großen Schwankungen unterliegt, und auch Gewöhnung bis zu einem gewissen Grade nicht ausgeschlossen ist, so läßt sich eine feste Grenze nicht angeben, wie es überhaupt eine mathematisch genaue Trennung zwischen schädlichen einerseits und völlig unschädlichen Dosen anderseits in der belebten Welt²) bei keinem Gifte und bei keinem Desinfektionsmittel gibt. Schon Wolffhügel³) vertritt diesen Standpunkt, und in der vor einigen Jahren erschienenen umfangreichen Arbeit4) des Kaiserlichen Gesundheitsamtes: "Untersuchung über die Beschaffenheit des zur Versorgung der Haupt- und Residenzstadt Dessau benutzten Wassers, insbesondere über dessen Bleilösungsfähigkeit" von Paul, Ohlmüller, Heise und Auerbach wird darauf hingewiesen, daß es nicht möglich sei, eine untere Schädlichkeitsgrenze für den Bleigehalt des Trinkwassers festzusetzen.

In Dessau beträgt im jetzigen Leitungswasser, dessen freie Kohlensäure durch Chemikalien künstlich gebunden ist, der Bleigehalt⁵) noch etwa 0,3 mg Pb in einem Liter. Seitdem diese künstliche Bindung erfolgt und der Magistrat die Vorschrift erlassen hat, daß länger im Rohre stehendes Wasser nicht in Benutzung zu nehmen ist, sind seit dem Jahre 1886 keine Vergiftungsfälle mehr bekannt geworden. Über die Schädlichkeitsgrenze von Blei⁶) selbst sind schon seit Jahren ausgedehnte Versuche

¹⁾ Vgl. Helwes, Über Vergiftungen durch bleihaltiges Brunnenwasser. Vierteljahrsschrift f. gerichtl. Medizin u. öffentl. Sanitätswesen. 1906. Bd. 31. S. 408—433.

²) Vgl. Abel und Rubner, Vierteljahrsschrift f. gerichtl. Medizin u. öffentl. Sanitätswesen. 1908. Bd. 35. 3. Folge. H. 2. S. 327.

³) Wasserversorgung und Bleivergiftung. Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte. 1887. Bd. 2. S. 484—542.

⁴⁾ Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte. 1906. Bd. 23. H. 2.S. 342.

⁵) l. c. S. 375 u. 377.

⁶) Vgl. u. a. B. Kühn, l. c. S. 389—391 und A. Gärtner, Vierteljahrsschrift f. gerichtl. Medizin u. öffentl. Sanitätswesen. 1910. Bd. 40. 3. Folge. H. 3. S. 109.

angestellt worden. Angus Smith¹) gibt als Schädlichkeitsgrenze für Blei im Trinkwasser 0.36 mg Pb in einem Liter an. Auch M. Rubner²) gibt in seinem bekannten Lehrbuch der Hygiene als höchst zulässige Bleigrenze die obige Zahl 0,36 an. Berliner Leitungswasser löst nach vom Verfasser angestellten Versuchen selbst aus Bleiröhren, die längere Zeit in Gebrauch waren, - wenn das Wasser 24 Stunden in der Leitung gestanden hat — im Mittel noch 0,3 mg Blei (Pb) in 11, ohne daß bislang hierdurch Bleivergiftungen bekannt geworden sind3). Man darf daher vielleicht annehmen, daß im allgemeinen Wässer mit einem Gehalt bis zu 0.3 mg Pb im Liter bei dauernder Zufuhr noch keine Gesundheitsstörungen hervorrufen. einer neueren Veröffentlichung von A. Gärtner soll man sogar unbedenklich die Grenze des noch zu gestattenden Bleigehaltes in Leitungswässern höher legen, etwa bis zu 1 mg Pb in einem Liter (nach zwölfstündigem Stehen in den Leitungsröhren), l. c. S. 111. 1910.

Chemisch - physikalische Vorgänge.

Die Königl. Prüfungsanstalt für Wasserversorgung usw. hat seit ihrer Gründung (1901) sich eingehend mit dieser Bleifrage beschäftigt. Auf Grund ihrer Beobachtungen und Erfahrungen und unter weitgehendster Berücksichtigung der umfangreichen Spezialliteratur auf diesem Gebiete kann im allgemeinen als feststehend jetzt folgendes angenommen werden:

Reines, völlig luftfreies Wasser⁴) greift Blei nicht an. Durch Einwirkung von Sauerstoff bildet sich Bleioxyd:

¹⁾ Dinglers polytechn. Journ. 1861. Bd. 162. S. 222.

²⁾ M. Rubner, Lehrbuch der Hygiene. 8. Aufl. Leipzig und Wien 1907. S. 358 und 383. — W. Ohlmüller und O. Spitta, Die Untersuchung und Beurteilung des Wassers und des Abwassers. 3. Aufl. Berlin 1910. S. 374. — Albert Pierre Bonnin, L'intoxication saturnine par les eaux d'alimentation. Bordeaux 1906.

³) Vgl. Klut, Mitteilungen a. d. Königl. Prüfungsanstalt f. Wasserversorgung. H. 13. Berlin 1910. S. 127.

⁴⁾ Vgl. u. a. Philipps, Vierteljahrsschrift f. gerichtl. Medizin u. öffentl. Sanitätswesen. 1904. 3. Folge. Bd. 27. H. 2. S. 316. — E. Schmidt, Ausführl. Lehrbuch d. pharmazeut. Chemie. 5. Aufl. Bd. 1. Braunschweig 1907. S. 726. — A. F. Holleman, Lehrbuch d. unorganischen Chemie. 7. Aufl. Leipzig 1909. S. 255.

I.
$$Pb + O = PbO$$

II. $PbO + H_2O = Pb(OH)_2$

das in Wasser mit alkalischer Reaktion als Bleihydroxyd löslich ist.

l l destilliertes Wasser mit einem Gehalt von 9,5 mg freiem Sauerstoff löst ca. 120 mg Blei $(Pb)^1$).

Alle gegen Lackmuspapier und Rosolsäurelösung sauer reagierenden Wässer haben fast stets bleilösende Eigenschaften²).

Ein hoher Gehalt an Chloriden³) begünstigt die Bleiaufnahme. Desgleichen ein hoher Nitrat-⁴) bzw. Nitritgehalt.

Schon Wolffhügel⁵) sagt, daß Wasser bei einem Gehalt an Chloriden und Nitraten und Ammoniakverbindungen mehr zur Einwirkung auf Blei neigt, und daß besonders der Luftgehalt eines Wassers den Angriff fördert.

Durch elektrolytische Vorgänge kann die Bleiauflösung unter Umständen wesentlich erhöht 6) werden. Legiertes oder unreines Blei z. B. mit einem Gehalt an Kupfer, Zink, Zinn usw., wird weit

Vgl. u. a. Arbeit. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte. 1906. Bd. 23.
 H. 2. S. 378.

²) J. König, Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl. Berlin 1904. Bd. 2. S. 1407 und H. Wehner, Gesundheit. 1908. Nr. 24. J. S. Low, Surveyor. 1908. Bd. 34. S. 517. G. Kühnemann, Über die Verwendbarkeit verschiedener Rohrmaterialien für Hauswasserleitungen mit besonderer Berücksichtigung der Bleiröhren. Vierteljahrsschr. f. gericht. Med. u. öffentl. Sanitätswesen. 1904. Bd. 27. Heft 2. 3. Folge. S. 323. 325. 333 und 338.

³⁾ Nach F. Fischer, Das Wasser. 3. Aufl. Berlin 1902, S. 37 ist es eine alte Erfahrung daß Wässer mit hohem Gehalt an Chloriden weit mehr Bestandteile lösen als Wässer mit geringen Chlormengen. Ferner J. König, l. c. S. 1407. G. Kühnemann, l. c. S. 315 und 320 und Klut, l. c. H. 13. S. 125.

⁴⁾ J. König, l. c. S. 1407. P. Carles, Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs-und Genußmittel. 1901. S. 559 und E. Schmidt, l. c. S. 727. Bd. l.

⁵) Arbeiten a. d Kaiserl. Gesundheitsamte. 1887. Bd. 2. S. 146, 160, 182 und 199.

⁶⁾ A. Frühling, Der Wasserbau. III. Teil des Handbuches der Ingenieurwissenschaften. Bd. 3. Die Wasserversorgung der Städte. 4. Aufl. Leipzig 1904. S. 368. J. König, l. c. S. 1407. Bisserié, Gesundheits-Ing. 1900. S. 286 und Kühnemann, l. c. S. 339. Auch vagabundierende Ströme in der Nähe von Leitungsröhren verursachen Bleiauflösung, vgl. u. a. B. Latham, Journal f. Gasbeleuchtung und Wasserversorg. 1906. Bd. 49. Nr. 23. S. 504 und Wasser und Abwasser 1909. Bd. 1. Nr. 137. S. 169. Mit Angabe der Behebung dieser Übelstände.

mehr vom Wasser gelöst als reines Blei. Bei den gewöhnlichen Bleiröhren beobachtet man in der Regel an den Lötstellen die Korrosionen.

Freie Kohlensäure gelöst enthaltende Wässer begünstigen die Bleiaufnahme¹). Bleihydroxyd wird bei Anwesenheit von viel freier Kohlensäure im Wasser in Bleibikarbonat verwandelt, das in Wasser relativ leicht löslich ist:

$$Pb(OH)_2 + 2 CO_2 = Pb(HCO_3)_2$$

Ist Kohlensäure nicht im Überschuß, so entsteht Bleikarbonat, das in Wasser nur wenig löslich ist:

$$Pb(OH)_2 + CO_2 = PbCO_3 + H_2O$$

Bei wenig freier Kohlensäure im Wasser entstehen basische Karbonate (Bleiweißverbindungen), welche fast unlöslich sind:

$$3~{\rm Pb(OH)_2} + 2~{\rm CO_2} = [2~{\rm PbCO_3} + {\rm Pb(OH)_2}] + 2~{\rm H_2O}$$
 basisches Bleikarbonat

Letztere sind im Leitungswasser meist in feinsten Suspensionen verteilt enthalten und können somit ebenfalls sanitäre Gefahren²) beim Genusse eines solchen Wassers hervorrufen.

Auf Grund eingehender Untersuchungen, die das Kaiserliche Gesundheitsamt³) mit dem Dessauer Leitungswasser angestellt hat, kommt es zu folgendem Ergebnis:

, Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Sauerstoff und freier Kohlensäure nimmt das Bleiauflösungsvermögen mit sinkendem Gehalt an freier Kohlensäure ab, und durch die chemische Bindung der freien Kohlensäure des Wassers wird seine bleilösende Eigenschaft vermindert."

Die freie Kohlensäure kann aber, wie bereits erwähnt, nur Blei lösen bei gleichzeitiger Gegenwart von freiem Sauerstoff⁴). Da nun Luftsauerstoff beim Fördern des Wassers stets in größerer oder geringerer Menge in das Leitungsnetz gelangt, auch viele Wässer durch Enteisenung mit Luft nahezu gesättigt werden,

¹) Klut, Die Bedeutung der freien Kohlensäure im Wasserversorgungswesen. Gesundsheitsingenieur. Bd. 30. 1907. Nr. 32. S. 517—524.

Vgl. auch C. Flügge, Grundriß der Hygiene. 6. Aufl. Leipzig 1908.
 S. 158.

³) Arbeiten a. d. Kaiserlichen Gesundheitsamte. 1906. Bd. 23. Heft 2. S. 367 u. 377.

⁴⁾ Vgl. u. a. O. Kröhnke, Die Reinigung des Wassers für häusliche und gewerbliche Zwecke. Stuttgart 1900. S. 84 ff.

so ist auch die Möglichkeit der Bleiaufnahme ohne weiteres gegeben. Ein abwechselndes Gefülltsein mit Luft und Wasser (Leerlaufen der Bleileitung) ist auch möglichst zu vermeiden, da hierdurch das Blei oxydiert und in wasserlösliches Bleihydroxyd verwandelt wird¹). Durch die Versuche von M. Müller²) steht jetzt fest, daß der Angriff auf Blei am größten ist, wenn die Volumina von Sauerstoff zur Kohlensäure sich wie 1:2 verhalten.

Neuerdings vom Verfasser³) angestellte Versuche haben ergeben, daß alle lufthaltigen Wässer anfangs bleilösende Eigenschaften besitzen. Die von Ruzicka4) angegebene Methode zur Bestimmung der Bleilösungsfähigkeit eines Wassers, bei der in erster Linie der ursprüngliche Gasgehalt des betreffenden Wassers berücksichtigt wird, hat für die Ermittlung der Bleilösungsfähigkeit eines Leitungswassers nicht den ihr bisher beigemessenen praktischen Wert, da, wie bereits ausgeführt, durch Fördern, Enteisenen usw. Wasser stets lufthaltig wird. Aus der chemischen Analyse eines Wassers läßt sich fast immer schon vorher ersehen. ob ein Wasser dauernd bleilösende Eigenschaften besitzt oder nicht. Wässer, welche die Tendenz haben, durch Kontaktwirkung allmählich an der Innenfläche der Rohre einen feinen Wandbelag von Kalziumkarbonat⁵) zu bilden schützen dadurch diese Rohre selbst vor weiteren Bleiangriffen, so daß dann ein für die Praxis in Betracht kommender Angriff oder Lösung des Bleies nicht mehr

¹⁾ Die Bleilösung des Dessauer Leitungswassers im Jahre 1886 wurde noch durch den Umstand vermehrt, daß bei der unzureichenden Wasserlieferung die bleiernen Anschlußleitungen oft leer liefen. Die nasse Innenwand der Rohre kam hierdurch mit Luft in Berührung, wobei der Bleiangriff erhöht wurde. Vgl. Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte. 1906. Bd. 23. Heft 2. S. 340 und 367.

²⁾ Journal für prakt. Chemie. 1887. S. 317. Bd. 36.

³) Vgl. Klut, Mitteilungen a. d. Königl. Prüfungsanstalt für Wasserversorgung und Abwässerbeseitigung. Heft 13. Berlin 1910. S. 121 ff.

⁴⁾ Systematische Untersuchungen über die Angreifbarkeit des Bleies durch Wasser. Archiv für Hygiene. Bd. 41. 1902. S. 23. Ferner Erlaß vom 23. April 1907, betreffend die Gesichtspunkte für Beschaffung eines brauchbaren, hygienisch einwandfreien Wassers. Ministerialblatt f. Medizinal- und med. Unterrichts-Angelegenheiten. Bd. 7. 1907. Nr. 11. S. 183. "Anweisung." Ferner P. Buttenberg, Zur Bestimmung der bleilösenden Wirkung des Trinkwassers. Gesundheits-Ingenieur. 1903. Bd. 26. S. 240.

⁵⁾ Über Sinterbildung vgl. u. a. A. Frühling, l. c. S. 83, 94 u. 336; und E. Schmidt, l. c. S. 58 u. 715.

stattfindet. In Übereinstimmung mit den Beobachtungen, die bereits andere Forscher, wie J. König¹), G. Kühne mann²), K. B. Lehmann³), gemacht haben, fand auch ich, daß Wässer, die gegen Rosolsäurelösung alkalisch reagieren und eine (vorübergehende) Karbonathärte von mehr als 7 d. Gr. haben, nur anfangs bleilösende Eigenschaften besitzen, die sich später praktisch fast ganz verlieren. Bei Trinkwässern von derartiger chemischer Zusammensetzung stehen also der Verwendung von Bleiröhren keine sanitären Bedenken entgegen.

Die hohe Härte₄) eines Wassers wirkt also — entgegen der häufig verbreiteten Ansicht — nur dann auf die Bleilösung hemmend, wenn die Härte des Wassers vorwiegend durch Kalziumbikarbonat bedingt wird. Sulfate⁵) (Sulfathärte) wirken nicht schützend.

Tabelle über die Löslichkeit einiger Bleiverbindungen im Wasser nach M. Pleißner⁶) usw.

Bleichlorid (PbCl₂) = 9340 mg in 1 l Wasser.

Bleisulfat (PbSO⁷) = 38,2 mg in 11 Wasser.

Basisches Bleikarbonat ($Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$) = unter 0,04 mg Blei (Pb) in 1 l Wasser.

Bleikarbonat⁴) (PbCO₃) = 1,1 mg in 11 Wasser.

Schutzmaßnahmen.

Bei Bleileitungen ist stets zu empfehlen, Wässer, die längere Zeit, z. B. über Nacht, in den Leitungen gestanden haben, vorher ablaufen zu lassen und erst das Wasser zu verwenden, wenn man die Gewißheit hat, daß die ganze Leitung vom Straßenrohr ab

¹) l. c. S. 1406.

²) l. c. S. 322.

 $^{^{\}rm 3})\,$ Die Methoden der praktischen Hygiene. 2. Aufl. Wiesbaden 1901. S. 239.

⁴⁾ Vgl. Klut, Die Ausdeutung der Analysenbefunde bei der chemischen Wasseruntersuchung. Berichte der Deutsch. Pharmazeut. Gesellschaft. Bd. 19. 1909. Heft 3. S. 140—166.

⁵) Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte. 1906. Bd. 23. Heft 2. S. 386 und Klut, Mitteilungen aus der Königlichen Prüfungsanstalt für Wasserversorgung und Abwässerbeseitigung. Heft 13. Berlin 1910. S. 123.

 $^{^6)\,}$ Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte. 1907. Bd. 26. H. 3. S. 384 bis 443.

⁷⁾ Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen. 3. Aufl. Berlin 1905. S. 564.

einmal entleert ist. Dieses Verfahren ist auch schon deshalb zweckmäßig, um stets frisches Trinkwasser¹) zu haben. Je mehr Wasser man ablaufen läßt, desto sicherer ist der Erfolg.

