

WYDZIAŁY POLITECHNICZNE KRAKÓW

BIBLIOTEKA GŁÓWNA



L. inw.

3291

Biblioteka Politechniki Krakowskiej

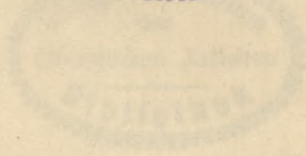


100000297609

Nahrungsmittelchemie in Vorträgen

herausgegeben von W. Koenig

Untersuchung
und Begutachtung von Wasser
und Abwasser



Leipzig
Verlagsgesellschaft m. b. H.

x
1221

Nahrungsmittelchemie in Vorträgen

herausgegeben von W. Kerp

Untersuchung und Begutachtung von Wasser und Abwasser

von

Dr. L. Grünhut

Wiesbaden

F. N. 30961

4/12



Leipzig

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

1914

555

120

BIBLIOTEKA FORTYFICACyjNA
KRAKÓW

113291

Akc. Nr. 3275/49

VORWORT.

Unter dem Sammeltitle: „Nahrungsmittelchemie in Vorträgen“ erscheint eine Reihe von Heften gleich dem vorliegenden, in denen die Vorträge einzeln wiedergegeben sind, die auf dem vom 18.—30. März 1912 in der Kgl. Technischen Hochschule in Berlin-Charlottenburg veranstalteten 1. Fortbildungskursus in der Nahrungsmittelchemie gehalten worden sind. Eine Gesamtausgabe dieser Vorträge nebst einem Bericht über Entstehung und Verlauf des Kursus ist jetzt unter dem gleichen Titel im Erscheinen begriffen, nachdem sich ihre Drucklegung sehr zum Bedauern der Kursveranstalter aus äußeren Gründen stark verzögert hat.

Es liegt in der Natur der Sache, daß auf einem nahrungsmittelchemischen Fortbildungskursus, zumal wenn er der erste seiner Art ist, nicht nur rein nahrungsmittelchemische Themata behandelt werden können, sondern auch die maßgebenden Grenzgebiete berücksichtigt werden müssen. Denn gerade die Entwicklung auf diesen Gebieten und die sich hieraus ergebenden Beziehungen zur Nahrungsmittelchemie können von der Mehrzahl der Fachgenossen nicht in gleichem Maße verfolgt werden, wie die Fortschritte auf dem eigentlichen Arbeitsgebiet. Außer nahrungsmittelchemischen Vorträgen enthält die oben erwähnte Gesamtausgabe daher auch Vorträge aus dem Gebiet der physikalischen, der physiologischen Chemie, der Serologie usf.

Bei der Vorbereitung der gesammelten Vorträge zur Herausgabe erschien es deshalb zweckmäßig, neben der Gesamtausgabe einige Vorträge sowohl einzeln erscheinen zu lassen, wie auch die inhaltlich zusammengehörigen Vorträge zu Sonderheften vereinigt herauszugeben, um denjenigen Kreisen, für welche nur einzelne bestimmte Vorträge Interesse bieten, diese leichter zugänglich zu machen.

Indem wegen aller übrigen Einzelheiten auf die Gesamtausgabe selbst verwiesen wird, seien, um einen Überblick über die in ihr enthaltenen Vorträge zu geben, diese nachstehend angeführt:

1. Übersicht über die Lebensmittelgesetzgebung und Lebensmittelkontrolle im Deutschen Reiche von Geh. Reg.-Rat Dr. Kerp, Berlin.
2. Anwendung der modernen physikalisch-chemischen Lehren auf die Nahrungsmittelchemie von Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Paul, München.
3. Neuere Ergebnisse auf dem Gebiete der Erforschung des Stoffwechsels der Zellen mittels chemischer Methoden von Prof. Dr. Abderhalden, Halle.
4. Über die biologische Eiweißdifferenzierung unter besonderer Berücksichtigung der forensischen Blut- und Fleischuntersuchung von Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Uhlenhuth, Straßburg.
5. Nahrungsmittelchemische Tagesfragen. Über die durch die gewerbliche Herstellung der Lebensmittel an diesen hervorgebrachten Erscheinungen von Geh. Reg.-Rat Dr. Kerp, Berlin.
6. Neuere Erfahrungen aus der nahrungsmittelchemischen Gerichtspraxis von Reg.-Rat Prof. Dr. Juckenack, Berlin.