Besitzt ein Wasser dauernd bleiauflösende Eigenschaften. d. h. fehlt ihm die Möglichkeit, einen allmählichen Schutzbelag auf der Innenwandung der Rohrleitungen zu bilden, so wären am besten Bleiröhren von der Verwendung auszuschließen. Daß dies praktisch durchführbar ist, beweisen z. B. die in Württemberg, Hessen und Oldenburg erlassenen Vorschriften, wonach Bleiröhren bei für Trinkzwecke bestimmten Wasserleitungen überhaupt nicht verwendet werden dürfen. In solchen Fällen sind der beste Ersatz zunächst Gußröhren, die bis zu 30 mm kleinster lichter Weite erhältlich sind, sodann asphaltierte oder verzinkte Stahlröhren oder schmiedeeiserne Röhren. Bei den engeren verzinkten Röhren ist es jedoch schwer festzustellen, ob die Innenwand der Röhren auch durchweg mit einer genügenden Zinkschicht überdeckt ist. Für die Leitungen innerhalb der Häuser eignen sich, wenn Bleiröhren nicht verwendet werden können, insbesondere wiederum verzinkte (galvanisierte) schmiedeeiserne Röhren oder eventuell Bleiröhren mit Zinnmantel. Bei Bleiröhren mit Zinneinlage²) ist namentlich darauf zu achten, daß an den Stoßstellen der Zinnmantel beim Verlöten nicht verletzt wird. Innen geschwefelte oder verzinnte Bleiröhren³) bewähren sich infolge elektrolytischer Vorgänge nicht. Die schmiedeeisernen (verzinkten) Eisenrohre haben nach H. Bunte⁴), abgesehen davon, daß bei ihnen gar

Vgl. u. a. Proskauer, Die Beurteilung des Wassers in hygienischer Beziehung. Journ. f. Gasbeleuchtung und Wasserversorgung. Bd. 51.
 1908. S. 870 und Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte. 1906. Bd. 23.
 Heft 2. S. 377. Nr. 6.

²) Vgl. u. a. G. Kühnemann, l. c. S. 347. 1904 und O. Lueger, l. c. S. 17. 1908.

G. Kühnemann, l. c. S. 318, 326 und 350; J. König, l. c. Bd. 2.
 S. 1408; Wolffhügel, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte. Bd. 2.
 1887. S. 444; O. Lueger, Die Wasserversorgung der Städte. 2. Abt. Leipzig 1908. Der städtische Tiefbau. Bd. 2. S. 16 und W. Lösener, Trinkwasserversorgung der Truppe. Berlin 1909. S. 37.

⁴) Journal f. Gasbeleuchtung und Wasserversorg. 1907. S. 736. Bd. 50; 1909. Bd. 52. S. 548 und B. Proskauer, l. c. 1908. S. 865 ff. Nach A. Gärtner, Leitfaden der Hygiene. 5. Aufl. Berlin 1909. S. 97 und 131, sind gesundheitliche Schädigungen weder bei Zinn noch bei Zink bis jetzt bekannt geworden.

keine hygienischen Bedenken vorliegen, gegenüber den Bleiröhren noch den weiteren Vorzug größerer Widerstandsfähigkeit sowohl gegen äußere Verletzungen als auch gegen Druck und die in der Leitung auftretenden Stöße des Wassers.

Neuerdings werden von der Schlesischen Metallgesellschaft m.b. H., Berlin W 62, Röhren aus reinem Zink für Hausleitungen in den Handel gebracht. Praktische Erfahrungen liegen zurzeit über diese Röhren noch nicht vor. Auch Aluminiumröhren — aus reinem Metall — können nach O. Lueger (l. c. S. 11) eventuell als Ersatz der Bleiröhren in Betracht kommen; sanitär sind sie ohne Bedeutung¹).

Enthält ein Wasser freie Kohlensäure gelöst und beträgt seine Karbonathärte über 7 d. Gr.²), so können nach Entfernung dieser Säure (durch Rieselung des Wassers) ungeschützte Bleiröhren verwendet werden.

Ist dagegen solches Wasser weich, so muß die freie Kohlensäure durch chemische Mittel, wie Ätzkalk, Kalkstein, Kalkspat, Marmor, Magnesit, Soda, Natriumhydroxyd usw., gebunden werden.

Bei Untersuchung des weichen Dessauer Leitungswassers gelangte das Kaiserliche Gesundheitsamt³) auf Grund eingehender Versuche zu folgendem Ergebnis: "Durch die chemische Bindung der freien Kohlensäure mittels Natronlauge oder Soda kann die Bleilösungsfähigkeit des Reinwassers weiter herabgesetzt werden als durch die ausschiießliche Entfernung derselben mittels Durchlüftung."

Läßt sich durch Chemikalienzusatz zu weichem Leitungswasser, wie beispielsweise durch gesättigtes Kalkwasser, die vorübergehende (Karbonat-) Härte steigern, wodurch das Wasser die Fähigkeit erlangt, einen künstlichen Schutzbelag auf dem Rohrinnern zu bilden, so wird natürlich die Gefahr einer Bleiaufnahme ebenfalls herabgesetzt.

Über Schutzvorrichtungen an den Röhren bei vagabundierenden Strömen (Isolierung — auswechselbare Schutz-

¹⁾ A. Gärtner, l. c. S. 91 und 131.

²⁾ Vgl. Klut, l. c. Mitteil. a. d. Kgl. Prüfungsanst. f. Wasservers. usw. Heft 13, 1910. S. 129.

 $^{^{3})\,}$ Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte. 1906. Bd. 23. Heft 2. S. 375.

röhren — Herstellung gutleitender metallischer Verbindungen zwischen Rohrleitungen mit verschiedener Stromstärke) vgl. Journ. f. Gasbeleucht. u. Wasserversorg. 1907. Bd. 50. S. 224 und 1908, Bd. 51, S. 207.

Feststellung der Bleilösungsfähigkeit eines Wassers und Probeentnahme. Zur Feststellung der Bleilösungsfähigkeit bei einer bestehenden Wasserversorgungsanlage läßt man das Wasser am besten bis zu 24 Stunden lang in der Leitung stehen und benutzt das zuerst ablaufende Wasser zur Untersuchung.

Die qualitative Prüfung auf Blei kann unter Umständen auch an Ort und Stelle sogleich bewirkt werden. Mitunter genügt schon der qualitative Nachweis. Aus der Intensität der Reaktion hat man meist einen Maßstab, ob viel oder wenig Blei in Lösung gegangen ist. Zum Nachweise von Blei im Wasser werden 300 ccm des in obiger Weise behandelten Wassers in einem hohen, auf weißer Unterlage stehenden farblosen Glaszylinder mit 3 ccm Essigsäure¹) angesäuert und hierauf unter Umrühren mit 1,5 ccm einer 10 proz. wäs srigen Lösung von chemisch reinem Natriumsulfid²) versetzt (Na₂S + 9 H₂O ,,für analytische Zwecke"). Das Gemisch muß sauer reagieren, da in alkalischer bzw. neutraler Lösung auch Eisen fällt. Eintretende Gelbbraun- bis Braunfärbung der Flüssigkeit, eventuell Ausscheidung braunschwarzer Flocken zeigen— Abwesenheit von Kupferverbindungen vorausgesetzt-Blei an. Nach meinen Beobachtungen können auf diese Weise 0,3 mg Pb in 11 noch durch die bräunlich-gelbe Färbung nachgewiesen werden. Die Reaktion tritt fast sogleich ein. Die nach einigen Minuten entstehende weißliche Trübung der Flüssigkeit rührt von fein verteiltem Schwefel her, der sich durch Oxydation des Schwefelwasserstoffes an der Luft bildet.

¹⁾ Bei Anwendung von Salzsäure ist die Reaktion nicht so scharf. Man verwende hierbei nur Essigsäure "für analytische Zwecke", also chemisch rein.

²) Diese Methode halte ich für die einfachste und beste. Der vielfach empfohlene Nachweis als Bleichromat ist nicht so scharf und erfordert meist längere Zeit. Vgl. auch E. Schmidt, Ausführl. Lehrbuch d. Pharmaz. Chemie. 5. Aufl. Braunschweig 1907. Bd. 1. S. 730, 731 und L. W. Winkler in G. Lunge und E. Berl, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden. 6. Aufl. Berlin 1910. Bd. 2. S. 274.

Die quantitative Bestimmung von Blei in Wässern kann dagegen nur später im Laboratorium vorgenommen werden.

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

Über die Verhältniszahlen obiger Verbindungen orientiert die nachstehende

Umrechnung stabelle.

Biologische Untersuchung des Wassers.

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

- 1. E. Hentschel, Das Leben des Süßwassers. München 1909.
- 2. K. Knauthe, Das Süßwasser. Neudamm 1907.
- R. Kolkwitz, Biologie der Sickerwasserhöhlen, Quellen und Brunnen. Journ. f. Gasbeleucht. u. Wasserversorg. 1907. Nr. 37.
- 4. Biologie des Trinkwassers, Abwassers und der Vorfluter, in Rubner, Handbuch der Hygiene. Bd. II, 2. Leipzig 1911.
- R. Kolkwitz und M. Marsson, Grundsätze f. d. biol. Beurteil. des Wassers nach seiner Flora und Fauna. Mitt. a. d. Kgl. Prüfungsanst. f. Wasserversorgung. 1902. Heft 1. S. 33.
- Ökologie der Saprobien. Ber. Deutsch. Bot. Ges. 1908. Bd. 26 a, Heft 7. S. 505 und Internat. Revue f. Hydrobiol. u. Hydrogr. 1909. Bd. 2. S. 126.
- J. König, Maßnahmen gegen die Verunreinigung der Flüsse. Berlin 1903 und Selbstreinigung der Flüsse. Deutsche Vierteljahrsschr. f. öffentl. Gesundheitspflege. 1911. Bd 43. Heft 1. S. 116.
- 8. K. Lampert, Das Leben der Binnengewässer. 2. Aufl. Leipzig 1910.
- 9. R. Lauterborn, Die Verunreinigung der Gewässer. Ludwigshafen 1908.

- 10 C. Mez, Mikroskopische Wasseranalyse. Berlin 1898.
- 11. P. Schiemenz, Zeitschr f. Fischerei. 1901-1908.
- 12. E. Senft, Mikroskopische Untersuchung des Wassers. Wien 1905.
- 13. Whipple, G. Ch., The Microscopy of Drinking Water. New York 1908.
- 14. O. Zacharias, Das Süßwasser-Plankton. Leipzig 1907.

Die sichere Feststellung des Verschmutzungsgrades von Wässern ist nicht selten eine der schwierigsten Aufgaben, die oft nur durch eingehende örtliche Besichtigung, verbunden mit der Untersuchung richtig (an geeigneten Stellen mit sachgemäßen Apparaten¹)) entnommener Proben, gelöst werden kann. In der überwiegenden Zahl der Fälle dürfte es sich, da vielfach wichtige Interessen auf dem Spiele stehen, empfehlen, einen biologischen Sachverständigen zuzuziehen.

Die Beurteilung des Zustandes der zu untersuchenden Gewässer geschieht nach den darin lebenden Organismen, die nach Kolkwitz und Marsson in drei Gruppen geteilt werden: in Poly-, Meso- und Oligo-Saprobien; je nachdem sie an deutlich, mittelstark oder schwach, oft kaum verunreinigten Stellen vorkommen.

Zur Orientierung über die biologischen Instrumente sollen im nachstehenden einige derselben nach R. Kolkwitz kurz beschrieben werden, und zwar

Ausziehstock,
Planktonnetz,
Pfahlkratzer,
Dretsche,
Planktonkammer,
Planktonlupe,
Einschlag-Lupe,
Exkursionsmikroskop.

Für eingehenderes Studium auf diesem Gebiete empfehle ich die Lektüre der zitierten Originalarbeit.

1. Der Ausziehstock (Fig. 23) hat bei vollem Auszug für praktische Zwecke am besten eine Länge von 1,5—2 m. Der Stock besteht aus 6 Gliedern, deren äußerstes etwa 30 cm lang ist.

¹⁾ R. Kolkwitz, Biologische Probeentnahme- und Untersuchungsinstrumente. Mitteil. d. Königl. Prüfungsanstalt. 1907. Heft 9. S. 111.

Fig. 23.

stock.

Alle seine Metallteile sind aus Messing gefertigt. Die Spitze hat einen Durchmesser von 8 mm, eine Länge von 30 mm und für den mittelst Messingkette befestigten Stift eine Lochweite Das Loch wird vorteilhaft in der Mitte der Spitze von 4 mm.

> angebracht. Zur Verhütung des Erstarrens der Hand durch die Berührung mit dem Metall im Winter ist der Stock mit gefirnißter Schnur umgeben. zelnen Auszüge lassen sich ohne Anwendung von Öl leicht ineinander schieben. Zur Reinigung ver-An der Spitze des Auswendet man Alkohol. ziehstockes können eine Reihe kleinerer biologischer

Apparate befestigt werden. Der abgebildete Stock wiegt 450 g. Er läßt sich für den Transport bequem in einer Handtasche verpacken. Bei den vielen Probeentnahmen seitens der Prüfungsanstalt hat er sich gut bewährt. Preis des Ausziehstockes 12-15 M.

2. Das Planktonnetz kleinsten Formates (Fig. 24) mit Vorrichtung zur Befestigung am Ausziehstock besteht im wesentlichen aus einem ca. 35 cm langen Seidenbeutel, welcher an seinem unteren Ende einen mit verschließbarem Ausflußrohr versehenen Metallbecher trägt. Die Maschenweite des Seidenstoffes (Müllergaze Nr. 16-20) beträgt etwa 0,05 mm; dieser feinste Der Auszieh- Seidenstoff ist also noch relativ grobmaschig. Das Öffnen und Schließen



Fig. 24. Das Planktonnetz.

des Becherchens kann durch Metallhahn oder Quetschhahn geschehen. Soll das Netz geworfen oder hinter dem Boot her gezogen werden, so wird es mittelst des Ringes, der die drei Aufhängeschnüre vereinigt, mit einer gewachsten Schnur verbunden; soll es dagegen am Ausziehstock befestigt werden, Bei Ausführung so wird dazu die Aufsteckhülse verwendet. quantitativer Planktonfänge mit dem Netz schöpft man am besten das Wasser mit einem Litermaß und ermittelt die Planktonmenge aus 50 L. Preis des Netzes 7-8 M.

3. Der Pfahlkratzer (Fig. 25) wird in erster Linie zum Abkratzen von bewachsenen Pfählen, Bohlwerken usw. gebraucht, ferner zum Herausfangen treibender Flocken, zum Heranziehen

von Krautmassen, zum Heraufholen von Uferschlamm, kleinen Steinchen Preis etwa 3 M.

4. Die zusammenklappbare Dretsche (Fig. 26) ist viereckig, sie besitzt umlegbare Schneiden und Gleitbügel, wodurch der ganze Apparat auf Reisen möglichst kompendiös ist. Die Dretsche dient zur Aufnahme von Grundproben. wie Steinen Schlamm.



Fig. 25. Der Pfahlkratzer.

Entnahme

Schnecken usw. Behufs Anwendung wird an einer langen, gewachsten, starken Leine von 5-8 mm Durchmesser befestigt und am Boden des zu untersuchenden Gewässers langsam hingezogen. Gewicht 2,6 kg. Preis ca. 35 M.

5. Die Planktonkammer (Fig. 27)

faßt einen Raum von genau 1 ccm und dient zur direkten einer kleinen aber abgemessenen Wassermenge. Ist die Kammer gefüllt, so hält die Deckplatte durch Adhäsion von selbst fest; gleichwohl

das Einschieben in eine locker übergepaßte Fassung von der in der Figur wiedergegebenen Form. Preis 3-4 M.

empfiehlt sich zu besserer Beobachtung

6. Die Planktonlupe (Fig. 28) ist eine 40 fach vergrößernde Anastigmatlupe. (Firma Karl Zeiß-Jena.) hat den Zweck, auf Exkursionen ein



Fig. 26. Die zusammenklappbare Dretsche.

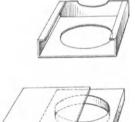


Fig. 27. Die Planktonkammer. schwach vergrößerndes Mikroskop zu ersetzen, und dient be-

sonders im Verein mit der Planktonkammer dazu, die Planktonorganismen möglichst an Ort und Stelle zu erkennen. Preis ca. 60 M. Für den gleichen Zweck sind auch billigere Aplanatlupen im Handel.

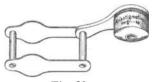


Fig. 28.
Die Planktonlupe.



Fig. 29.
Die aplanatische Einschlaglupe.

7. Die aplanatische Einschlaglupe (Fig. 29) vergrößert 14 mal, sie dient zur Durchmusterung mancher Proben an



Ort und Stelle, bei der ein größeres Gesichtsfeld wünschenswert und eine geringere Vergrößerung ausreichend ist. Preis ca. 12 M.

Das Exkursionsmikroskop (Fig. 30) nach R. Kolkwitz, über das auch in der Pharmazeut. Ztg. 1908. Nr. 51 von mir näher berichtet wurde, ist ein mit normalen Objektiven ausgestattetes Instrument von besonderer Leichtigkeit Aluminium - Nickellegierung des Fußes und der Säule — und geringen Dimensionen bei völliger Stabilität und bilateral symmetrischem Bau. Die Vergrößerungen betragen 100 und 400. Die Schalenskulptur von Pleurosigma angulatum wird aufgelöst. Zur Be festigung dieses Mikroskopes dient eine Klammer, die leicht an jedem Tisch usw. angebracht werden kann, wodurch das Instrument eine sehr große Standfestigkeit erlangt, die zumal schwankendem Dampfer recht wertvoll

Fig. 30. schwankendem Dampfer recht wertvoll Das Exkursionsmikroskop. ist. Das Gewicht beträgt 600 g. Das Mikroskop ist von der Firma Otto Himmler, Berlin N 24, gefertigt. Preis 90 bis 100 M.

Das Instrument kann leicht auf Reisen mitgenommen werden und hat sich gut bewährt¹).

Bei Untersuchung von Brunnen²), besonders von Schachtbrunnen, die erfahrungsgemäß meist ziemlich viele suspendierte Bestandteile enthalten, ist es sehr zweckmäßig, 50—100 l Wasser durch das Planktonnetz aus Seidengaze Nr. 20 abzufiltrieren und die im Netzbecher zurückgehaltenen Sink- und Schwebestoffe mit etwa 50 ccm Wasser in eine Flasche zu füllen und lebend zu untersuchen, Durch das Zufügen von Wasser soll bezweckt werden, daß die Organismen beim Versand nicht absterben. Dabei werden sich wichtige Anhaltspunkte für die hygienische Beurteilung eines Wassers ergeben, und zwar teils aus dem Vorhandensein teils aus dem Fehlen bestimmter Organismen und Beimengungen. Die entnommene Probe wird, falls sie nicht innerhalb 24 Stunden zur Untersuchung gelangt, mit ca. 1 ccm Formalin zur Konservierung versetzt.

Über die Nachteile der Flußverunreinigung für gewerbliche Betriebe vgl. am besten die Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte 1907. Bd. 25. S. 358 ff. Dieser Veröffentlichung ist ein ausführliches Literaturverzeichnis beigegeben.

Prüfung auf Mangan.

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

- 1) F. Beyschlag und R. Michael, Über die Grundwasserverhältnisse der Stadt Breslau. Zeitschrift für praktische Geologie. 1907. Bd. 15. S. 153 bis 164.
- Debusmann, Die Ursachen der Wasserkalamität in Breslau.
 Journal f. Gasbeleuchtung und Wasserversorg. 1908. Bd. 51. S. 963 und 990.
- 3) H. Lührig, Über die Ursachen der Breslauer Grundwasserverschlechterung und die Mittel zu ihrer Behebung. Zeitschrift für Unter-

¹⁾ Obige Apparate sind zu beziehen durch die Firmen Paul Altmann, Berlin NW 6, Luisenstr. 47, Ed. Thum, Leipzig, Johannisallee 3 oder Ernst Leitz, Berlin NW 6, Luisenstr. 45.

²⁾ R. Kolkwitz, Die Biologie der Sickerwasserhöhlen, Quellen und Brunnen. Journal f. Gasbeleucht. u. Wasservers. 1907. Nr. 37.

suchung der Nahrungs- und Genußmittel. 1907. Bd. 14. S. 40 ff. und Gesundheits-Ingenieur. 1908. S. 629 u. 645.

- 4) H. Lührig und A. Blasky, Mangan im Grundwasser der Breslauer Wasserleitung und die Frage der Abscheidung des Mangansulfates aus demselben. Chem.-Ztg. 1907. Bd. 31. S. 255—257.
- 5) R. Woy, Störung der Breslauer Wasserversorgung durch Mangansulfat. Zeitschrift für öffentl. Chemie. 1906. Bd. 12. S. 121—125.

Das Mangan ist ein sehr häufiger Begleiter des Eisens, mit dem es auch in chemischer Hinsicht viel Ähnlichkeit hat. Es ist ein weit verbreitetes Element. Man findet Mangan viel in oberflächlichen alluvialen Schichten, auch im pflanzlichen und tierischen Organismus trifft man es an.

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

Geringe Mengen von Mangan enthalten außer in Breslau noch die Trinkwässerverschiedener Orte, besonders im Odertal, wie Glogau, Stettin¹); ferner z. B. Erlangen²), Björnstorp in Schweden³) usw.

In stark eisenhaltigen Wässern habe ich öfters Mangan 4) nachweisen können. In den meisten Fällen war jedoch die Manganmenge sehr gering, unter $0.3~{\rm mg}$ Mn im Liter.

Manganspuren hat K. B. Lehmann 5) bisweilen in fränkischen Wässern gefunden.

In technischer Beziehung hat das Vorkommen von Mangan in einem Wasser insofern große Bedeutung, als seine Verbindungen wie die des Eisens die Volumenvermehrung von Bakterien im Wasser befördern. Gewisse Crenothrixformen⁶)

¹⁾ Chem.-Ztg. 1906. S. 448.

²⁾ E. v. Raumer, Zeitschr. f. analyt. Chemie. 1903. Bd. 42. S. 600.

³⁾ Mats Weibull-Äkarp, Zeitschr. f. Nahrungs- und Genußmittel, 1907. Bd. 14. S. 403 ff.

⁴) Vgl. a. Klut, Mitteilungen a. d. Kgl. Prüfungsanstalt f. Wasserversorg. Berlin 1909. Heft 12. S. 183.

⁵⁾ Die Methoden der prakt. Hygiene. 2. Aufl. Wiesbaden 1901. S. 223.

⁶⁾ B. Schorler, Die Rostbildung in den Wasserleitungsröhren. Zentralbl. f. Bakteriolog. II. Abt. 1906. Bd. 15. Nr. 17 u. 18. — R. Kolkwitz, Biologie der Sickerwasserhöhlen, Quellen und Brunnen. Journal f. Gasbel. und Wasserversorg. 1907. Nr. 37. — Über Röhrenreinigung vgl. unter Eisen.

scheinen in manganhaltigem Wasser besonders gern zu wuchern. Ebenso wie die beim Eisen genannten Eisenbakterien Eisenverbindungen einlagern, können auch Manganverbindungen gespeichert werden, wodurch die Leitungsröhren verstopft werden können¹), und zwar häufig in noch höherem Grade, als es beim Eisen der Fall ist.

Proskauer war einer der ersten, der auf das Vorkommen von Mangan im Trinkwasser sowie auf die hiermit verbundenen Übelstände hinwies. Schon 1891 beobachtete Proskauer²) Grundwässer, die größere Mengen von Manganoxydulverbindungen gelöst enthielten, und welche gleiche Mißstände in Leitungen wie Eisenoxydulverbindungen hervorriefen.

Bezüglich der sanitären Bedeutung des Mangans im Wasser heißt es in dem bereits mehrfach erwähnten gemeinsamen Erlaß der Minister der geistlichen, Unterrichts- und Medizinal-Angelegenheiten sowie des Innern vom 23. April 1907³), betreffend Leitsätze für die Beschaffung hygienisch einwandfreien Wassers zu Nr. 7 der "Erläuterungen": "Das Mangan läßt sich weniger leicht ausfällen. Das nicht ausfallende Mangan ist aber gesundheitlich indifferent; höchstens könnte seine Gegenwart bei der Verwendung des Wassers in der der einen oder anderen Industrie lästig werden. Erfahrungen darüber sind jedoch bisher öffentlich nicht bekannt geworden." Nach C. Flügge⁴) liegt eine gesundheitsschädliche Wirkung des manganhaltigen Wassers nicht vor.

Für technische Betriebe⁵) wie Wäschereien, Bleichereien, Färbereien, Papier-, Stärkefabriken usw. ist manganhaltiges Wasser ebenso ungeeignet wie eisenhaltiges. Nach H. Lührig und W. Becker⁶) machen sich schon wenige mg

J. König, Die Untersuchung landwirtschaftl. und gewerbl. wichtiger Stoffe.
 Aufl. Berlin 1906. S. 844.

²) Offizieller Bericht über die XVIII. Hauptversammlung des Preuß. Medizinalbeamten-Vereins zu Berlin 1901. S. 58.

³⁾ Ministerialblatt f. Medizinal- u. med. Unterrichtsangelegenheiten. 1907. Nr. 11. S. 169.

⁴⁾ Grundriß der Hygiene. 6. Aufl. Leipzig 1908. S. 133. Mangan wird übrigens in der Heilkunde gemeinsam mit Eisen vielfach innerlich gegen Bleichsucht angewendet.

⁵) Klut, Gesundheit. Bd. 35. 1910. S. 45.

⁶⁾ Chem.-Ztg. 1908. S. 532.

Mangan in 1 l Wasser bei der Wäsche höchst unangenehm bemerkbar. Selbst 0,5 mg Mangan (MnO) in 1 l erzeugen auf Wäsche eine geringe Dunkelfärbung. Bei Chlorkalkzusatz wird die Färbung noch verstärkt. Der viel verwendete Mineralfarbstoff Manganbraun-Bister = $\mathrm{Mn_3O_4}$ wird ja durch Behandeln von Mangankarbonat mit Chlorkalklösung erhalten.

Über Entfernung von Mangan aus Wasser äußert sich Proskauer¹), wie folgt:

"Die Abscheidung von Mangan geht zugleich mit dem Eisen durch Lüftung und Filtration vor sich. Der manganhaltige Schlamm unterscheidet sich von dem Eisenschlamm durch seine mehr oder weniger schwarzbraune Färbung — Eisenschlamm sieht rotbraun aus. — Enthält das Grundwasser jedoch viel Mangan neben wenig Eisen, so kann es vorkommen, daß das Mangan durch Lüftung nicht entfernt wird. Man hat in diesem Falle beobachtet, daß das Mangan sich in den Druckröhren der Leitung absetzt. Es scheint, als ob hier die Abscheidung durch Druck und Bewegung unter Luftzutritt sich vollzieht. Verstopfungen von Leitungsröhren durch Manganausscheidungen aus Wasser sind vielfach beobachtet worden."

Im allgemeinen hat man gefunden, daß sich das Mangan durch Lüftung und Filtration schwerer als das Eisen ausscheidet. Größere Erfahrungen stehen jedoch bis jetzt noch nicht zur Verfügung. Von Chemikalien zur Abscheidung von Mangan aus Wasser hat sich nach H. Lührig²) und R. Hajek³) Ätzkalk gut bewährt.

Analog dem Eisen dürfte das Mangan im Wasser in der Mehrzahl der Fälle als Bikarbonat⁴) gelöst sein. In Breslau ist es vorwiegend als Sulfat gelöst. Über die Verbindung des Mangans mit Humussäuren, die sogenannten Humate⁵) vergleiche G. J. Mulder.

¹) Enzyklopädie der Hygiene von R. Pfeiffer und B. Proskauer. Leipzig 1905. Bd. 1. S. 419.

²) l. c

³) Journal f. Gasbel. u. Wasserversorg. 1907. S. 767: Gelungene Ausscheidung der Manganverbindungen aus Tiefbrunnenwasser in Arad in Ungarn. Ferner C. Flügge, l. c. S. 153.

⁴⁾ Vgl. auch E. Schmidt, Ausführl. Lehrbuch d. pharm. Chemie. 5. Aufl. Braunschweig 1907. Bd. 1. S. 173 ff. u. S. 484.

⁵) G. J. Mulder in E. Wollny, Die Zersetzung der organischen Stoffe und die Humusbildungen. Heidelberg 1897. S. 217.

Mangankarbonat ist in Wasser fast unlöslich, sein Bikarbonat dagegen genau wie Eisenbikarbonat in Wasser löslich. Die Löslichkeit wird durch die Gegenwart freier Kohlensäure im Wasser noch erhöht. Wird ein solch manganhaltiges Wasser gerieselt und gefiltert, so entweicht zunächst die freie Kohlensäure aus dem Wasser, und das Manganbikarbonat wird zum Teil durch Kontaktwirkung in das farblose Monokarbonat verwandelt, das an der Luft weiter hydrolytisch gespalten und in braune, nicht lösliche Mangano-Manganite übergeführt wird.

Ist in einem Wasser das Mangan als Bikarbonat gelöst vorhanden, so dürfte meines Erachtens nach vorstehendem die Entfernung dieses Metalles in der Regel ohne Chemikalienzusatz aus dem Wasser gelingen. In der inzwischen erschienenen Arbeit von H. Többen¹) schreibt Proskauer folgendes: "Durch sachgemäße Anordnung des Lüfters und Filters läßt sich das Mangan, wenn es in der gewöhnlich im Wasser vorkommenden Form des Manganbikarbonats anwesend ist, völlig beseitigen. Wasserversorgungsanlagen größerer und kleinerer Art haben dies bewiesen. Ist, wie in Breslau, jedoch das Mangan nicht als Karbonat, sondern als z. B. Sulfat gelöst, so ist bei der Beständigkeitdieser Verbindungen atmosphärischen Einflüssen gegenüber eine Behandlung des Wassers mit Chemikalien kaum zu umgehen.

Neuerdings hat sich zur Entfernung des Mangans aus Trinkwasser wie z. B. in Glogau²) das R. Ganssche Permutitverfahren³) gut bewährt⁴).

Läßt man Ätzkalk auf Mangansulfat einwirken, so entsteht:

$$MnSO_4 + CaO + H_2O = CaSO_4 + Mn(OH)_2$$

Manganhydroxydul, eine in Wasser etwas lösliche⁵) voluminöse Verbindung von weißer Farbe, die bei Luftzutritt rasch durch

¹⁾ Über die besten Verfahren der Reinigung des Grundwassers von Eisen und Mangan, Gesundh.-Ing. 1907. Nr. 46 und 47.

²) Weiss, Stadtbaumeister in Glogau, Das Mangan im Grundwasser und seine Beseitigung. Dissertation. Darmstadt 1910.

³) H. Noll, Reinigung des Trinkwassers von Mangan durch Aluminatsilikate, Gebundh.-Ing. 1908. Nr. 34.

⁴⁾ Vgl. Klut in: Wasser u. Abwasser 1910. Bd. 3. S. 305.

 $^{^5)}$ 5,3 mg $\,Mn(OH)_2$ sind in 1 l Wasser löslich nach Landolt-Börnstein, Physik.-Chem. Tabellen. 3. Aufl. Berlin 1905. S. 552.

Oxydation in braunes und in Wasser fast unlösliches Manganhydroxyd übergeht:

$$2 \text{ Mn(OH)}_2 + O + H_2O = 2 \text{ Mn(OH)}_3$$

Nach neueren Beobachtungen von H. Lührig¹) haben Sandfilter, die mit Braunsteinstückehen durchsetzt sind, die Eigenschaft, gelöste Mangansalze bis zu einem gewissen Grade aus dem Wasser auszuscheiden; und hierauf beruht die Wirkung der Breslauer Enteisenungsanlagen, welche gleichzeitig als Entmanganungsanlagen wirken.

Der Nachweis bzw. die Bestimmung von Mangan kann natürlich jederzeit später im Laboratorium an eingesandten Proben vorgenommen werden. Unter Umständen kann es jedoch nach vorstehendem von großem Wert sein, sogleich zu wissen, ob ein für eine Zentral-Wasserversorgung bestimmtes Wasser manganhaltig ist oder nicht. Im positiven Falle wären im Anschluß an die bei der Entnahme gemachten Ermittelungen quantitative Bestimmungen im Laboratorium erforderlich. Das Mangan wird mit Recht als ein unangenehmer Bestandteil²) des Wassers angesehen, ganz besonders schon deshalb, weil seine Entfernung im allgemeinen schwieriger als die des Eisens ist.

Anschließend hieran sei noch kurz erwähnt, daß das Vorkommen von Manganverbindungen, besonders von Braunstein in Oberflächenwässern, Seen, Flüssen usw. für die Fischzucht sehr nachteilig ist. Der fein verteilte Manganschlamm³) setzt sich beim Atmen der Fische mit dem Atemwasser auf die Kiemen fest, wodurch Erstickung der Fische bewirkt wird. Auch hält der Manganschlamm — selbst in ganz dünner Lage, unter 0,5 mm — schon das Tageslicht mehr oder weniger ab, so daß eine normale Entwicklung der Fische nicht stattfinden kann.

Nach R. Leuckart⁴) beeinträchtigt die fortgesetzte Verunreinigung mit Braunsteinschlamm den Fischreichtum der

¹) Jahresbericht d. Chem. Untersuchungsamtes der Stadt Breslau. Bd. 30. 1910. Heft 1 der "Bres'auer Statistik". S. 29.

²) Vgl. auch O. Materne, Manganhaltige Ablagerungen in den Röhren der Wasserleitung von Verviers. Bull. Soc. Chim. de Belg. 1904. Bd. 18. S. 365—367.

³⁾ B. Hofer, Allgem. Fischerei-Ztg. 1894. S. 394

⁴⁾ In J. König, Die Verunreinigung der Gewässer. 2. Aufl. Berlin 1899. Bd. 1. S. 91.

Flüsse im höchsten Grade und droht denselben allmählich sogar gänzlich zu zerstören.

Zum qualitativen Nachweis von Mangan¹) sind verschiedene Methoden bekannt. Für vorstehende Zwecke halte ich die von Volhard2) modifizierte Methode für recht geeignet. Sie ist relativ einfach und äußerst scharf. Zur Ausführung werden etwa 50 ccm des frisch geschöpften Wassers mit ca. 10 ccm reiner konzentrierter Salpetersäure in einem Becherglase oder noch besser Kochschem Kölbche zum Kochen erhitzt. Man entfernt jetzt die Flamme und setzt zur Vermeidung eines Siedeverzuges erst nach etwa 2 Minuten eine Messerspitze (ca. 0,5 g) voll chemisch reinen Bleisuperoxydes 3) unter Umschütteln hinzu und erhitzt weitere 2-5 Minuten zum Sieden noch. Man läßt nun absitzen und beobachtet die über dem Bodensatz stehende klare Flüssigkeit gegen einen weißen Hintergrund. Ist das Wasser manganhaltig, so sieht die Flüssigkeit durch die gebildete Übermangansäure je nach der vorhandenen Menge schwach bis deutlich violettrot gefärbt aus. Nach von mir angestellten Versuchen können bis 0.05 mg Mn in 11 Wasser auf diese Weise noch erkannt4) werden.

Die sich hierbei abspielenden chemischen Vorgänge zeigen nachstehende Gleichungen:

¹⁾ Vgl. Klut, Nachweis u. Bestimmung von Mangan in Trinkwasser. Mitteilungen a. d. Kgl. Prüfungsanstalt 1909. Heft 12.

²⁾ Ann. Chem. u. Pharm. 1879. S. 362; Meerburg, Chem.-Ztg. 1905. S. 1466.

³⁾ Man kann als Oxydationsmittel auch Mennige verwenden. Nur muß diese chemisch rein, besonders natürlich manganfrei sein. Ich verwende zum Mangan-Nachweise stets Bleisuperoxyd nach Dennstedt.