7. Zoll- und Steuerfragen für Nahrungsmittelchemiker von Reg.-Rat Dr. Fritzweiler, Berlin.
8. Die Überwachung des Verkehrs mit Milch von Prof. Dr. Mai, München.
9. Biologie der Milch von Prof. Dr. Weigmann, Kiel.
10. Über neuere Verfahren zur Untersuchung von Speisefetten und -ölen von Privatdozent Dr. Heiduschka, München.
11. Der natürliche Säurerückgang im unreifen Wein und seine Bedeutung für die Regelung der Weinfrage von Prof. Dr. Kulisch, Colmar.
Weinprobe zur Erläuterung der bei der Weinzuckerung in Betracht kommenden technischen, wirtschaftlichen und chemischen Fragen, veranstaltet von Prof. Dr. Kulisch, Colmar.
12. Neuere Gesetzgebung und Rechtsprechung, betreffend den Verkehr mit Wein von Reg.-Rat Dr. Günther, Berlin.
13. Über die Untersuchung von Trinkbranntweinen von Geh. Ober-Reg.-Rat Prof. Dr. v. Buchka, Berlin.
14. Über neuere Methoden der Honiguntersuchung von Dr. Fiehe, Berlin.
15. Untersuchung und Begutachtung von Wasser und Abwasser von Dr. Grünhut, Wiesbaden.
16. Über Fortschritte der gerichtlichen Chemie und Mikroskopie von Dr. Popp, Frankfurt a. M.

Von diesen werden die Vorträge 3 und 4, sowie 1, 5, 6 und 7, ferner 8, 9 und 10, sowie 11, 12 und 13 auch zu Sonderheften vereinigt herausgegeben.

Die Kursveranstalter hoffen, daß trotz des verspäteten Erscheinens die Vorträge in den beteiligten Kreisen noch ein wohlwollendes Interesse finden werden, zumal im März d. J. ein 2. Fortbildungskursus in der Nahrungsmittelchemie abgehalten werden wird, mit dem die vorliegende Sammlung die erwünschte Verbindung herstellt.

Schlachtensee-Berlin, am 1. März 1914.

W. Kerp.

Untersuchung und Begutachtung von Wasser
und Abwasser

Von

Dr. L. Grünhut, Wiesbaden

Die Gesamtzahl der durch Zentralwasserversorgung mit Wasser versehenen Einwohner des Deutschen Reiches beträgt zurzeit schätzungsweise etwa 30 Millionen, und diese verbrauchen nahezu 1 Milliarde Kubikmeter Wasser jährlich. Soweit dieses Wasser nicht mit natürlichem Gefälle zufließt, sondern künstlich gehoben werden muß, werden zur Deckung des hierzu erforderlichen Energiebedarfes jährlich 370 000 Tonnen Kohlen, 2,5 Millionen cbm Gas, 60 000 kg Benzin und 3 Millionen Kilowatt elektrische Energie verwendet¹⁾. Im Vergleich zu den Kapitalien, die in diesen Werken angelegt sind und den laufenden Ausgaben, die ihr Betrieb erfordert, sind die Mittel unverhältnismäßig gering, die für ihre regelmäßige Überwachung durch sachverständige Chemiker bereitgestellt werden. Ich glaube, viele von uns werden in der Lage sein, festzustellen, daß unter den ihnen aus ihrem persönlichen Arbeitsbezirk zufließenden Aufgaben die Zahl derer, die sich auf Trinkwasseruntersuchung beziehen, verhältnismäßig unbedeutend ist, und ein Blick in die Jahresberichte unserer Untersuchungsanstalten zeigt dann auch andernorts den gleichen Zustand. Zwar wenn Neuanlagen oder Erweiterungen von Wasserwerken bevorstehen, wird der Chemiker zur Untersuchung und Begutachtung der für die Wasserversorgung ins Auge gefaßten Wasservorräte in höherem Maße herangezogen; steht aber erst das Werk fertig da und ist es dem Betrieb übergeben, dann begnügt sich die Verwaltung desselben vielfach damit, Untersuchungen nur in großen Zwischenräumen ausführen zu lassen, in Zwischenräumen, die nicht ausreichen, über das Ausmaß etwaiger Schwankungen in der Beschaffenheit des Wassers sicher zu unterrichten.

Bestehen sonach, zum mindesten vielerorts, Lücken in der Beaufsichtigung zentraler Wasserversorgungen, so gilt das in noch viel höherem Maße für die Trinkwasserbeschaffung jener anderen 35 Millionen Einwohner unseres Vaterlandes, die nicht an Zentralen angeschlossen sind, sondern ihren Wasserbedarf aus Einzelversorgungen, d. h. aus öffentlichen Brunnen oder Hausbrunnen, zu entnehmen genötigt sind. Für diese gilt noch viel mehr die Wahrheit, daß in der Regel nur bei Anlage des Brunnens — und auch da nicht einmal immer — eine einmalige Untersuchung vorgenommen, im übrigen aber nur dann eine solche beantragt wird, wenn Infektionskrankheiten epidemisch auftreten, als deren Ursache mangelhafte Beschaffenheit des Wassers in Betracht kommt.