⁴⁾ Zum Nachweise von Mangan im Wasser sind noch eine Reihe anderer Methoden bekannt, die meines Erachtens der oben beschriebenen an Einfachheit, Zuverlässigkeit und Schärfe nicht überlegen sind. Nachstehend seien einige Literaturstellen angegeben:

I. Proskauer und Croner, Gesundheitsingenieur 1905. S. 197.

II. H. Noll, Zeitschr. f. angew. Chemie 1907. S. 490.

III. H. Marshall, Chem. News 1904. Bd. 83. S. 76 u. Zeitschr. f. angew. Chemie 1901. S. 549.

IV. H. E. Walters, Chem. News 1904. Bd. 84. S. 239.

V. G. Baumert und P. Holdefleiß, Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungsu. Genußm. 1904. S. 177.

VI. Lührig und Becker, Pharm. Zentralhalle 1907. Nr. 8.

I.
$$2 \operatorname{Mn}(\operatorname{HCO_3})_2 + 4 \operatorname{HNO_3} = 2 \operatorname{Mn}(\operatorname{NO_3})_2 + 4 \operatorname{CO_2} + 4 \operatorname{H_2O}$$

II. $2 \operatorname{Mn}(\operatorname{NO_3})_2 + 5 \operatorname{PbO_2} + 6 \operatorname{HNO_3} = 2 \operatorname{HMnO_4} + 5 \operatorname{Pb}(\operatorname{NO_3})_2 + 2 \operatorname{H_2O}$

Der Gehalt der Wässer an Chloriden ist hierbei in den weitaus meisten Fällen ohne störenden Einfluß. Nur bei sehr hohem Chlorgehalt kann sich beim Kochen der Probe mit Salpetersäure Nitrosylmonochlorid, freies Chlor und salpetrige Säure entwickeln, welche die Manganreaktion beeinflussen:

I.
$$3 \text{ HCl} + \text{HNO}_3 = 2 \text{ H}_2\text{O} + \text{NOCl} + 2 \text{ Cl}$$

II. $\text{NOCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCl} + \text{HNO}_2$
III. $\text{HMnO}_4 + 7 \text{ HCl} = \text{MnCl}_2 + 5 \text{ Cl} + 4 \text{ H}_2\text{O}$

In solchen Fällen kann jedoch durch längeres Kochen vor Zusatz des Bleisuperoxydes die Salzsäure als Chlor völlig ausgetrieben und darauf die Reaktion, wie üblich, ausgeführt werden.

Die im Wasser vorhandenen organischen Stoffe, ferner Ferroverbindungen, salpetrige Säure, Schwefelwasserstoff usw. beeinträchtigen die Reaktion nicht, da sie vorher durch das Erhitzen mit Salpetersäure oxydiert bzw. durch das Kochen ausgetrieben werden.

Die Ergebnisse der chemischen Manganuntersuchung werden vielfach in verschiedener Weise ausgedrückt, wie: Manganoxydul, Mangankarbonat, Mangansulfat, Mangansulfid, Manganoxyduloxyd, Manganpyrophosphat usw. Ich würde der Einheitlichkeit halber empfehlen, Mangan nur als Mn anzugeben.

Über die Verhältniszahlen obiger Verbindungen orientiert die nachstehende

Umrechnungstabelle.

Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit.

Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit bezweckt, Schwankungen eines Wassers im Gehalt an Elektrolyten anzu-

zeigen. Als Elektrolyte kommen beim Wasser hauptsächlich die anorganischen Verbindungen in Frage. Die Methode beruht auf der Messung des elektrischen Widerstandes des betreffenden Wassers nach F. Kohlrausch (Wheatstonesche Brücke mit Telephon und Wechselstrom). Zur schnellen Feststellung etwaiger Veränderungen eines Wassers ist diese Methode unter Umständen von praktischem Wert, z. B. zur ständigen Kontrolle von Zentralwasserversorgungen, Flußversalzungen usw.

Über geeignete Apparate zur Messung und Registrierung der elektrischen Leitfähigkeit von Wässern vgl. die Arbeiten von M. Pleißner. Preis eines kompletten Apparates 350 M.¹)

- W. Ohlmüller u. O. Spitta, Die Untersuchung u. Beurteilung des Wassers und des Abwassers. 3. Aufl. Berlin 1910. S. 23.
- O. Spitta u. M. Pleißner, Neue Hilfsmittel für die hygien. Beurteilung u. Kontrolle von Wässern, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt 1909. Bd. 30. S. 463.
- M. Pleißner, Über die Messung u. Registrierung des elektrischen Leitvermögens von Wässern mit Hilfe von Gleichstrom. Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt 1909. Bd. 30. S. 483, u. Wasser u. Abwasser 1910. Bd. 2. S. 249.
- H. Stooff, Über die elektrische Leitfähigkeit natürlicher Wässer, Gesundheits-Ingenieur 1909. Bd. 32, S. 75.

¹⁾ Zu beziehen von R. Bosse & Co., Berlin SO 36.

Schemata für die Untersuchung von Grund- und Oberflächenwasser.

Werden nach Beendigung der Voruntersuchungen an der Entnahmestelle Wasserproben einem Laboratorium zur weiteren Prüfung übersandt, so ist es häufig wünschenswert, sogleich noch Angaben über die Art und Ausdehnung der Untersuchung auf diese oder jene Substanzen bei den einzelnen Proben zu machen. In den beifolgenden Schemata sind einige Beispiele für die Untersuchung von Trink- und Brauchwasser sowie Kesselspeiseund Oberflächenwasser aufgeführt.

Wie die einzelnen Muster erkennen lassen, stellen diese verschiedene Grade der geringeren oder weitgehenderen Untersuchung eines Wassers dar; sie sollen lediglich Anhaltspunkte geben für den Umfang einer Wasseruntersuchung für verschiedene Zwecke der Benutzung. Eine einfache Übertragung auf alle in Betracht kommenden Fälle darf natürlich nicht stattfinden. Es muß in praxi jedes Schematisieren möglichst vermieden werden. Die angegebenen Muster sollen, wie gesagt, nur Anhaltspunkte bieten für den speziellen Fall im einzelnen

Die einzelnen Schemata habe ich der in der chemischen Abteilung der Königlichen Versuchs- und Prüfungsanstalt für Wasserversorgung und Abwässerbeseitigung in Berlin ausgearbeiteten Zusammenstellung entnommen. Ihre Benutzung wurde mir auf meinen Wunsch in bereitwilligster Weise gewährt.

I. Trink- und Brauchwasser.

Schema 1.

Prüfung auf Brauchbarkeit als Trink- und Wirtschaftswasser bei Einzelbrunnen. — Zur Untersuchung erforderliche Menge 2 Liter.

Die Bestimmungen werden im unfiltrierten Wasser ausgeführt.

Klarheit.

Farbe.

Geruch.

Reaktion gegen Lackmuspapier.

Suspendierte Stoffe, qualitativ.

Mikroskopisch-biologischer Befund.

Salpetersäure, qualitativ.

Salpetrige Säure, qualitativ.

Ammoniak, qualitativ.

Chlor, quantitativ.

Eisen, quantitativ.

Kaliumpermanganatverbrauch, quantitativ.

Gesamthärte, quantitativ (deutsche Grade), mit Seifenlösung nach Clark.

Schema 2.

Bei kleineren Wasserversorgungen für Gemeinden usw. — Zur Untersuchung erforderliche Menge 3 Liter.

Die Bestimmungen werden im unfiltrierten Wasser ausgeführt.

Klarheit.

Farbe.

Geruch.

Reaktion gegen Lackmuspapier und Rosolsäurelösung.

Suspendierte Stoffe, qualitativ.

 ${\bf Mikroskopisch-biologischer\ Befund.}$

Salpetersäure, bei viel quantitativ.

Salpetrige Säure, qualitativ.

Ammoniak, qualitativ; bei viel quantitativ.

Chlor, quantitativ.

Eisen, quantitativ.

Kaliumpermanganatverbrauch, quantitativ.

Gesamthärte, quantitativ (deutsche Grade), mit Seifenlösung nach Clark.

Vorübergehende (Karbonat-) Härte, quantitativ.

Bleibende (Mineralsäure-) Härte, berechnet.

Freie Kohlensäure, quantitativ.

Schwefelwasserstoff, qualitativ.

Mangan, qualitativ, eventuell quantitativ.

Schema 3.

Bei größeren Zentralwasserversorgungen, mit besonderer Berücksichtigung behufs Verwendung für technische Zwecke. — Zur Untersuchung erforderliche Menge 3 Liter.

Die Bestimmungen werden im unfiltrierten Wasser ausgeführt.

Klarheit.

Farbe.

Geruch.

Reaktion gegen Lackmuspapier und Rosolsäurelösung.

Suspendierte Stoffe, qualitativ, eventuell quantitativ.

Mikroskopisch-biologischer Befund.

Salpetersäure, eventuell quantitativ.

Salpetrige Säure, qualitativ.

Ammoniak, eventuell quantitativ.

Chlor, quantitativ.

Eisen, quantitativ.

Kaliumpermanganatverbrauch, quantitativ.

Kalk, quantitativ.

Magnesia, quantitativ.

Vorübergehende (Karbonat-) Härte, quantitativ.

Gesamthärte (deutsche Grade), berechnet.

Bleibende (Mineralsäure-) Härte, berechnet.

Freie Kohlensäure, quantitativ.

Schwefelwasserstoff, qualitativ, eventuell quantitativ.

Mangan, quantitativ.

Schema 4.

Für ausführliche Wasseruntersuchungen. — Zur Untersuchung erforderliche Menge 5 Liter.

Die Bestimmungen werden im unfiltrierten Wasser ausgeführt.

Klarheit.

Farbe.

Geruch.

Reaktion gegen Lackmuspapier und Rosolsäurelösung.

Alkalität, eventuell quantitativ mit $\frac{n}{10}$ Säure (Methylorange als Indikator).

Suspendierte Stoffe, eventuell quantitativ.

Mikroskopisch-biologischer Befund.

Salpetersäure, eventuell quantitativ.

Salpetrige Säure, qualitativ.

Ammoniak, eventuell quantitativ.

Chlor, quantitativ.

Eisen, quantitativ.

Schwefelsäure, quantitativ.

Kaliumpermanganatverbrauch, quantitativ.

Kalk, quantitativ.

Magnesia, quantitativ.

Vorübergehende (Karbonat-) Härte, quantitativ.

Gesamthärte (deutsche Grade), berechnet.

Bleibende (Mineralsäure-) Härte, berechnet.

Abdampfrückstand.

Glühverlust.

Freie Kohlensäure, quantitativ.

Schwefelwasserstoff, qualitativ, eventuell quantitativ.

Mangan, quantitativ.

Schema 5.

Für Kesselspeisewässer. — Zur Untersuchung erforderliche Menge 3 Liter.

Die Bestimmungen werden im unfiltrierten Wasser ausgeführt.

Klarheit.

Farbe.

Geruch.

Reaktion gegen Lackmuspapier und Rosolsäurelösung.

Suspendierte Stoffe, qualitativ, eventuell quantitativ.

Mikroskopisch-biologischer Befund.

Salpetersäure, qualitativ, eventuell quantitativ.

Salpetrige Säure, qualitativ.

Ammoniak, qualitativ eventuell quantitativ.

Chlor, quantitativ.

Eisen, eventuell quantitativ.

Kaliumpermanganatverbrauch, quantitativ.

Kalk, quantitativ.

Magnesia, quantitativ.

Vorübergehende (Karbonat-) Härte, quantitativ.

Gesamthärte (deutsche Grade), berechnet.

Bleibende (Mineralsäure)- Härte, berechnet.

Abdampfrückstand.

Schwefelsäure, eventuell quantitativ.

II. Oberflächenwasser.

Feststellung des Reinheitsgrades von Flüssen, Seen usw. — Einfachere Untersuchung. — Hierzu erforderliche Menge 2 Liter.

Schema 6.

Für eingesandte Proben, Kontrollen usw.

Die Bestimmungen werden im unfiltrierten Wasser ausgeführt.

Klarheit.

Farbe.

Geruch.

Reaktion gegen Lackmuspapier.

Suspendierte Stoffe, qualitativ. (Durchsichtigkeitsbestimmung.)

Mikroskopisch-biologischer Befund.

Salpetersäure, qualitativ.

Salpetrige Säure, qualitativ.

Ammoniak, eventuell quantitativ.

Chlor, quantitativ.

Kaliumpermanganatverbrauch, quantitativ.

Schwefelwasserstoff, qualitativ.

Schema 7.

Für ausführlichere Untersuchungen. — Zur Untersuchung erforderliche Menge 3 Liter.

Die Bestimmungen werden im unfiltrierten Wasser ausgeführt.

Klarheit.

Farbe.

Geruch.

Reaktion gegen Lackmuspapier.

Suspendierte Stoffe, quantitativ (Gesamtmenge, Glühverlust, Glührückstand).

Mikroskopisch-biologischer Befund.

Salpetersäure, qualitativ, eventuell quantitativ.

Salpetrige Säure, qualitativ.

Ammoniak, eventuell quantitativ.

Chlor, quantitativ.

Kaliumpermanganatverbrauch, quantitativ.

Gelöster Sauerstoff (nicht an eingesandten Proben zu bestimmen), quantitativ, und

Sauerstoffzehrung, quantitativ.

 ${\bf Schwefel was serst off,\ qualitativ,\ eventuell\ quantitativ.}$

Eventuell Eisen und Mangan.

Schema 8.

Umfangreiche Untersuchungen zur Feststellung auch technischer Verunreinigungen. — Zur Untersuchung erforderliche Menge 5 Liter.

Die Bestimmungen werden im unfiltrierten Wasser ausgeführt.

Klarheit.

Farbe.

Geruch.

Reaktion, eventuell quantitativ.

Suspendierte Stoffe, quantitativ (Gesamtmenge, Glühverlust, Glührückstand).

Mikroskopisch-biologischer Befund.

Salpetersäure, eventuell quantitativ.

Salpetrige Säure, qualitativ.

Ammoniak, eventuell quantitativ.

Chlor, quantitativ.

Kaliumpermanganatverbrauch, quantitativ.

Kalk, quantitativ.

Magnesia, quantitativ.

Abdampfrückstand, quantitativ (Gesamtmenge, Glühverlust, Glührückstand).

Schwefelsäure, quantitativ.

Säurebindungsvermögen, quantitativ.

Gelöster Sauerstoff (nicht an eingesandten Proben zu bestimmen).

Sauerstoffzehrung (nicht an eingesandten Proben zu bestimmen).

Schwefelwasserstoff, qualitativ, eventuell quantitativ.

Eisen und Mangan, eventuell quantitativ.

Über normale chemische Zusammensetzung von Grund- und Oberflächenwasser.

Im Schlußkapitel seien noch einige Angaben über die normale chemische Zusammensetzung von Grund- und Oberflächenwasser gemacht. Einleitend muß jedoch gleich bemerkt werden, daß ich diesen Abschnitt nur auf ganz speziellen, von verschiedenen Seiten angeregten Wunsch verfaßt habe. Ich bin mir bewußt, daß diese Aufgabe allgemein nicht oder mindestens sehr schwer zu lösen ist. Die nachstehenden Zahlen sind von mir auf Grund eigener Untersuchungen sowie unter weitgehender Berücksichtigung der mir zur Verfügung stehenden Literatur zusammengestellt.

I. Trink- und Wirtschaftswasser.

Früher war es allgemein üblich, sogenannte "Grenzzahlen" für den Gehalt eines guten Trink- und Wirtschaftswassers aufzustellen. Dies ist jedoch nicht angängig.

Grenzwerte für Wässer in dem Sinne, daß daraus im einzelnen Falle auf die hygienische Zulässigkeit oder Unzulässigkeit eines Wassers geschlossen werden könnte, gibt es nicht. Es kommt in jedem Fall auf die Verhältnisse in ihrer Gesamtheit an. Ein bestimmter Wert, der in dem einen Falle nach der gesamten Sachlage für eine Verunreinigung spricht, kann in einem anderen Falle ganz unverdächtig sein.

Man kennt viele Wässer mit hohem Gehalt an Chloriden, Kalk- und Magnesiaverbindungen, organischen Stoffen usw., die hygienisch durchaus einwandfrei sind. Man vergleiche z.B. nur einmal die Tabellen von H. Bunte ¹) und J. König ²) über die chemische Zusammensetzung des Leitungswassers der größten

¹⁾ Chem. Beschaffenheit des Leitungswassers deutscher Städte. Journal f. Gasbeleuchtg. u. Wasserversorg. 1890.

²) Chemie der menschlichen Nahrungs- u. Genußm. Bd. 2. 4. Aufl. Berlin 1904. S. 1404.

deutschen Städte. Aus dieser Zusammenstellung ist deutlich ersichtlich, daß genaue Grenzwerte für Wasser sich nicht geben lassen. J. König ¹) sagt: "Die Trinkwasserfrage will wie die der Flußverunreinigung örtlich geprüft sein. Für die Brunnenwässer eines Ortes kann als Regel gelten, daß der durchschnittliche Gehalt desselben den durchschnittlichen Gehalt des natürlichen, nicht verunreinigten Wassers derselben Gegend und derselben Bodenformation nicht wesentlich überschreiten darf."

Immerhin erscheint es in praxi wünschenswert, gewisse Anhaltspunkte für die chemische Zusammensetzung normaler Trink- und Wirtschaftswässer mitzuteilen, die lediglich als Vergleichswerte dienen sollen. Auf Grund sehr vieler Wasseruntersuchungen ²), die ich im Laufe der Jahre in der Königlichen Versuchs- und Prüfungsanstalt für Wasserversorgung und Abwässerbeseitigung ausgeführt habe, bin ich zu nachstehendem Ergebnis — Durchschnittswerte ³) — gelangt, das im wesentlichen auch mit den in der Literatur längst bekannten Grenzzahlen für gutes Trinkwasser übereinstimmt.

In guten Wässern sind enthalten, ausgedrückt in Litermilligramm — lmg:

Abdampfrückstand: unter 500 Salpetersäure (N_2O_5) : ,, 30 Salpetrige Säure (N_2O_3) : fehlt.

Anmerkung. Das aus einer Enteisenungsanlage austretende Wasser enthält anfangs mitunter Spuren von $\rm N_2O_3$, die durch Oxydation aus dem $\rm NH_3$ entstanden sind.

Ammoniak (NH_3): Spuren. In eisenhaltigen Grundwässern oft bis 0,5, ja 1 mg NH_3 im Liter.

Chlor (Cl):	unter	30
Schwefelsäure (SO ₃):	,,	60
Kaliumpermanganat-Verbrauch:	,,	12
Gesamthärte (deutsche Grade):	,,	18

Anmerkung. Bei durch Bleiröhren fließenden Leitungswässern betrage die vorübergehende (Karbonat-) Härte am

¹⁾ Die Verunreinigung der Gewässer, 2. Aufl. Bd. I. Berlin 1899, S. 56.

²⁾ Klut, Die Ausdeutung der Analysenbefunde bei der chem. Wasseruntersuchung. Berichte d. Deutsch. Pharmazeut. Ges. Bd. 19. Berlin 1909. Heft 3. S. 140.

³⁾ Vorwiegend für die norddeutsche Tiefebene.

besten nicht unter 7°. Vgl. den Abschnitt über die "Prüfung auf Blei."

Reaktion gegen Lackmuspapier und Rosolsäurelösung: schwach alkalisch.

(Saure Wässer haben in bezug auf das Leitungsmaterial zerstörende Eigenschaften.)

Anmerkung. Bei Leitungswasser mit geringer Härte betrage der Gehalt an gelöstem Luftsauerstoff zur Vermeidung von Korrosionen des Rohrmaterials am besten nicht mehr als 4 bis 5 ccm Sauerstoff in 1 l. Vgl. den Abschnitt über die "Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffes".

Phosphorsäure (P₂O₅): höchstens Spuren.

Kaliverbindungen fehlen meist. Die Anwesenheit größerer Mengen — etwa über 10 mg $\rm K_2O$ in 1 l — läßt sehr häufig auf Verunreinigungen schließen.

II. Kesselspeisewasser.

Anschließend hieran seien noch kurz einige Angaben über die chemische Zusammensetzung eines guten Kesselspeisewassers gemacht. Die nachstehenden Zahlen — Milligramm in 11 — sollen ebenfalls nur als Anhaltspunkte gelten:

Reaktion gegen Lackmuspapier: schwach alkalisch.

 Salpetersäure $(N_2O_5)^1$):
 unter 100

 Ammoniak (NH_3) :
 ,, 1

 Chlor (Cl):
 ,, 200

 Schwefelsäure (SO_3) :
 ,, 20—30

(Gips ist der gefährlichste Kesselsteinbildner.)

Kaliumpermanganat-Verbrauch unter 60

Vgl. u. a. Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ingenieure 1896. S. 609. Freie Kohlensäure: höchstens Spuren.

Der Gehalt an Kohlensäure im Dampf soll 0,002 % nicht übersteigen.

Luftsauerstoff: möglichst wenig.

Schwefelwasserstoff: höchstens Spuren.

Gesamthärte²) (deutsche Grade):

¹⁾ Vgl. a. H. Lührig, Wasser u. Abwasser. Bd. 2. 1910. S. 526.

²⁾ E. Heidepriem, Die Reinigung des Kesselspeisewassers. 2. Aufl. Berlin 1909. S. 15.

Für leicht zu reinigende Großwasserraumkessel (Flammrohrkessel) unter 12^{0} .

Bei schwer oder gar nicht befahrbaren, besonders Wasserrohrkesseln unter 6° .

Die deutsche Marine bevorzugt neuerdings destilliertes Wasser zur Speisung der Wasserrohrkessel, da eine chemische Reinigung von Brunnenwasser nicht erfolgreich gewesen ist ¹).

Bleibende (Mineralsäure-) Härte, wenn sie vorwiegend durch Sulfate (Gips) bedingt ist: unter 2—3°.

Abdampfrückstand: unter 200—300. Kieselsäure 2) (SiO $_2$): unter 15.

Die vorstehenden Zahlen dürfen natürlich bloß zur ungefähren Orientierung dienen.

Das Kesselblech³) wird ferner angegriffen: durch freie Säuren, Öl, Fett, Teer, Chlormagnesium, Zucker usw.

Von weiterer Literatur vgl. auch J. König, l. c. Bd. 1. S. 95 ff.; O. Kröhnke, Die Reinigung des Wassers. Stuttgart 1900. S. 86 ff.; F. Fischer, Das Wasser. 3. Aufl. Berlin 1902, und E. E. Basch, Beiträge zur Untersuchung von Kesselspeisewasser. Chem.-Ztg. 1905. S. 878, und Zeitschr. f. Dampfkessel und Maschinenbetrieb. Bd. 34. Nr. 10. 1911. S. 101. — H. Bunte und P. Eitner, Kesselspeisewasser und dessen Reinigung in G. Eckermann, Berichte über Kesselstein-Geheimmittel. Hamburg 1905. — L. E. Andés, Der Kesselstein, seine Entstehung und Verhütung. Wien und Leipzig 1910.

III. Fluß-, Seewasser usw.

Noch schwieriger ist es meines Erachtens, nähere Anhaltspunkte für den Begriff "Flußverunreinigung" zu geben. Die chemische Zusammensetzung der deutschen Flüsse ist sehr verschieden. Grenzzahlen lassen sich bei Oberflächenwasser kaum aufstellen. Flußverunreinigungen ersten Grades rufen fast immer eine bedeutende Schlammbankbildung sowie eine Hebung der Flußsohle an der Einmündungsstelle von Abwässern hervor. Eingehend über die Bedeutung der Grenzwerte bei Oberflächen-

¹⁾ Journal f. Gasbeleuchtg. u. Wasserversorg. 1905. S. 832.

²⁾ W. Thörner, Chem.-Ztg. 1905. S. 802. — R. Krzizan, Chem.-Ztg. 1906. S. 354.

³⁾ H. Ost, Lehrbuch d. chem. Technologie. 6. Aufl. Hannover 1907.

wässern äußert sich G. Adam ¹) An der Hand einer ausführlichen Tabelle zeigt er, wie verschiedenartig die Grenzwerte sind, die vorgeschlagen oder gefordert wurden. Nachstehend sei zur Orientierung die Züricher Verordnung ²) vom 1. Juni 1881 mitgeteilt, die auch K. B. Lehmann ³) abgedruckt hat.

Diese verlangt, daß fließendes Wasser 50 m von der Einlaufstelle des Abwassers, stehendes 100 m von derselben entfernt nicht mehr in 1 l enthalten darf als:

- "a) So viel gelöste oder suspendierte organische Stoffe, als 60 mg Kalumpermanganat verbrauchen.
 - b) 1 mg organischen Stickstoff.
- c) 2 mg Kupfer oder Blei. (Die Bleizahl halte ich für zu hoch. 0,5 mg Pb in 11 würde ich für diese Zwecke schon als höchstzulässig bezeichnen. Vgl. unter "Blei". D. Verf.)
 - d) 0,05 mg Arsen in irgendeiner Form.
 - e) 1 mg wirksames Chlor (durch Säuren frei werdend).
- f) 1 mg Schwefelwasserstoff (eventuell in Form von Sulfid, durch Säuren frei werdend).
- g) So viel Alkali, daß die Alkalität $10~\mathrm{ccm}$ Normalkalilauge in $1~\mathrm{l}$ entspricht.
- h) So viel freie Säure, daß die Azidität $10~\mathrm{ccm}$ Normalsalzsäure in $1~\mathrm{l}$ entspricht.
- i) So viel färbende Substanz, daß das Wasser in 10 cm hoher Schicht in einem weißen Gefäße noch keine bestimmte Farbe zeigt."

Eine ungefähre chemische Zusammensetzung von Fluß- und Seewasser möge folgende Tabelle zeigen:

	Nicht verunreinigter, langsam fließender Fluß	Großer reiner See
	mg im Liter	
Suspendierte Stoffe Abdampfrückstand	3—10 bis 200 20—40	1—3 100—200 3—20
Phosporsäure, Kali und Eisen Gesamtstickstoff Gelöster Sauerstoff	Spuren 1—3 4—8 ccm	Spuren 0,2—2 6—9 ccm

¹) G. Adam, Der gegenwärtige Stand der Abwässerfrage. Braunschweig 1905. S. 62—63.

²) Vgl. Schlatter, Zeitschr. f. Hygiene. Bd. 9.

³) K. B. Lehmann, Methoden der prakt. Hygiene. 2. Aufl. Wiesbaden 1901. S. 260—261.

Über Verunreinigungen der Gewässer vgl. u. a. außer K. B. Lehmann l. c. noch:

- C. Weigelt, Vorschriften f. d. Entnahme u. Untersuchung von Abwässern u. Fischwässern. Berlin 1900.
- O. Spitta, Untersuchungen über die Verunreinigung und Selbstreinigung der Flüsse. Archiv f. Hygiene 1900. Bd. 38. S. 233.
- 3. Holtz, Die Fürsorge für die Reinhaltung der Gewässer auf Grund der allgemeinen Verfügung vom 20. Febr. 1901. Berlin 1902.
- J. König, l. c. und Maßnahmen gegen die Verunreinigung der Flüsse.
 f. Berlin 1903.
- O. Spitta, Weitere Untersuchungen über Flußverunreinigung. Archiv Hygiene 1903. Bd. 46. S. 64 ff.
- A. Gärtner, Flußreinigung und Reinigung in R. Pfeiffer u. B. Proskauer, Enzyklopädie der Hygiene. Bd. 1. S. 311—320. Leipzig 1905.
- H. Große-Bohle, Prüfung und Beurteilung des Reinheitszustandes der Gewässer. Zeitschr. f. Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel 1906. Bd. 12. Heft 1 u. 2.
- R. Kolkwitz, Die biologische Selbstreinigung der natürlichen Gewässer in Lafars, Handbuch der Techn. Mykologie. Bd. 3. Kap. 14. S. 370. Jena 1906.
- 9. K. Knauthe, Das Süßwasser. Neudamm 1907.
- 10. M. Rubner, Lehrbuch der Hygiene. 8. Aufl. Leipzig und Wien 1907; ferner die Abschnitte über die biologische und bakteriologische Wasseruntersuchung sowie über die Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffes in diesem Buche.
- R. Lauterborn, Die Verunreinigung der Gewässer, Ludwigshafen a. Rh. 1908.
- C. Weigelt u. H. Mehring, Die Schwankungen im Gehalt der Begleitstoffe unserer natürlichen Gewässer. Die Chem. Industrie 1908. Bd. 31. S. 472.
- A. Frühling, Flußverunreinigung im Handbuch der Ing.-Wissenschaften.
 Teil. 4. Bd. 4. Aufl. S. 411. Leipzig 1910.

IV. Fischereiwasser.

Bei der in Deutschland jetzt allgemein zunehmenden Bedeutung des Fischereiwesens seien noch kurz die Anforderungen aufgezählt, die man an die chemische Beschaffenheit des Fischwassers zu stellen pflegt. Die Angaben verdanke ich der sehr gefälligen privaten Mitteilung des Direktors des Königlichen Institutes für Binnenfischerei am Müggelsee bei Friedrichshagen und Professors an der Landwirtschaftl. Hochschule in Berlin, Herrn Dr. P. Schiemenz.

Im allgemeinen lieben Fische ein helles und klares Wasser, doch ziehen manche trüberes Wasser vor, z. B. die Zander. Der Gehalt des Wassers an gelöstem Luftsauerstoff betrage nicht unter 1 ccm Sauerstoff pro 1 l, bei Forellen nicht unter 3,5 ccm.

Welchen Einfluß die in den Gewässern enthaltenen verschiedenen chemischen Substanzen auf die Fische ausüben, ist uns bisher noch so gut wie ganz unbekannt. Wir wissen wohl, daß ein zu großer Mangel an Eisen und Kalk auf die Gewässer insofern ungünstig einwirkt, als sich dann wenige niedre Algen und wenige niedere, den Fischen als Nahrung dienende Tiere entwickeln; umgekehrt aber wird ein zu großer Gehalt an Eisen und Kalk der Fischerei dadurch schädlich, daß die Entwicklung der niederen Tierwelt stark herabgedrückt wird. Ein zu hoher Eisengehalt im Wasser ist ferner schädlich für die Entwickelung der Fischeier und der Brut und kann durch seinen starken Sauerstoffverbrauch (bei der Oxydation der Oxydulsalze in Oxydsalze), besonders bei starkem Gehalt an organischen Stoffen, mögen dieselben von einem reichen Pflanzenleben oder von Abwässern herstammen, zum Verderben des Wassers und daher zum Aussticken der Fische führen.

Was den Gehalt an Kochsalz anlangt, so hindert ein hoher Gehalt (0,8 %) die Entwickelung der Eier des Lachses und der Forelle, und hierauf ist es wohl auch zurückzuführen, daß die Lachse und Meerforellen zum Laichen (Ablage der Eier) aus dem Meere in die Süßwasserströme und -Flüsse aufsteigen. gemeinen zeigen sich die Fische in bezug auf die salzige Beschaffenheit des Wassers außerordentlich anpassungsfähig, was wohl am besten dadurch illustriert wird, daß nicht nur die eigentlichen Wanderfische, als Lachse, Aale, Meerstinte u.a. ohne Schaden aus dem Meerwasser in das Süßwasser, als auch umgekehrt übertreten, sondern daß auch unsere eigentlichen Süßwasserfische, als Hecht, Barsch, Kaulbars, Plötze, Stichlinge usw. es ohne weiteres vertragen, wenn sie z. B. aus dem Süßwasser in die Ostsee gelangen, ja, wie es scheint, sich sogar durch einen plötzlichen Wechsel in dieser Beziehung gar nicht beeinträchtigt fühlen, derart, daß sich in gewissen Teilen der Ostsee (Rügen, Küste Mecklenburgs) diese Fische direkt angesiedelt haben. Andere Fische hingegen, als Zander, Bleie, Schleie, Karauschen usw. vertragen wohl auch diesen Wechsel, suchen ihn aber, soweit sie können, zu vermeiden, d. h. suchen immer das Süßwasser wieder zu gewinnen.

Alle diese Beobachtungen beruhen bisher aber nur auf praktischen Erfahrungen; planmäßige Arbeiten darüber, welche

Gewichts-Mengen von den im freien Wasser vorkommenden Substanzen von den Fischen gut oder schlecht vertragen werden, besitzen wir zurzeit leider noch nicht, und es gehen sogar auch die praktischen Ansichten z. B. über die relative Bekömmlichkeit des harten und weichen Wassers für die einzelnen Fischarten sehr auseinander.

Nach Hofer ¹) sind Belastungen fließender Wässer mit Abwässern der Chlorkaliumfabriken, durch die die Härte bis 50 d. Gr. und der Gehalt an Chlormagnesium bis 0,047 % ansteigt, für die Flora und Fauna nicht schädlich.

Über Literatur betreffend Fischereiwässer vgl. u. a.:

- 1. C. Weigelt, Wirkung verschiedener Stoffe auf Fische. Archiv für Hygiene 1885. Bd. 39.
- 2. J. König, Die Verunreinigung der Gewässer. 2. Aufl. Berlin 1899.
- 3. C. Weigelt, Unsere natürlichen Fischgewässer, Berlin 1900, und Vorschriften für die Entnahme und Untersuchung von Abwässern und Fischgewässern. Berlin 1900.
- B. Hofer, Über Mittel und Wege zum Nachweis von Fischwasserverunreinigung durch Industrie- und Städteabwässer. Allgemeine Fischereizeitung. München 1901.
- 5. P. Schiemenz, Zeitschr. f. Fischerei. 1901-1908.
- 6. K. Eckstein, Fischerei und Fischzucht. Leipzig 1902.
- E. Walter, Die Fischerei als Nebenbetrieb des Landwirtes und Forstmannes. Neudamm 1903.
- 8. K. Knauthe, Das Süßwasser. Neudamm 1907.
- B. Hofer, Berichte aus der Königl. Bayerischen Biologischen Versuchsstation in München. Bd. 1. Stuttgart 1908.
- 10. C. Lampert, Das Leben der Binnengewässer. Leipzig. 2. Aufl. 1908.
- 11. H. Reuß, Die Wirkung der Kohlensäure auf Fische. Stuttgart 1909.
- L. Brühl u. H. Törlitz, Fische und Fischerei. Jahresbericht über die Literatur f. d. Jahr 1908. Abteilg. VIII. Internat. Revue d. ges. Hydrobiologie u. Hydrographie 1910. Bd. 2. S. 105.

¹) Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt. Berlin 1907. Bd. 25. S. 407. Einwirkung der Flußverunreinigung auf die Fischerei.

Literatur.

(Neben der bereits in den Fußnoten usw. angegebenen.)