Hat uns diese einleitende Betrachtung zunächst gezeigt, daß wir Nahrungsmittelchemiker bestrebt sein müssen, im öffentlichen Interesse eine wesentliche Vermehrung unserer Tätigkeit auf dem Gebiete der Wasseruntersuchung zu erwirken, so ergibt sich sofort weiter, daß es mit einer solchen Erhöhung der Quantität unserer Arbeit noch nicht getan ist, daß vielmehr unsererseits nun auch in Beziehung auf den Umfang der Untersuchung über das bisher, wenigstens vielfach noch, übliche hinausgegangen werden müssen. Wenn sich ganz allgemein bei der Nahrungsmittelaufsicht gezeigt hat, daß die sogenannte „kleine Analyse“ in hohem Maße bedenklich, und vielmehr eine umfassende vielseitige Untersuchung dringend erforderlich ist²⁾, so gilt das im besonderen auch für die Trinkwasseranalyse. Auch bei ihr ist es nicht

¹⁾ Fr. Reese, Journal f. Gasbeleuchtung u. Wasserversorgung 52, 687 u. 706 (1909).

²⁾ A. Juckenack u. R. Pasternack, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 7, 193 (1904).

mehr mit der Ermittlung einiger charakteristischer Hauptbestandteile getan, es bedarf in allen Fällen der vollständigen, alle Bestandteile berücksichtigenden chemischen Analyse, die jederzeit durch bakteriologische Untersuchungen zu ergänzen ist.

Bin ich somit gleich zu Anfang meiner Ausführungen genötigt, dringend ein Mehr an Arbeit zu fordern, als seither meistens verlangt wird, so bin ich doch andererseits in der Lage, eine Vereinfachung der Methoden vorzuschlagen, die gestattet, dieses Mehr in derselben, ja sogar noch in kürzerer Zeit zu leisten, als die bisherigen „kleinen“ Analysen beanspruchten. Ich habe mich, je länger um so mehr, davon überzeugt, daß bei der Trinkwasseruntersuchung die zeitraubenden gewichtsanalytischen Ermittlungen nahezu völlig entbehrlich sind und durch schnell zu erledigende maßanalytische und kolorimetrische Verfahren ersetzt werden können. Selbst wenn diese zum Teil hinter der Gewichtsanalyse etwas an Genauigkeit zurückstehen, so sind sie — soweit ich sie empfehle — doch noch immer recht genau, vor allem mehr als genau genug für das Ziel, das man erstrebt: für die Beurteilung eines Wassers auf seine Zulässigkeit zu Genuß- und Gebrauchszwecken. Ich betrachte es demnach als meine vornehmste Aufgabe, im Rahmen dieser Vorlesung den Gang der vereinfachten aber vollständigen Wasseranalyse zu schildern, wie er sich mir seit vielen Jahren nun schon bewährt hat. Sollte man ihn für die Praxis aufnehmen, so wird man alsbald die Erfahrung machen, daß nicht nur Arbeit dadurch erspart wird, sondern daß man vor allem die erforderlichen Ermittlungen in viel kürzerer Zeit anzustellen, das Gutachten also auch um so viel früher zu erstatten vermag. Das ist ein Vorteil, der gerade bei der Behandlung von Wasserfragen unter Umständen besondere Bedeutung gewinnt.

Bei der Beschreibung der Methoden werde ich mich meistens auf eine Erörterung der zugrunde liegenden Prinzipien und eine allgemeine Skizzierung des Ganges der Arbeit beschränken können und im übrigen die Literaturstellen zitieren, an denen man die ins einzelne gehende Arbeitsvorschrift findet¹⁾. In einigen Fällen, in denen persönliche Erfahrungen zu einer — wenn vielleicht auch nur in Kleinigkeiten — besonderen Ausgestaltung geführt haben, gebe ich dagegen die ausführliche Beschreibung des Verfahrens wieder. Ehe wir uns aber den Einzelheiten der chemischen Wasseranalyse zuwenden, wird es um der Vollständigkeit willen nötig sein, einige Worte über die

Entnahme von Wasserproben

zu sagen. Ich kann mich um so kürzer fassen, als ich hierzu nichts mitzuteilen habe, was über das allgemein bekannte wesentlich hinausginge.