- Abel, R., Bakteriologisches Taschenbuch. 14. Aufl. Würzburg 1910.
- u. M. Ficker, Über einfache Hilfsmittel zur Ausführung bakteriologischer Untersuchungen.
 2. Aufl. Würzburg 1909.
- Adam, G., Der gegenwärtige Stand der Abwässerfrage. Braunschweig 1905.
- Anklam, G., Die Wasserversorgung in G. F. Schaar, Kalender f. d. Gas- u. Wasserfach. Jahrg. 33. Nr. VIII. S. 193. München u. Berlin 1910.
- 5. Anselmino, O., Das Wasser. Leipzig 1910.
- Arnold, C., Anleitung zur qualitativen Analyse anorganischer und organischer Stoffe.
 Aufl. Hannover 1905.
- Baucher, F., Analyse chimique et bactériologique des eaux potables et minérales. Paris 1904.
- 8. Behre, A., u. K. Thimme, Apparat zur Entnahme von Wasserproben. Mitteilungen a. d. Kgl. Prüfungsanstalt f. Wasserversorg. Berlin 1907. Heft 9. S. 145.
- Beythien, A., Über ein Vorkommen von Eisenbakterien im Leitungswasser. Zeitschr. f. Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln 1905. Bd. 9. S. 529 ff.
- 10. Blücher, Das Wasser. Leipzig. 1900.
- Brouardel, Intoxication chronique par le Plomb. Annales d'hygiene publique. Février 1904.
- Bunte, H., Verwendung von Bleiröhren für Wasserleitungen im Journal f. Gasbel. u. Wasserversorgung 1889. S. 556.
- 13. Journal f. Gasbeleuchtung u. Wasserversorgung München.
- Classen, A., Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie.
 Braunschweig 1903.
- 15. Coles-Finch, W., Water its origin and use. London 1908.
- Cronheim, W., Die Bedeutung der pflanzlichen Schwebeorganismen für den Sauerstoffhaushalt des Wassers. Plöner, Forschungsbericht 1904. Bd. 11. S. 282.
- Darapsky, L., Enteisenung von Grundwasser. Leipzig 1905; und Journal f. Gasbel. u. Wasserversorg. 1907. Nr. 52.
- 18. Tage- oder Tiefenwässer? Leipzig 1903.

136 Literatur.

- Daske, O., Die Reinigung des Trinkwassers durch Ozon. Deutsche Vierteljahrsschr. f. öffentl. Gesundheitspflege 1909. Bd. 41. Heft 3. S. 385.
- Dost, K., Die Löslichkeit des Luftsauerstoffes im Wasser. Mitteilungen a. d. Kgl. Prüfungsanstalt f. Wasserversorg. 1906. Heft 7. S. 172.
- u. R. Hilgermann, Taschenbuch f. d. chemische Untersuchung von Wasser u. Abwasser. Jena 1908.
- Dunbar, Über Enteisenung von Trinkwasser. Zeitschr. f. Hygiene 189 6. S. 105 ff. und Journal f. Gasbel. u. Wasserversorg. 1898.
- Zum derzeitigen Stande der Wasserversorgungsverhältnisse im hamburgischen Staatsgebiete. Deutsche Vierteljahrsschr. f. öffentl. Gesundheitspflege 1905. Bd. 37. S. 537 ff.
- Ehlert, Kohlensäure im Grundwasser als Ursache der Zerstörung von Wasserleitungsanlagen. Zeitschr. des Vereins deutscher Ingenieure 1899. S. 102.
- Erdmann, H., Lehrbuch der anorganischen Chemie. 5. Aufl. Braunschweig 1911.
- 26. Erlwein, G., Trinkwasserreinigung durch Ozon. Leipzig 1904.
- 27. v. Esmarch, E., Hygienisches Taschenbuch. 4. Aufl. Berlin 1908.
- Federolf, Über den Nachweis des Bacterium Coli im Wasser durch die Fällungsmethode. Archiv f. Hygiene 1909. Bd. 70. S. 311.
- Feistmantel, C., Trinkwasser und Infektionskrankheiten. Leipzig 1904.
- Finger, Die Wasserversorg. in d. Marschen des Reg.-Bez. Stade. Klinisches Jahrbuch 1908. Bd. 19.
- 31. Fischer, F., Chem. Techn. des Wassers. 2. Aufl. Braunschweig 1902.
- Das Wasser, seine Verwendung, Reinigung und Beurteilung.
 Aufl. Berlin 1902.
- 33. Flügge, C., Grundriß der Hygiene. 6. Aufl. Leipzig 1908.
- Die hygienische Kontrolle zentraler Wasserversorgungen. Offizieller Bericht über die 25. Hauptversammlung des Preuß. Medizinalbeamten-Vereins in Berlin 1908. S. 20.
- Fränkel und Piefke, Filteranlagen für städtische Wasserleitungen.
 Deutsche Vierteljahrsschr. f. öffentl. Gesundheitspflege vom
 September 1890, und Zeitschr. f. Hygiene. Bd. 8. S. 1.
- Fresenius, C. R., Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse.
 15. Aufl. Braunschweig 1886.
- 37. Fried, R., Die Wasserversorgung der Ortschaften. München 1903.
- Fromme, W., Über die Beurteilung des Coli-Bakterienbefundes im Trinkwasser nebst Bemerkungen üker den Nachweis und das Vorkommen der Colibazillen. Zeitschr. f. Hygiene 1910. Bd. 65. S. 251.
- Frühling, A., Der Wasserbau. III. Teil des Handbuches der Ingenieurwissenschaften. Bd. 3. Die Wasserversorgung der Städte.
 Aufl. Leipzig 1904.

Literatur. 137

- Gans, R., Die hygien. Bedeutung der Wasserreinigung durch Permutite. Deutsche Vierteljahrsschr. f. öffentl. Gesundheitspflege 1910. Bd. 42. Heft 4. S. 545.
- 41. Gärtner, A., Festschrift zur 100 jähr. Stiftungsfeier d. med.-chir. Friedr.-Wilh.-Inst. Berlin 1895.
- Die Quellen in ihren Beziehungen zum Grundwasser und Typhus. Jena 1902.
- Zur Hygiene der Wasserversorgung. Journal für Gasbel. u. Wasserversorg. 1904. Nr. 34.
- 44. Leitfaden der Hygiene. 5. Aufl. Berlin 1909.
- Das Bacterium Coli als Indikator für fäkale Verunreinigung eines Wassers. Zeitschr. f. Hygiene 1910. Bd. 67. S. 55.
- Globig, Die amerikanische Schnellfiltration von Oberflächenwasser. Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Med. u. öffentl. San.-Wesen 1904. Bd. 27. S. 190 ff.
- Götze, E., Über doppelte Sandfiltration für zentrale Wasserversorgungen. Arch. f. Hygiene 1899. Bd. 35. S. 227 ff.
- 48. Betrieb von Oberflächen-Wasserwerken, in Th. Weyl, Die Betriebsführung von Wasserwerken. Leipzig 1909.
- Gräf, H., Über die Verwertung von Talsperren f. d. Wasserversorg. vom Standpunkte der öffentl. Gesundheitspflege. Zeitschr. f. Hygiene 1909. Bd. 62. S. 461.
- 50. Grahn, Die städt. Wasserversorgung im Deutschen Reiche 1903.
- Große-Bohle, H., Beiträge zur Frage der Selbstreinigung der Gewässer. Arnsberg 1900.
- Prüfung und Beurteilung des Reinheitszustandes der Gewässer.
 Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 1906.
 Bd. 12. Heft 1 u. 2.
- 53. Gruber, M., Über Anlage von Brunnen. Österreich. Sanitätswesen 1898. Bd. 10.
- 54. Das österr. Sanitätswesen 1900. Nr. 23.
- Die Grundlagen der hygienischen Beurteilung des Wassers.
 Deutsch. Vierteljahrsschr. f. öffentl. Gesundheitspflege Bd. 25.
- Günther, C., Einführung in das Studium der Bakteriologie. 6. Aufl. Leipzig 1906.
- 57. Haselhoff, E., Wasser u. Abwässer. Leipzig 1909.
- 58. Heim, Lehrbuch der Bakteriologie. 4. Aufl. Stuttgart 1911.
- 59. Hempel, Trinkwasserversorgung der Städte vom chem. Standpunkt. Vortrag auf der 49. Hauptversammlung des Vereins deutscher Ingenieure zu Dresden 1908.
- Heyer, C., Ursache und Beseitigung des Bleiangriffs durch Leitungswasser. Dessau 1888.
- Heyn, E., u. O. Bauer, Über den Angriff des Eisens durch Wasser und wässerige Lösungen. Mitteilg. Mat.-Prüfgs.-Amt 1908. Bd. 26. u. 1910. Bd. 28.
- 62. Hilgermann, R., Über die Verwendung des Bacillus prodigiosus als Indikator bei Wasseruntersuchungen. Archiv f. Hygiene. Bd. 59. S. 150—158.

- Hilgermann, R., Der Nachweis der Typhusbazillen im Wasser mittels der Eisenfällungsmethode. Archiv f. Hygiene Bd. 60. S. 355—369.
- Ein bakteriologischer Wasseruntersuchungskasten. Klin. Jahrbuch 1908. Bd. 20.
- Der Wert des Bacillus Coli-Befundes zur Beurteilung der Reinheit eines Wassers. Der Wert der Eijkmanschen Gärungsprobe. Klin. Jahrbuch 1909. Bd. 22. S. 315.
- 66. Hillenberg, Die Bedeutung des Trink- und Gebrauchswassers in chem. und bakteriologischer Hinsicht für die Entstehung von Krankheiten, besonders von Infektionskrankheiten. Zentralbl. f. Stadt- u. Landgemeinden. Jahrgang 2. Nr. 5.
- 67. Hofer, B., Über die Mittel und Wege zum Nachweis von Fisch wasserverunreinigungen durch Industrie- und Städteabwässer. Allgem. Fischereizeitung. München 1901. Bd. 26.
- 68. Berichte aus der Kgl. Bayerischen Biologischen Versuchsstation in München.
- Über eine einfache Methode zur Schätzung des Sauerstoffgehaltes im Wasser. Allgem. Fischereizeitung 1902. S. 408.
- Über den Einfluß geklärter Abwässer auf die Beschaffenheit der Flüsse. Bericht über d. XIV. Internat. Kongreß f. Hygiene u. Demographie. Berlin 1908. Bd. 3. S. 134.
- Maßnahmen zur Reinhaltung der Gewässer in Bayern. Gesundh.-Ing. 1909. Bd. 32. S. 310.
- Holtz, Fürsorge für die Reinhaltung der Gewässer auf Grund der allgem. Verfügung vom 20. Februar 1901. Berlin 1902.
- 73. Hueppe, F., Handbuch der Hygiene. Berlin 1899.
- Hulwa, F., Die Selbstreinigung der Flüsse. Vortrag, gehalten am 28. Aug. 1894 vor dem V. Deutschen Fischereitage zu Breslau 1894.
- Imbeaux, L'alimentation en eau et l'assainissement des villes à l'exposition universelle de 1900. Paris 1901.
- Imhoff, K., u. Ch. Saville, Die Desinfektion von Trinkwasser mit Chlorkalk in Nordamerika. Journal f. Gasbeleucht. u. Wasserversorg. 1910. Nr. 49.
- 77. Jordan and Irons, Transact. of the Amer. publ. health assoc. vol. 25. 1900.
- 78. Jurisch, K. W., Die Verunreinigung der Gewässer. Berlin 1890.
- 79. Kabrhel, Theorie und Praxis der Trinkwasserbeurteilung 1900.
- 80. Bakteriolog. u. kritische Studien über d. Verunreinigung u. Selbstreinigung d. Flüsse. Archiv f. Hygiene Bd. 30. S. 32 ff.
- Kasparek, Th., Die Beurteilung des Tränkwassers vom Standpunkt der Physiologie und Hygiene der Haussäugetiere. Zeitschr. f. d. Landwirtschaftl. Versuchswesen in Österreich 6. Heft 11. 1903.
- Kißkalt, Eine neue Methode zur Bestimmung der sichtbaren Verunreinigung von Fluß- und Abwasser. Hygien. Rundschau 1904. S. 1036.
- Klunzinger, C. B., Über die physikalischen, chem. u. biolog. Ursachen der Farben unserer Gewässer. Stuttgart 1901.

- Klut, H., Nachweis von Humussubstanzen im Wasser. Pharm. Ztg. 1906. Nr. 70.
- Enteisenung von Wasser für Haus- und Straßenbrunnen. Pharm. Ztg. 1906. Nr. 86.
- 86. Über den qualitativen Nachweis von Eisen im Wasser Mitteilungen a. d. Kgl. Prüfungsanstalt f. Wasserversorg. usw. Heft 8. Berlin 1907; u. Journal f. Gasbel. u. Wasserversorg. Bd. 50. 1907. Nr. 39. S. 898.
- Die Bedeutung der freien Kohlensäure im Wasserversorgungswesen. Gesundh.-Ing. Bd. 30. 1907. Nr. 32. S. 519.
- 88. Nachweis und Bestimmung der Salpetersäure im Wasser und Abwasser. Mitteilgn. a. d. Kgl. Prüfungsanstalt f. Wasserversorg. Berlin 1908. Heft 10.
- Über vergleichende Härtebestimmungen im Wasser. Mitteilgn.
 a. d. Kgl. Prüfungsanstalt 1908. Heft 10.
- Die Ausdeutung der Analysenbefunde bei der chem. Wasseruntersuchung. Berichte d. Deutsch. Pharmazeut. Ges. Berlin 1909. Bd. 19. Heft 3.
- Nachweis und Bestimmung von Mangan im Trinkwasser. Mitteilgn. a. d. Kgl. Prüfungsanstalt. Berlin 1909. Heft 12.
- Beitrag zur Frage der Entstehung von Ammoniak in eisenu. manganhaltigen Tiefenwässern. Mitteilgn. a. d. Kgl. Prüfungsanstalt 1909. Heft 12; u. Zeitschr. f. angew. Chemie. Bd. 23. 1910. S. 689.
- Die Einwirkung der Trink- u. Brauchwässer auf Leitungsröhren, insbesondere auf Bleileitungen. Mitteilgn. a. d. Kgl. Prüfungsanstalt f. Wasserversorg. Berlin 1910. Heft 13.
- Über die Verwendung der Bleiröhren zu Hausanschlüssen. Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Med. u. öffentl. Sanitätswesen 1910. Bd. 40.
 Folge. S. 330.
- 95. Knauthe, K., Das Süßwasser. Neudamm 1907.
- Koch, R., Über den Bakteriengehalt des Wassers. Mitteilg. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 1881. Bd. 1. S. 36.
- 97. Kohlrausch u. Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte. Leipzig 1898.
- Kolkwitz, R., Über die Bedeutung der Biologie für die Beurteilung des Wassers. Berichte der Deutschen pharmazeut. Gesellschaft 1902. Bd. 12.
- Die biologische Selbstreinigung der natürlichen Gewässer, in Lafar, Handbuch der Techn. Mykologie. Jena 1906. Bd. 3. Kap. 14 u. 15.
- Biologie der Sickerwasserhöhlen, Quellen und Brunnen. Journal f. Gasbeleucht. u. Wasserversorg. 1907. Nr. 37.
- Über biologische Selbstreinigung u. Beurteilung der Gewässer. Hygien. Rundschau 1907. Nr. 2.
- 102. u. M. Marsson, Ökologie der pflanzlichen Saprobien. Ber. d. Deutsch. Bot. Ges. 1908. Bd. 26 a. Heft 7. S. 505.

- 103. Kolkwitz, R., Ökologie der tierischen Saprobien. Intern. Revue d. ges. Hydrobiologie u. Hydrographie 1909. Bd. 2. S. 126.
- 104. u. Thiesing, Chem.-biolog. Untersuchungen über die Verwendung der Rieselwiesen zur Reinigung des Talsperrenwassers für Genußzwecke. Mitt. d. Prüf.-Anst. Heft 5. 1904.
- 105. König, J., Die Verunreinigung der Gewässer. 2. Aufl. Berlin 1899.
- 106. Die Untersuchung landwirtschaftlich u. gewerbl. wichtiger Stoffe.
 3. Aufl. Berlin 1906.
- 107. Chemie der menschl. Nahrungs- u. Genußmittel. 4. Aufl. Berlin 1910.
- 108. Konrich, Zur Bewertung des Bacterium Coli im Wasser. Klin. Jahrbuch 1910. Bd. 23. S. 1.
- 109. Kröhnke, O., Die Reinigung des Wassers. Stuttgart 1900.
- Über das Verhalten von Guß- u. Schmiederohren in Wasser, Salzlösungen u. Säuren. München u. Berlin 1911.
- 111. Krummacher, F., Streit über die chem. Wasseruntersuchung. Zeitschr. f. Medizinalbeamte 1904. S. 501 ff. u. 665.
- 112. Kruse, Zur hygienischen Beurteilung des Wassers. Zeitschr. f. Hygiene. 1908. Bd. 59. S. 6—94.
- 113. Kühl, H., Die bakteriologische Untersuchung des Wassers. Apothekerzeitung 1908. S. 62.
- 114. Kühn, B., Über den Nachweis und die Bestimmung kleinster Mengen Blei im Wasser. Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte. Bd. 23. 1906. S. 389.
- 115. Kühnemann, G., Über die Verwendbarkeit verschiedener Rohrmaterialien f. Hauswasserleitungen mit besonderer Berücksichtigung der Bleiröhren. Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Med. u. öffentl. Sanitätswesen 1904. 3. Bd. 27. S. 314 ff.
- 116. Labit, H., L'eau potable et les maladies infectieuses. Paris 1904.
- 117. Lafar, Handbuch der Technischen Mykologie 1904-1907.
- Lauterborn, R., Die Verunreinigung der Gewässer und die biologische Methode ihrer Untersuchung. Ludwigshafen am Rhein 1908.
- Leher, E., Das Wasser und seine Verwendung in Industrie u. Gewerbe. Leipzig 1905.
- Lehmann, K. B., Die Methoden der praktischen Hygiene. 2. Aufl. Wiesbaden 1901.
- 121. Levy, E., u. H. Bruns, Zur Hygiene des Wassers. Archiv f. Hygiene. Bd. 36. S. 178 ff.
- Linde, O., u. W. Peters, Anleitung z. chem. Untersuchung des Wassers. 2. Aufl. Göttingen 1906.
- 123. Löffler, Wasserversorgung in Weyls Handbuch f. Hygiene 1896.
- 124. Löffler, Oesten u. Sendtner, Wasserversorgung, Wasseruntersuchung und Wasserbeurteilung. in Weyls Handbuch der Hygiene. Bd. 1. Abt. II. Jena 1896.
- 125. Lösener, W., Die Trinkwasserversorgung der Truppe. Berlin 1909.
- 126. Lueger, O., Die Wasserversorgung der Städte. Leipzig 1908.
- 127. Lunge, G., u. E. Berl, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden. 6. Aufl. Berlin 1910.