Zur Entnahme von Wasserproben bediene ich mich farbloser Glasflaschen mit eingeriebenem Glasstopfen. Können die Proben nicht durch den Chemiker persönlich entnommen werden, so empfiehlt es sich, solche Flaschen dem Auftraggeber in einer geeigneten Versandkiste, in der dann auch die Rücksendung erfolgen kann, zuzusenden. Man vermeidet so, zur Untersuchung von Wasserproben genötigt zu werden, die in alten Wein- oder Bierflaschen entnommen und mit zweifelhaft gereinigten Korkstopfen oder gar Gummi-Patentverschlüssen verschlossen sind. Selbstverständlich sind die Flaschen schon zu Hause gründlich zu reinigen und dann an Ort und Stelle nochmals mit dem zu untersuchenden Wasser zweimal auszuspülen. Nach erfolgter Füllung werden die Glasstopfen entweder mit Pergamentpapier auf den Flaschenhals festgebunden oder

¹⁾ Ich hielt es mehrfach für zweckmäßig, dem Zitat der betreffenden Originalarbeiten auch noch die Angabe hinreichend ausführlicher Referate hinzuzufügen.

mittels der von H. Klut¹⁾ empfohlenen, sehr geeigneten federnden Klemme (Fig. 19) befestigt.

Wenn man in jedem Falle 6 Flaschen von je 2 Liter Inhalt und 2 Flaschen von je 5 Liter Inhalt entnimmt, so ist man mit mehr als ausreichendem Material für alle weiter unten vorgeschlagenen Bestimmungen und für etwa erforderlich werdende Wiederholungen derselben versehen. Der Inhalt der 5-Literflaschen dient für die Ermittlung des Mangan- und Bleiions; wo diese — etwa auf Grund negativ ausgefallener Vorproben — nicht mit in Betracht zu ziehen ist, genügen demnach 6 2-Literflaschen.

H. Klut²⁾ empfiehlt den Gebrauch von vierkantigen Flaschen, die zu je sechs in Transportkisten eingesetzt werden, die durch Zwischenwände in sechs passende vier-eckige Unterabteilungen eingeteilt sind. Auch ich bediene mich seit sehr langem dieser durch Zwischenwände geteilten Kisten, habe aber gefunden, daß man sehr gut auch die billigeren zylindrischen Flaschen verwenden kann, wenn man den Zwischenraum zwischen ihrer Rundung und den Ecken der Kistengefache mit Holzwolle ausstopft; ich habe so niemals über Verluste durch Flaschenbruch zu klagen gehabt.

Bei der Probenahme ist noch ein Umstand zu beachten, der in vielen Anleitungen zur Wasseranalyse der ausdrücklichen Erwähnung entbehrt. Ist das Wasser nicht völlig klar, so darf man nämlich nicht versäumen, die für die Eisen- und die Manganbestimmung bestimmten Anteile unmittelbar an Ort und Stelle zu filtrieren. Da bekanntlich eisen- bzw. manganhaltige Wässer während des Transportes ins Laboratorium schon Ferrihydroxyd- und Manganhydroxydflocken auszuscheiden beginnen, muß dieses Sediment bei der analytischen Ermittlung des Gehaltes an Eisen- und Manganion mit berücksichtigt und deshalb Sorge getragen werden, daß die von vornherein im Wasser suspendierten Stoffe, die ja unter Umständen auch eisen- oder manganhaltig sein können, rechtzeitig entfernt werden. Man darf also niemals vergessen, Trichter von entsprechender Größe und Faltenfilter zur Probenahme mitzunehmen oder mitzuschicken, und ich empfehle gegebenenfalls zwei 2-Literflaschen und eine der 5-Literflaschen mit filtriertem Wasser zu beschicken und entsprechend zu bezeichnen.

Die übrigen Dinge, die sonst noch bei der Probenahme zu beachten sind, sind allgemein bekannt und geläufig. Es sind die Regeln, Wasserleitungen vor der Wasserentnahme 20 Minuten lang ablaufen zu lassen und Brunnen 20 Minuten lang abzupumpen, wobei darauf zu achten ist, daß weder Schlamm aus dem Brunnenboden aufgeführt wird, noch auch, daß das abgepumpte Wasser in den Brunnen zurücklaufen kann³⁾.

Für Entnahme von Wasser aus größeren Tiefen empfehle ich in erster Linie den von A. Heyroth⁴⁾ angegebenen Tauchapparat (Figur 20⁵⁾. Derselbe besteht aus einer in einen Drahtkorb eingesetzten vierkantigen Flasche, deren Gummiventilverschluß durch eine Feder an den Hals fest angedrückt ist, aber durch Ziehen an einer Schnur, nach Herablassen unter die Wasseroberfläche, gelüftet werden kann. Geschieht dies, so entweicht die Luft aus der Flasche in großen Blasen, und diese füllt sich mit Wasser. — Die durch die entweichenden Luftblasen bedingten Wirbel wirken nur in vereinzelt Fällen störend, nämlich dann, wenn in dem Wasser quantitative Bestimmungen gelöster Gase, vor allem also von Kohlendioxyd und Sauerstoff, vorgenommen werden sollen. In solchen Fällen ist an Stelle des Heyroth'schen Apparates derjenige



Fig. 19

¹⁾ H. Klut, Die Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle. 2. Aufl. S. 4 (1911).

²⁾ Ebenda S. 4.