- 128. Malméjac, F., L'eau dans l'alimentation. Paris 1902.
- 129. Marsson, M., Die Bedeutung der Flora und Fauna für die Reinhaltung der natürlichen Gewässer, sowie ihre Beeinflussung durch Abgänge von Wohnstätten und Gewerben. Mittlgn. a. d. Kgl. Prüfungsanstalt f. Wasserversorg. u. Abwbes. Berlin 1911. Heft 14.
- 130. u. P. Schiemenz, Die Schädigung der Fischerei. Zeitschr. f. Fischerei. 1904—1908.
- 131. Mez, C., Mikroskopische Wasseranalyse. Berlin 1898.
- Migula, Kompendium der bakteriologischen Wasseruntersuchung usw. Wiesbaden 1901.
- Noll, H., Modifikation der Sauerstoffbestimmung im Wasser nach
 L. W. Winkler. Zeitschr. f. angew. Chemie 1905. S. 1767.
- 134. Über die Bestimmung freier vom Wasser gelöster Kohlensäure. Gesundheits-Ing. 1908. S. 485.
- Entstehung von Ammoniak in eisen- und manganhaltigen Tiefenwässern. Zeitschr. f. angew. Chemie 1910. S. 107.
- 136. Die temporäre Härte des Wassers. Zeitschr. f. angew. Chemie 1910. S. 2025.
- 137. Nußbaum, Leitfaden der Hygiene 1902.
- 138. Ohlmüller, W., u. O. Spitta, Die Untersuchung und Beurteilung des Wassers und des Abwassers. 3. Aufl. Berlin 1910.
- Opitz, K., Brunnenhygiene. Anleitung zum Bau gesundheitlich einwandfreier Brunnen. Berlin 1910.
- Ost, H., Lehrbuch der chemischen Technologie. 6. Aufl. Hannover 1907.
- 141. Paul, Th., W. Ohlmüller, R. Heise u. Fr. Auerbach, Untersuchung über die Beschaffenheit des zur Versorg. d. Haupt- u. Residenzstadt Dessau benutzten Wassers, insbesondere über dessen Bleilösungsfähigkeit. Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheits-Amte. Bd. 23. Heft 2. Berlin 1906.
- 142. Petit, R., Einwirkung der Kohlensäure des Wassers auf Eisen. Journ. f. Gasbel. u. Wasserversorg. 1897. S. 206.
- 143. v. Pettenkofer, M., Über Verunreinigung und Selbstreinigung der Flüsse. Vortrag auf d. Deutschen Naturforscher-Versammlung in Halle 1891.
- 144. Pfeiffer, R., Typhusepidemien u. Trinkwasser. Klin. Jahrbuch Bd. 7. 1898.
- 145. u. B. Proskauer, Enzyklopädie der Hygiene. Leipzig 1905.
- 146. Pistor, M., u. S. Merkel, Deutsche Vierteljahrsschrift für öffentl. Gesundheitspflege.
- Plagge u. Schumburg, Beiträge zur Frage der Trinkwasserversorgung. Veröffentl. a. d. Geb. d. Milität-Sanitätswesens 1900. Heft 15.
- 148. Pleißner, M., Über die Löslichkeit einiger Bleiverbindungen im Wasser. Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheits-Amte. Bd. 26. Heft 3. Berlin 1907.
- 149. Post, Chemisch-technische Analyse. 3. Aufl. Braunschweig 1906.

- Proskauer, B., Beschaffenheit von Tiefbrunnenwässern. Zeitschrift f. Hygiene. Bd. 9. 1890.
- Reichardt, E., Grundlagen zur Beurteilung des Trinkwassers. Halle a. S. 4. Aufl. 1880.
- 152. Renk, Über zweckmäßige Entnahme von Wasserproben. Journal f. Gasbel. u. Wasserversorg. 1907. Nr. 44.
- 153. Rubner, M., Lehrbuch der Hygiene. 8. Aufl. Leipzig u. Wien 1907.
- 154. Gruber, M. v. u. Ficker M., Handbuch d. Hygiene, Bd. II, 2. Wasser und Abwasser. Leipzig 1911.
- 155. Salomon, H., Über bakteriologische, chem. u. physikal. Rheinwasser-Untersuchungen. Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Med. u. öffentl. Sanitätswesen 1901. 3. Folge. Bd. 21. Suppl.-Heft.
- 156. Noch ein Beitrag zur Wasseruntersuchungsfrage. Zeitschr. f. Medizinalbeamte 1904. S. 505.
- 157. Savage, William G., The Bacteriological examination of Watersupplies. London 1906.
- 158. Schiemenz, P., Industrie und Fischerei. Fischereizeitung. Neudamm 1902. Heft 8, 9 u. 10. 1903. Heft 1.
- 159. Beurteilung des Reinheitsverhältnisses der Oberflächenwässer nach makroskopischen Tieren und Pflanzen. Journal f. Gasbel. u. Wasserversorg. 1906. Nr. 33. S. 706.
- 160. Die biologische Wasseranalyse und die Beurteilung von Wasserverunreinigungen für die praktische Fischerei. Nachr. a. d. Klub der Landwirte zu Berlin 1906. Nr. 794 u. 795.
- 161. Schmidt, E., Anleitung zur qualitativen Analyse. 6. Aufl. Halle (Saale) 1906.
- Ausführl. Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie. 5. Aufl. Braunschweig 1907.
- Schorler, B., Die Rostbildung in den Wasserleitungsröhren. Zentralbl.
 Bakteriolog. 1906. Bd. 15. Nr. 17 u. 18. Abteilg. II.
- 164. Schreiber, K., Enteisenung bei Einzelbrunner. Mitt. d. Königl. Prüf.-Anst. Heft 6. 1905.
- 165. Zur Beurteilung des Ozonverfahrens für die Sterilisation des Trinkwassers. Mitt. d. Königl. Prüf.-Anst. Heft 6. 1905.
- 166. Die chemische Untersuchung von Trinkwasser an der Entnahmestelle. Zeitschr. f. Medizinalbeamte 1908. Heft 1.
- 167. Reinigung des Oberflächenwassers und Stand der Grundwasserfrage zur Versorgung der Städte mit Genuß- und Verbrauchswasser. Techn. Gemeindeblatt 1908. Bd. 11. Nr. 13.
- 168. Schwers, Henri, Le fer dans les eaux souterraines. Revue d'hygiène. Paris 1908. Bd. 30. Nr. 2 und 3.
- 169. Smith, Angus, Über Bleischädlichkeit usw. Dinglers Polytechn. Journal 1861. Bd. 162. S. 222 ff.
- 170. Spitta, O., Untersuchg. über d. Verunreinigung u. Selbstreinigung d. Flüsse. Archiv f. Hygiene 1900. Bd. 38. S. 160 ff. u. 215 ff.
- Weitere Untersuchungen über Flußverunreinig. Archiv f. Hygiene 1903. Bd. 46. S 64 ff.

- 172. Spitta, O. u. K. Imhoff, Apparate zur Entnahme von Wasserproben. Mitteilgn. a. d. Kgl. Prüfungsanstalt f. Wasserversorg. usw. Berlin 1906. Heft 6. S. 84.
- 173. u. M. Pleißner, Neue Hilfsmittel f. d. hygienische Beurteilung und Kontrolle von Wässern. Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 1909. Bd. 30. Heft 3. S. 463.
- 174. Springfeld, Die Typhusepidemien im Reg.-Bez. Arnsberg und ihre Beziehung zu Stromversorgungen und Wasserversorgungsanlagen. Klin. Jahrbuch 1903. Bd. 10.
- 175. Standard, Methods of Water Analysis. Chicago. Report of Committee to the Public Health Association 1905.
- 176. Stooff, H., Wasser in O. Dammer, Chem. Technologie der Neuzeit. Bd. 1. Stuttgart 1910.
- 177. Thiesing, H., Talsperren in physikalischer und chemischer Beziehung. Journal f. Gasbel. u. Wasserversorg. 1909. Nr. 4.
- 178. Thumm, K., u. Schiele A., Die Sterilisierung und Filterung von Trinkwasser durch das Ferrochlor-Verfahren. Mitt. d. Königl. Prüf.-Anst. Heft 8. 1907.
- 179. Tidy, Untersuchungen über Flußwasser. Chemical News 1880. Bg. 41. S. 415 ff.
- Tiemann-Gärtners Handbuch der Untersuchung und Beurteilung der Wässer. 4. Aufl. Braunschweig 1895.
- 181. Treadwell, F. P., Lehrbuch der analytischen Chemie. 5. Aufl. Leipzig und Wien 1911.
- 182. Veröffentlichungen a. d. Gebiete des Militärsanitätswesens. Kgl. Preuß. Kriegsministerium. Berlin. A. Hirschwald.
- 183. Volk, R., Die bei der hamburgischen Elbeuntersuchung angewendeten Methoden zur quantitativen Ermittelung des Planktons. Hamburg 1901—1908.
- 184. Wagner, A. F., Das Wasser nach Vorkommen, Beschaffenheit und Bedeutung, hauptsächlich in hygienischer und techn. Beziehung. Dresden 1886.
- 185. Wanklyn, J. A., Wateranalysis. 11. Edit. London 1907.
- 186. Wasser und Abwasser, Zentralblatt f. Wasserversorg u. Beseitigung flüssiger und fester Abfallstoffe, herausgegeb. von A. Schiele und R. Weldert, Mitgliedern der Königl. Prüfungsanstalt für Wasserversorgung und Abwässerbeseitigung, Verlag von Gebrüder Borntraeger, Berlin W 35, bietet einen nahezu vollständigen Überblick über die einschlägige Literatur seit 1908.
- 187. Weigelt, C., Vorschriften f. die Entnahme und Untersuchung von Abwässern und Fischwässern. Berlin 1900.
- 188. Die chem. Industrie 1903—1908.
- 189. Wernicke und Weldert, Enteisenung und Entbräunung von Grundwasser. Mitt. d. Prüf.-Anst. Heft 8. 1907.
- 190. Weyl, Th., Die Betriebsführung von Wasserwerken. Bd. 1. Leipzig 1909.
- 191. Weyrauch, R., Wasserversorgung der Ortschaften. Leipzig 1910.
- 192. Whipple, G. Ch., The Microscopy of Drinking Water. II. Edit. 'New York and London 1905.

- Winkler, L. W., Trink- und Brauchwasser in G. Lunge und E. Berl, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden. Bd. 2. 6. Aufl. Berlin 1910.
- 194. Wolff, H., Über Trinkwasserenteisenung. Zeitschr. f. Medizinalbeamte 1901. Heft 1.
- 195. Wollny, Die Zersetzung der organischen Stoffe und die Humusbildung. 1897.
- 196. Zadek, Die Trinkwasserversorgung. Berlin 1909.
- 197. Zuelzer, M., Zur Kenntnis der biologischen Wasserbeurteilung. Internat. Revue d. gesamt. Hydrobiologie u. Hydrographie. Bd. 1. 1908. S. 439. Sammelbericht.
- Ar beiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte. Berlin, Julius Springer. Gemeinsamer Erlaß der Minister der geistlichen, Unterrichts- und Medizinalangelegenheiten sowie des Innern vom 23. April 1907, betreffend die Gesichtspunkte für Beschaffung eines brauchbaren, hygienisch einwandfreien Wassers. Auf Grund des Beschlusses des Bundesrates vom 16. Juni 1906. Ministerialblatt f. Medizinal- u. medizinische Unterrichtsangelegenheiten 1907. 7. Nr. 11. S. 158—185.
- Gesundheitswesen des Preuß. Staates im Jahre 1901 bis 1908. Berlin. Grundsätze bei der Beurteilung von Trink- und Nutzwasser. Bericht über die Sitzung der Sektion XX des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands, abgehalten zu Chemnitz am 30. XI. 1897. Gesundheits-Ingenieur 1898. S. 404 ff.
- Mitteilungen aus der Königlichen Prüfungsanstalt für Wasserversorgung und Abwässerbeseitigung zu Berlin. Heft 1—14. Verlag von August Hirschwald, Berlin NW.
- Vereinbarungen zur einheitl. Untersuchung und Beurteilung v. Nahrungsund Genußmitteln. Heft II. Berlin 1899.
- Abel, K., Die Vorschriften zur Sicherung gesundheitsmäßiger Trinkund Nutzwasserversorgung. Berlin 1911.

Register.

(A = Abbildung.)

Abdampfrückstand 128, 130. Abfallstoffe 12, 26, 34, 40. Abschlagapparate 60. Abschlagröhrchen A. 87, 89. Abwasser 54. Adurol 84. Ätzkalk 53. Aggressive Wässer 52, 75. Alkali, freies 131. Alkalikarbonat 47. Aluminiumröhren 104. Aluminium sulfat 19, 32, 42. Amerikanische Farbbestimmung 14. p-Amidobenzoesäure 27. Ammoniak 33, 99, 128. Ammoniakbildung 39. Ammoniak, Nachweis 38, 40, 41. Ammoniakverbindungen 38. Ammoniumnitrit 31. Ammoniumquecksilberoxyjodid 42. Amphotere Reaktion 52. Anorganische Verbindungen 119. Apparat zur Farbbestimmung 14. Apparate für die Probeentnahme 3. Apparate für Sauerstoffuntersuchungen A. 87. Apparate für Wasserentnahme A. 87, Ā. 89. Arsen 131.

Bacterium coli 57.
Bakteriengehalt 55.
Bakterien, pathogene 53.
Bakterienwucherungen 64.
Bakteriologische Apparate 60.
Bakteriologische Entnahme-Apparate A. 87, 89.
Bakteriologische Untersuchung 53.

Bakteriologische Wasserentnahme 60. Bebrütungstemperatur 55. Beigeschmack 22. Bestimmung der organischen Stoffe 16. Betonzerstörung 71. Bikarbonate 69. Bikarbonat-Kohlensäure 74. Biologische Beurteilung 107. Biologische Instrumente A. 107. Biologische Untersuchung 3, 106. Biologische Vorgänge 26, 40. Bismarckbraun 28. Bitterer Geschmack 23. Bittersalz 50. Blaue Seen 15. Blei 131. Bleibende Härte 46. Bleibikarbonat 100. Bleichlorid 102. Bleigrenze 97. Bleihydroxyd 72, 99, 100. Bleikarbonate 72, 100, 102. Bleileitungen 52, 101. Bleilöslichkeit 34, 95, 99. Bleilösungsfähigkeit 105. Bleinachweis 105. Bleioxyd 98. Bleipapier 22. Blei, sanitäre Bedeutung 96. Bleisulfat 102. Bleisuperoxyd 117. Blei, technische Bedeutung 95. Bleiverbindungen 68, 71. Bleivergiftungen 96. Bleiweiß 100. Bodenbeschaffenheit, geologische 34. Bodenfiltration 9. Bodenverungeringung 34.

Asterionella 22. Ausziehstock A. 107.

Bodenschlamm 55.

Bohrbrunnen 13.

146 Register.

Bohrlöcher, Probeentnahme 3. Brauereiwasser 34, 40, 51. Braune Seen 15. Braunes Wasser 12. Braunstein 116. Brunnenabdeckung 9. Bruzin 34, 36.

Chlamydothrix 64.
Chloride 118.
Chlorkalk 25.
Chlormagnesium 49, 130, 134.
Chlornatriumgeschmack 23.
Chlorophyllhaltige Organismen 80.
Cholerabazillen 53.
Clarks Seifenlösung 51.
Coli-Bakterien 57.
Crenothrix 64, 112.

Destilliertes Wasser 72.

Detritus 9.

Diaphanometer nach König 12, 15.

Diphenylamin 34.

Dretschen A. 109.

Durchschnittswerte 127.

Durchsichtigkeit 8.

Durchsichtigkeitsgrad 11.

Durchsichtigkeitsscheibe A. 11.

Durchsichtigkeitszvlinder A. 10.

Eisenausscheidungen 61. Eisenbakterien 64, 113. Eisenfreies Wasser 65. Eisen für Fische 133. Eisengehalt 63. Eisengrenze 63. Eisenhaltiges Wasser 9, 21, 26, 33, 38, 62. Eisenhydroxyd 9, 32, 61, 72, 80. Eisennachweis 60, 67. Eisenocker 39, 72. Eisen, organisches 40. Eisenoxyd 44. Eisenoxydhydrat 9, 32, 61, 72, 80. Eisenoxydnachweis 69. Eisenoxydschlamm 62. Eisenoxydul 17, 44. Eisenoxydulverbindungen 32, 61. Eisenoxydverbindungen 31. Eisenverbindungen 30. Eigenfarbe 15. Einschlaglupen, aplanatische A. 110. Elektrische Apparate 119.

Elektrische Leitfähigkeits-Bestimmung 119.
Elektrolyse 99.
Elektrolyte 119.
Enteisenung 33, 39, 65.
Entfärbung des Wassers 19.
Entmanganungsanlagen 116.
Entnahme von Wasserproben 1, 2.
Erdalkalien 43.
Erdmanns Reagens 27.
Erdteilchen 9.
Euglena sanguinea 15.
Eijkmansche Probe 57, 58.
Exkursionsmikroskop A. 110.

Farbe der Oberflächenwässer 15.

Fader Geschmack 49.

Farbbestimmung 13.

Farbenprüfung 12.