³⁾ Im Anschluß an obiges möchte ich noch darauf hinweisen, daß F. Renk, Journal f. Gasbeleuchtung u. Wasserversorgung 50, 997 (1907), kürzlich die Bedingungen für die Gewinnung einwandfreier Trinkwasserproben zusammenfassend darstellte.

⁴⁾ Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte 7, 384 (1891).

⁵⁾ Zu beziehen von P. Aitmann, Berlin NW 6, Luisenstr. 47.

von A. Behre und K. Thimme¹⁾ (Figur 21) zu empfehlen. Bei ihm tritt nach Öffnung des Hahnes das Wasser zunächst in die beiden kleineren Flaschen ein und aus diesen in die größere Flasche über, so daß das zuletzt in die kleinen Flaschen einströmende Wasser in keinerlei Berührung mit Luft gekommen ist. Sobald in dem oberhalb des Hahnes befindlichen Wasserverschluß keine Luftblasen mehr aufsteigen, ist die Füllung beendet; der Hahn wird dann geschlossen und der Apparat emporgezogen. Diese Vorrichtung ist sehr fein

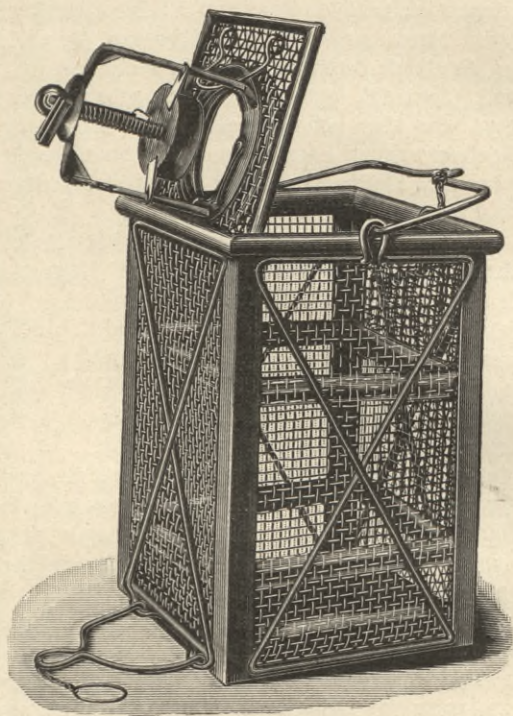


Fig. 20



Fig. 21

ausgedacht; sie ist nur vielleicht in der Ausführung etwas leicht zerbrechlich und unstabil ausgefallen, ein kleiner Fehler, dem sich vermutlich leicht noch abhelfen läßt.

Alle Wasserproben müssen so schnell als irgend möglich, also von auswärts immer als Passagiergut oder Eilgut, in das Laboratorium verbracht werden.

Chemische Analyse des Trinkwassers und Nutzwassers.

Im folgenden beschränke ich mich ausdrücklich auf die chemische Untersuchung des Trink- und Nutzwassers. Diejenige des Abwassers behandle ich in einem folgenden Abschnitt; die Analyse des Mineralwassers bleibt, als außerhalb des Rahmens dieser Vorlesungen liegend, außer Betracht.

Bei jeder zu untersuchenden Wasserprobe ist unmittelbar bei der Entnahme — oder, falls diese nicht persönlich erfolgt, alsbald nach dem Eintreffen im Laboratorium —

¹⁾ Mitteilungen a. d. Kgl. Prüfungsanstalt f. Wasserversorgung u. Abwässerbeseitigung Heft 9, S. 145 (1907); Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 19, 507 (1910). — Zu beziehen von P. Altmann, Berlin NW 6, Luisenstr. 47.

die **äußere Beschaffenheit** festzustellen. Diese Feststellungen erstrecken sich darauf, ob das Wasser farblos und klar ist, wie es schmeckt, und ob es irgendeinen Geruch zeigt. Enthält das Wasser **Bodensatz**, so ermittele man die näheren Eigenschaften desselben, prüfe also, ob derselbe z. B. flockig, erdig, tonig, sandig ist oder ob er in seinem Aussehen ausgeschiedenen Ferrihydroxydflocken gleicht. Ferner untersuche man, wie sich das Wasser beim Schütteln mit Luft in einer halbgefüllten Flasche verhält, vor allem, ob hierbei Ferrihydroxyd abgeschieden wird.

Für die Beurteilung der Farbe des Wassers scheint mir die direkte Betrachtung desselben in einer farblosen 2-Literflasche ausreichend. Zur Feststellung der Klarheit, bzw. des Durchsichtigkeitsgrades ist die Benutzung sogenannter **Durchsichtigkeitszylinder** (Figur 22) zu empfehlen. Es sind dies Zylinder mit ebenem Boden aus flachem Glase, mit einem unten angebrachten Ablaßhahn. Man füllt den Zylinder mit dem gut durchgeschüttelten Wasser und während man durch ihn von oben her eine darunter gehaltene, in bestimmten Typen (Snellensche Schriftprobe Nr. 1,0) hergestellte Druckschrift (die dem Apparat beigegeben ist) betrachtet, läßt man schnell soviel Wasser ablaufen, bis die einzelnen Buchstaben deutlich erkannt werden können. Die Höhe der im Zylinder zurückbleibenden Flüssigkeitsschicht, in Zentimetern ausgedrückt, gilt als „**Durchsichtigkeitsgrad**“ des Wassers.

Für die Bestimmung des Gehaltes an organischen Stoffen kann nur die **Pergamanattitrierung** dienen, die bekanntlich freilich nicht den Gehalt in Gewichtseinheiten festzulegen gestattet und deshalb nur als Indikator dafür dienen kann, ob viel oder wenig oxydierbare Stoffe zugegen sind. Aber trotzdem leistet dieses Verfahren mehr als irgendein anderes, insbesondere ist ihm die Ermittlung aus dem Glühverlust des Eindampfungsrückstandes entschieden unterlegen. Denn der Eindampfungsrückstand vermindert beim Glühen sein Gewicht nicht nur infolge der Zerstörung organischer Stoffe und der Kalzinierung von Erdalkal karbonaten, welche letztere ja durch geeignete Maßnahme rückläufig gemacht werden kann, er verändert sich weiter auch noch durch Abspaltung von Salzsäure aus Erdalkalichloriden und — selbst wenn er zuvor bei 180° getrocknet war — durch Verlust von Kristallwasser (vergl. S. 490).

Die Methoden zur Bestimmung des Permanganatverbrauches dürfen als bekannt vorausgesetzt werden. Es sind im wesentlichen zwei verschiedene Verfahren, deren wir uns hierbei bedienen, dasjenige von Schulze-Trommsdorff¹⁾ und das von W. Kube²⁾. Sie unterscheiden sich dadurch voneinander, daß bei ersterem die Einwirkung des Kaliumpermanganates auf Wasser bei natron-alkalischer, bei letzterem hingegen bei schwefelsaurer Reaktion erfolgt. Einige Versuchsreihen, die F. Tiemann³⁾ mitgeteilt hatte, schienen dafür zu sprechen, daß beiderlei Arbeitsweisen ziemlich nahe

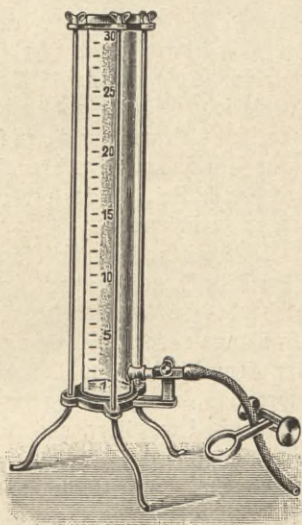


Fig. 22
Durchsichtigkeitszylinder

¹⁾ Zeitschr. f. analyt. Chemie 8, 344 (1869); R. Fresenius, Anleitung zur quantitat. chem. Analyse. 6. Aufl. 2, 168 (1887).

²⁾ G. Walter u. A. Gärtner. Tiemann-Gärtner's Handbuch der Untersuchung und Beurteilung der Wässer. 4. Aufl. S. 255 (1895).

³⁾ Ebenda S. 273.

beieinander liegende Ergebnisse liefern; neuere Untersuchungen von E. Ruppin¹⁾ zeigten jedoch, daß das keinesfalls verallgemeinert werden darf, daß vielmehr auch recht erhebliche Differenzen möglich sind. Das zwingt uns, im Interesse der Vergleichbarkeit der Resultate, dem bisherigen Nebeneinandergebrauch beider Methoden ein Ende zu machen und uns eindeutig für eine derselben zu entscheiden.

Diese Entscheidung kann nach meiner Meinung nur zugunsten des alkalischen, also des Schulze-Trommsdorffschen Verfahrens ausfallen, denn bei diesem wird — mit Ausnahme eines von E. Ruppin²⁾ aufgefundenen, theoretisch nicht leicht zu deutenden Falles — eine wesentliche Fehlerquelle vermieden, die dem sauren Verfahren anhaftet. Bei erheblichem Chloridgehalt des Wassers findet sich nach dem Ansäuern nämlich neben viel Chlorion freies Wasserstoffion; es sind also die Bedingungen gegeben, unter denen Permanganation Chlorion zu elementarem Chlor zu oxydieren vermag. Ein hierdurch bedingter, über den Bedari der organischen Stoffe hinausgehender Permanganatverbrauch ist von E. Ruppin³⁾, M. Duyk⁴⁾, A. F. Drschewezky⁵⁾, N. Schmidt⁶⁾ und A. di Donna⁷⁾ übereinstimmend experimentell erwiesen worden. Chloridreiche Wässer geben hiernach nach Kubels Verfahren einen zu hohen, nach Schulze-Trommsdorff dagegen lediglich den durch die organischen Stoffe bedingten Permanganatverbrauch. Ich möchte ausdrücklich bitten, auf Grund dieser Erwägungen in Zukunft das erstgenannte Verfahren zu verlassen und sich lediglich des letzteren zu bedienen.