Farbenskala 84. Farbloses Wasser 12. Farbstoffe 12. Fäkalverunreinigung 57. Färbende Substanzen 131. Fäulnisgeruch 20. Fäulnisprodukte 23. Fäulnisvorgänge 40. Ferrihydroxyd 9, 72. Ferrisalze 32. Ferrobikarbonat 32, 33, 38, 61, 72. Fette 130. Ferroverbindungen 118. Filtrierpapier 38, 44. Fischereiwasser 132. Fischgeruch 22. Fischsterben 83. Fischwasser 49, 62, 82, 116. Fleischextraktpepton-Nährgelatine 55. Flußversalzungen 119. Flußverunreinigung 54, 130. Flußverunreinigungen, gewerbliche 111. Flußwässer 42, 130. Flußwasser, Probeentnahme 3. Fragebogen der Anstalt 2. Freie Kohlensäure 69, 100. Fremdartiger Geruch 20.

Gärungsgewerbe 34, 40.

Galvanisierte Röhren 103.

Gebundene Kohlensäure 69.

Gärröhrchen 58.

Gallionella 64.

Gallertscheiden 64.

Gefärbte Grundwässer 28. Gefärbte Wässer 32. Gelatineplatten 53. Gelatineplattenmethode 57. Gelbe Seen 15. Geologische Bodenbeschaffenheit 34. Geschmack 62, 70. Geschmack, fader 49. Geschmack des Wassers 22. Geschmacksprüfung 23. Geruch 62. Geruchsbestimmung 20. Gipshärte 47. Gips 49, 50, 129. Glasflaschen für Wasserproben A. 4. Glaszylinder für Färbung 13. Goldchlorid 19.

Grenzzahlen 127. Grenzzahlen für den Geschmack 24, 25. Grieß-Reagens 27. Grundwässer 54, 60. Grüne Seen 15. Gußröhren 103.

Grenzwerte 127.

Halbgebundene Kohlensäure 69. Handpumpe A. 90. Harnstoff 35, 94. Härte 38, 43, 70, 129, 130. Härtebestimmung 46. Härteprüfung 45, 51. Härtegrade 45, 48. Härte für Fischwasser 134. Hartes Wasser 24, 43, 48. Heyroth, Wasserentnahmeapparat A. Holzfasern 9. Humate 114. Huminkörper 18, 39. Huminsäure 18. Huminsaures Eisen 63. Huminstoffe 12, 52. Humus 17. Humussubstanzen 17, 39. Hydrochinon 84.

Infektionsverdächtiges Wasser 40. Inkrustation 47.

Jodkaliumhaltige Natronlauge 85. Jodstickstoff 40. Jodzinkstärkelösung 29.

Kaliumnatriumtartrat 44.

Kaliumpermanganat 16. Kaliumpermanganat-Bestimmung 82. Kaliumplatinehlorid 14. Kaliverbindungen 129. Kaliumsulfozyanat 69. Kalkhydrat 53. Kalkseife 49. Kalksinter 47. Kalkverputz 71. Kalziumbikarbonat 9, 46, 48, 52, 71. Kalziumkarbonat 101. Kalziumsalze 43. Karamellösung 13. Karbonathärte 47, 70, 102. Keimzahl 82. Keimzählung 53. Kesselbrunnen 53, 54. Kesselbrunnen, Probeentnahme 3. Kesselspeisewasser 53, 81, 129. Kesselstein 49, 130. Kesselsteinbildner 49, 129. Kieselsäure 130. Klarheit 8. Kluts Wasseruntersuchungskasten A. 5, 6. Kobaltchlorid 14. Kochsalz 133. Kochsalzgeschmack 23. Königs Diaphanometer 12, 15. Kohlendioxyd 39, 70. Kohlensäure, freie 23, 38, 40, 52, 69. Kohlensäure, halbgebundene 69. Kohlensäure, gebundene 69. Kohlensäure-Bestimmung 77. Kohlensaurer Kalk 71. Kohlensäure, Unschädlichmachung 73. Kohlensäure, zerstörende Wirkung 70. Kolorimeter 15. Kontaktwirkung 47, 101. Korrosionen 53, 75, 80, 129. Kupfer 72, 131. Kupferröhren 73.

Lackmuspapier 52.
Laugengeschmack 53.
Legiertes Blei 99.
Lehmpartikel 8.
Leitfähigkeit, elektrische 119.
Leitungsröhren 50.
Leuchtgas 21, 23.
Luftarmes Wasser 81.
Luftblasen 9.
Luftsauerstoff 79, 129, 133.

10*

Kupferverbindungen 68.

148 Register.

Lummer-Brodhunsches Prisma 12. Lupen 10. A. 109.

Magnesia 46. Magnesiumbikarbonat 46, 52. Magnesiumchlorid 49, 130, 134. Magnesiageschmack 23. Magnesiasalze 43, 50. Manganbakterien 64, 112. Manganbikarbonat 115. Manganbraun 114. Manganchlorürlösung 85. Manganentfernung 114. Mangankarbonat 93, 114. Mangannachweis 117. Mangan-Prüfung 111. Manganhaltige Wässer 112. Manganschlamm 116. Mangansulfat 115. Mangan, technische Bedeutung 112. Manganverbindungen 30, 31. Meso-Saprobien 107. Metaphenylendiamin 27, 31. Metallklammern A. 90. Meteorwasser 31. Methylorangelösung 46. Mikroorganismen 26, 38. Mikroskope A. 110. Mikroskopische Untersuchung 3. Mineralisierungsprozeß 33, 40. Mineralsäuren 47, 71. Mineralsäurehärte 47. Mineralquellen 45. Moder 23.

16.
Nährbouillon 58.
Nährgelatine 55.
β-Naphtolreagens 27.
α-Naphtylamin-Sulfanilsäure 27.
Natriumbikarbonat 76.
Natriumsulfid 105.
Natriumsulfid 105.
Natriumsulfidlösung 67.
Natriumthiosulfatlösung 85.
Natronlaugelösung 76.
Neßlers Reagens 40, 41, 51.

Nichtkarbonathärte 47.

Nitrate 33, 38, 39, 99.

Moorwasser 12, 17, 19, 39, 42, 52, 63.

Nachweis der organischen Substanzen

Mörtelzerstörung 71.

Monokarbonate 69.

Moorgeruch 20.

Nitratfreie Wässer 33. Nitrite 25, 33, 35, 38, 39, 94. Nitrosulfonsäure 36. Nitrosylchloride 118. Normal-Sauerstoffzehrung 82.

Oberflächenwasser 31, 38, 53, 62, 130. Oberflächenwasser, Grenzwerte 131. Oberflächenwasser, natürliches 15. Oberflächenwasser, Probeentnahme 3. Oligo-Saprobien 107. Organische Eisenverbindung 40. Organisches Eisen 63. Organische Stoffe 16, 20, 81, 92, 94, 118. Organische Stoffe, Nachweis und Bestimmung 16. Organismen, gefärbte 15. Oxydierbarkeitsbestimmung 16, 82. Ozon 30. Ozonwasser 31.

Paraamidobenzoesäure 27. Pathogene Bakterien 53. Permanente Härte 46. Permutitverfahren 115. Petroleumgeruch 20. Pettenkofers Reagens 73. Pfahlkratzer A 109. Pflanzenreste 17. Phenolphthalein 77. Phosphorsäure 129. Pilzfäden 9. Planktonalgen 82. Planktonfänge 3, A 108. Planktonkammern A 109. Planktonlupen A 109. Planktonnetze A 108. Poly-Saprobien 107. Porzellanscheibe A 11. Probeentnahme aus neu angelegten Brunnen 3.

Ozonwasserwerke 31.

Quellsäure 18. Quellsatzsäure 18. Quellwasser, Probeentnahme 3. Quecksilberchloridlösung 40.

Reaktion 129.
Reaktion, Bestimmung 51.
Reduktionsprozesse 38.
Reduktionsvorgänge 39.
Regenwasser 31, 72.
Reihenfolge der Untersuchungen 7.

Rhodanlösung 69. Rieglers Reagens 27, 31. Rieselung 33. Rohrmaterial 50. Rohrverschlammungen 62. Rohrzerstörung 80. Rosolsäurelösung 74. Rost 71. Rostflecke 62. Ruhrbazillen 53. Säuren 130, 131. Salpeter 50. Salpetersäure 128. Salpetersäureprüfung 33. Salpetrige Säure 17, 35, 94, 118, 128. Salpetrige Säure, Prüfung 25. Salzgeschmack 23. Salzsäure, konz. 85. Sandfilter 54. Sandkörnchen 8. Saprobien 107. Sauerstoff-Apparate A 87. Sauerstoff-Berechnung 92. Sauerstoffbestimmung 83, 90. Sauerstoffbestimmung, Probeentnahme 86. Sauerstoff-Defizit 81. Sauerstoff-Flaschen A 90. Sauerstoff, freier 79, 129. Sauerstoff, Pipetten A. 90. Sauerstoff-Schätzung 84. Sauerstoff-Übersättigung 79. Sauerstoffverarmung 82. Sauerstoffverbrauch 16. Sauerstoff-Zehrung 82. Saure Karbonate 52. Saure Wässer 52, 75, 99, 129. Schädlichkeitsgrenze für Blei 97. Schemata für Wasseruntersuchungen 120. Schlammbankbildung 130. Schriftprobe Snellen A. 10. Schürfgräben, Probeentnahme 3. Schutzbeläge 103. Schwebestoffe 8, 10. Schwefelalkali 45. Schwefeleisen 38, 68. Schwefelkies 38. Schwefelnatrium 67, 105. Schwefelsäure 129. Schwefelwasserstoff 17, 21, 32, 38, 40, 45, 118, 129, 131. Schwefelwasserstoff-Nachweis 22.

Schwefelzink 32. Seewasser 130. Seifenlösung 51. Seifenverbrauch 49. Seignettesalzlösung 44. Sicherheitsverschluß für Flaschen 4. Sinterbildung 47. Snellensche Schriftprobe A. 10. Sodanatronlauge. 32, 44. Stärkefabriken 40. Stahlröhren 103. Standbüretten 77. Stickstoff, organischer 131. Stoff-Fasern 9. Stoffwechselprodukte 18, 40. Strohreste 9. Sulfate 40, 102. Sulfathärte 47, 102. Sulfide 40, 131. Suspendierte Stoffe 8, 11, 111, Talsperrenwasser 9. Teer 130. Teichwasser, Probeentnahme 3. Temporäre Härte 46. Temperaturbestimmung 7. Textilindustrie 33. Thermometer 8. Thiosulfatlösung 85. Tierreste 17. Tintiges Wasser 62. Ton 8. Tonteilchen 42. Torfwasser 19. Transitorische Härte 46. Transportkasten f. Sauerstoffuntersuchungen A. 91. Transportkasten für Wasserproben A. 4, 5. Traß 71. Trübes Wasser 8, 9, 32.

Ulmin 18. Ulminsäure 18. Übermangansäure 117. Übersättigung 79.

Verschlammungen 64.

Typhusbazillen 53.

Vagabundierende Ströme 104. Vakuumrieselung 73. Vegetationsfarbe 15. Vergleichslösung für Färbung 14. Verrostungen 81. Verschlammungen der Leitungen 62. | Wassertrübung 8, 9. Verschmutzungsgrad 82, 107. Verseuchung 23. Verunreinigtes Wasser 25, 94. Verunreinigung des Bodens 34. Verunreinigungen 57, 129. Verunreinigungsgrad 81. Vorfluter 54. Vorübergehende Härte 46.

Wäschereien 49, 62. Wasserentfärbung 19. Wasserentnahme-Apparate A. 87, 89. Wasser für gewerbliche Zwecke 19. Wassergucker A. 11. Wasserkasten nach Klut A. 5, 6. Wasserleitungen, Probeentnahme 3. Wasserpflanzen 9. Wasserstoffsuperoxyd 30. Wassertiere 9.

Wasseruntersuchungs-Schemata 120. Weiche Wässer 24, 80. Weinsäure 44. Wheatstonesche Brücke 119. Wucherungen 64.

Zehrung, Sauerstoff 82. Zehrungsmethode 82. Zement 71. Zersetzungsprodukte 17. Zink 72. Zinkazetat 32. Zinkgeschmack 23. Zinkjodidstärkelösung 29. Zinkröhren 104. Zinksulfid 32. Zucker 130. Zuckerfabriken 34. Zusammensetzung der Wässer 127.

Snellensche Schriftprobe 1,0 zur Bestimmung des Durchsichtigkeitsgrades.

(Siehe S. 10.)

1.0.

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

5 4 1 7 8 3 0 9

1.0.

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

5 4 1 7 8 3 0 9

1.0.

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

5 4 1 7 8 3 0 9

1.0.

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

5 4 1 7 8 3 0 9



Die Untersuchung und Beurteilung des Wassers und des Abwassers. Ein Leitfaden für die Praxis und zum Gebrauch im Laboratorium. Von Dr. W. Ohlmüller, Verwaltungsdirektor des Virchow-Krankenhauses, Geh. Regierungsrat und früherer Vorsteher des Hygienischen Laboratoriums im Kaiserlichen Gesundheitsamt, und Professor Dr. O. Spitta, Privatdozent der Hygiene an der Universität, Regierungsrat und Vorsteher des Hygienischen Laboratoriums im Kaiserlichen Gesundheitsamt. Dritte, neu bearbeitete und veränderte Auflage. Mit 77 Figuren und 7 zum Teil mehrfarbigen Tafeln.

Preis M. 12,—; in Leinwand gebunden M. 13,20.

- Neuere Erfahrungen über die Behandlung und Beseitigung der gewerblichen Abwässer. Von Geh. Reg.-Rat Professor Dr. J. König, Münster i. W. Vortrag, gehalten in der Sitzung des Deutschen Vereins für öffentliche Gesundheitspflege am 5. September 1910 in Elberfeld.

 Preis M. 1,—.
- Die Verunreinigung der Gewässer, deren schädliche Folgen sowie die Reinigung von Trink- und Schmutzwasser. Mit dem Ehrenpreis Sr. Majestät des Königs Albert von Sachsen gekrönte Arbeit von Professor Dr. J. König, Münster. Zwei Bände. Dritte, vollständig umgearbeitete Auflage.
- Mikroskopische Wasseranalyse. Anleitung zur Untersuchung des Wassers mit besonderer Berücksichtigung von Trink- und Abwasser. Von Dr. C. Mez, Professor an der Universität zu Breslau. Mit 8 lithographierten Tafeln und in den Text gedruckten Abbildungen.
 Preis M. 20,—; in Leinwand gebunden M. 21,60.
- Das Mikroskop und seine Anwendung. Handbuch der praktischen Mikroskopie und Anleitung zu mikroskopischen Untersuchungen. Von Dr. Hermann Hager. Nach dessen Tode vollständig umgearbeitet und in Gemeinschaft mit Regierungsrat Dr. O. Appel, Privatdozenten Dr. G. Brandes und Professor Dr. Th. Lochte neu herausgegeben von Dr. Carl Mez, Professor der Botanik an der Universität Halle. Elfte Auflage.
- Biochemie. Ein Lehrbuch für Mediziner, Zoologen und Botaniker von Dr. F. Röhmann, a. o. Professor an der Universität und Vorsteher der chemischen Abteilung des Physiologischen Instituts zu Breslau. Mit 43 Textfiguren und 1 Tafel.

In Leinwand gebunden Preis M. 20,—.

Grundriß der anorganischen Chemie. Von F. Swarts, Professor an der Universität Gent. Autorisierte deutsche Ausgabe von Dr. Walter Cronheim, Privatdozent an der Kgl. Landwirtschaftlichen Hochschule zu Berlin. Mit 82 Textfiguren.

Preis M. 14,—; in Leinwand gebunden M. 15,—.

- Leitfaden für Desinfektoren in Frage und Antwort. Von Von Dr. Fritz Kirstein, Kgl. Kreisarzt in Stettin. Fünfte, verbesserte Auflage. In Leinwand gebunden Preis M. 1,60, mit Schreibpapier durchschossen und gebunden Preis M. 1,80.
- Anleitung zu medizinisch-chemischen Untersuchungen für Apotheker. Von Dr. Wilhelm Lenz, Oberstabsapotheker a. D., Privatdozent in Berlin. Mit 12 Textabbildungen.

 In Leinwand gebunden Preis M. 3.60.

Hilfsbuch für Nahrungsmittelchemiker zum Gebrauch im Laboratorium für die Arbeiten der Nahrungsmittelkontrolle, gerichtlichen Chemie und anderen Zweige der öffentlichen Chemie. Von Dr. A. Bujard, Direktor des städtischen chemischen Laboratoriums zu Stuttgart, und Dr. E. Baier, Direktor des Nahrungsmittel-Untersuchungsamts der Landwirtschaftskammer für die Provinz Brandenburg zu Berlin. Dritte, umgearbeitete Auflage. 748 Seiten.

In Leinward gebunden Preis M. 12,-..

Die Analyse der Milch und Milcherzeugnisse. Ein Leitfaden für die Praxis des Apothekers und Chemikers. Von Dr. Kurt Teichert, Direktor der Württemberg. Käserei-Versuchs- u. Lehranstalt zu Wangen im Allgäu. Zweite, stark vermehrte und verbesserte Auflage.

In Leinwand gebunden Preis M. 2.40.

- Die Nahrungmittelkontrolle durch den Polizeibeamten. Eine Anleitung zur Probeentnahme für amtliche Untersuchungen. Von Dr. W. Bremer, Vorsteher des Öffentlichen Chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Harburg a. E. Kartoniert Preis M. 1,60.
- Der Nahrungsmittelchemiker als Sachverständiger. Anleitung zur Begutachtung der Nahrungsmittel, Genußmittel und Gebrauchsgegenstände nach den gesetzlichen Bestimmungen. Mit praktischen Beispielen. Von Professor Dr. C. A. Neufeld, Oberinspektor der Kgl. Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genußmittel zu München. Preis M. 10,—; in Leinwand gebunden M. 11,50.
- Hygienisches Taschenbuch für Medizinal- und Verwaltungsbeamte, Aerzte, Techniker und Schulmänner. Von Dr. Erwin von Esmarch, Geheimer Medizinalrat, o. ö. Professor der Hygiene an der Universität Göttingen. Vierte, vermehrte und verbesserte Auflage.

In Leinwand gebunden Preis M. 4,-..