Freilich zeigt auch dieses, wie ich während des Druckes dieser Vorlesungen gefunden habe⁸⁾, gelegentlich eine Klippe, die aber leicht vermieden werden kann. Manganhaltige Wässer lassen nämlich, wenn man ihnen — der Vorschrift gemäß — Natronlauge zusetzt, Manganhydroxyd ausfallen, das sich beim darauffolgenden Kochen unter dem Einfluß des Luftsauerstoffes bis zum Manganperhydroxyd oxydieren kann. Säuert man dann an und setzt Oxalsäure zu, so wird ein Teil der letzteren durch dieses Perhydroxyd oxydiert, und man braucht entsprechend weniger Kaliumpermanganat zum Zurücktitrieren des Oxalsäureüberschusses, findet also den Permanganatverbrauch des Wassers um diesen Betrag zu niedrig. Je 1 mg Manganion in 1 Liter Wasser kann auf diese Weise den Permanganatverbrauch bis zu 1,15 mg pro Liter erniedrigen. — Der Fehler läßt sich leicht vermeiden, wenn man das Wasser nach Zusatz der Natronlauge durch einen Neubauerfiengel oder Goochtiengel filtriert und erst nach der so erfolgten Entfernung des störenden Manganniederschlages der weiteren Behandlung unterwirft.

Daß Wässer, die Ferroion gelöst enthalten, erst nach gehörigem Schütteln mit Luft, und dadurch bedingter Ausscheidung des Ferroions als unlösliches Ferrihydroxyd, der Prüfung unterzogen werden dürfen, bedarf wohl kaum der Erwähnung. Ebenso wenig brauche ich daran zu erinnern, daß die Bestimmung des Permanganatverbrauches sobald als irgend möglich nach Entnahme der Probe vorzunehmen ist.

Ich wende mich nunmehr der Bestimmung der Härte zu, d. h. der Ermittlung der Gesamtmenge an Erdalkalitionen. In letzter Zeit sind wiederholt Stimmen laut

¹⁾ Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 3, 680 (1900).

²⁾ Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 8, 418 (1904); Zeitschr. f. analyt. Chemie 44, 646 (1905).

³⁾ Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 3, 676 (1900); Zeitschr. f. analyt. Chemie 41, 775 (1902).

⁴⁾ Zeitschr. d. österr. Apothekervereins 55, 595 (1901); Zeitschr. f. analyt. Chemie 41, 774 (1902).

⁵⁾ Wratsch 22, 40 u. 82 (1901); Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel 5, 133 (1902).

⁶⁾ Wratsch 22, 570 (1901); Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 5, 134 (1902).

⁷⁾ Zeitschr. f. analyt. Chemie 46, 516 (1907).

⁸⁾ Zeitschr. f. analyt. Chemie 52, 36 (1913).

geworden¹⁾, die das aus den wissenschaftlichen Laboratorien nahezu verschwundene Verfahren der Seifentitrierung nach Clark erneut als brauchbar empfehlen. Ich kann mich dem nicht anschließen. Zweifellos zeigen die genannten Arbeiten, daß nach gehöriger Einübung diese Methode sogar bei Wässern, die verhältnismäßig reich an Magnesiumion sind, gute Resultate liefern kann, ebenso zweifellos ist es aber auch, daß da, wo diese besondere Einübung fehlt, selbst die bestausgebildeten Analytiker bedeutsame Fehler begehen können. Man vergleiche in dieser Beziehung auch die Ergebnisse, zu denen G. Nothnagel²⁾ bei seiner Nachprüfung der Seifentitrierung nach Boutron und Boudet gelangte. Zur Wiederbelebung dieser, in der Beurteilung des Endpunktes von subjektiven Fertigkeiten abhängigen Methode scheint mir um so weniger Veranlassung gegeben, als die Härtebestimmung nach V. Wartha und J. Pfeifer³⁾ in ihrer neueren Ausgestaltung allen billigen Ansprüchen mühelos zu genügen vermag.

Dieses Verfahren beruht bekanntlich darauf, daß das genau neutralisierte Wasser — mit dieser Neutralisation ist zugleich die Bestimmung des **Karbonations** verbunden — mit einem Überschuß einer titrierten Mischung von Sodalösung und Natronlauge gekocht wird, wobei Kalziumion als Kalziumkarbonat und Magnesiumion als Magnesiumhydroxyd ausfällt, daß man dann nach dem Erkalten filtriert und in einem aliquoten Anteil des Filtrates den Soda- und Laugenüberschuß alkalimetrisch zurücktitriert. Die Nachprüfung dieser Arbeitsweise lieferte z. B. P. W. Nawiasky und S. W. Korschun⁴⁾, ferner H. Beckurts⁵⁾ und endlich J. M. Silber⁶⁾ durchaus brauchbare Ergebnisse; zu dem gleichen Urteil bin auch ich in vielfältiger, jahrelanger Anwendung gelangt, namentlich seit Einführung der Verbesserungen, auf die E. v. Cochenhausen⁷⁾ zuerst aufmerksam machte. Dieser zeigte nämlich, daß einerseits Fehler dadurch begangen werden können, daß das Filtrierpapier beim Filtrieren den ersten Anteilen des Filtrates alkalisch reagierende Bestandteile durch Adsorption entzieht, so daß beim Zurücktitrieren die Alkalität zu niedrig gefunden wird, und er wies andererseits auf die Notwendigkeit einer Korrektur für die Löslichkeit des Kalziumkarbonates und Magnesiumhydroxydes hin. Die folgende Arbeitsweise, bei der diese Anregungen berücksichtigt sind und bei der außerdem die Menge des zur Analyse benutzten Wassers gegenüber Pfeifers ursprünglicher Vorschrift auf das 2,5fache gesteigert ist, kann ich dringend empfehlen.

250 ccm Wasser⁸⁾ werden in einen Meßkolben aus widerstandsfähigem Glas von 500 ccm Inhalt eingemessen und darin — unter Benutzung von Methylorange als Indikator — in der Kälte mit 0,1-Normal-Salzsäure austitriert⁹⁾. Jeder verbrauchte Kubikzentimeter entspricht 0,4 mg-Äquivalent bzw. 12,00 mg Karbonation („fest gebundener Kohlensäure“) in 1 Liter Wasser. — Hierauf bringt man den Inhalt des Kolbens — unter Aufsetzung eines Glastrichters zur Verhütung von Verlusten durch Verspritzen — zum Kochen, erhält einige Minuten behufs Austreibung des freigemachten Kohlendioxids

¹⁾ M. Mayer und E. G. Kleiner, Journal f. Gasbeleuchtung u. Wasserversorgung 50, 321 u. 353 (1907); H. Klut, Mitteil. aus d. Kgl. Prüfungsanstalt f. Wasserversorgung u. Abwässerbeseitigung, Heft 10, S. 75 (1908).

²⁾ Veröffentlichungen aus d. Gebiete d. Militär-Sanitätswesens, Heft 45, S. 82 (1911).

³⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 15, 198 (1902); Zeitschr. f. analyt. Chemie 44, 574 (1905).

⁴⁾ Archiv f. Hygiene 61, 348 (1907).

⁵⁾ Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte 30, 475 (1909); 38, 109 (1912).

⁶⁾ Archiv f. Hygiene 73, 171 (1911).

⁷⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 19, 1990 (1906).

⁸⁾ Nur wenn die Gesamthärte mehr als 60 deutsche Grade beträgt, ist eine entsprechend kleinere Wassermenge zu verwenden.

⁹⁾ Für den — verhältnismäßig seltenen — Fall, daß das Wasser gegen Methylorange sauer reagiert, ist es mit 0,1-Normal-Natronlauge zu titrieren. Man findet so zugleich den Gehalt an freien Säuren, der auf Milligramm-Äquivalent in 1 Liter zu berechnen ist.

dabei, setzt hierauf mittels Pipette 100 ccm einer Mischung gleicher Raumteile 0,1-Normal-Natronlauge und 0,1-Normal-Sodalösung zu und kocht noch etwa 10 Minuten lang weiter. Dann läßt man erkalten, füllt mit destilliertem Wasser zur Marke auf, schüttelt kräftig um und filtriert durch ein dichtes Papierfilter von etwa 70 mm Durchmesser. Die ersten 200 ccm Filtrat läßt man fortlaufen, dann fängt man 250 ccm auf und titriert sie — nach Zugabe von noch etwas Methylorange — in der Kälte mit 0,1-Normal-Salzsäure zurück. Hat man hierbei a ccm verbraucht, so ist der Gehalt eines Liters Wasser an Erdalkalitionen 0,8 (50—a) mg-Äq., bzw. seine Gesamthärte ist gleich 2,243 (50—a) deutschen Graden.

An diesen Werten ist aber noch die erwähnte Korrektur anzubringen. Meine vielfältigen Erfahrungen haben gelehrt, daß die von v. Cochenhausen für eine bestimmte Konzentration des Wassers an Chlor- und Sulfation und für einen bestimmten Überschuß der Fällungsflüssigkeit gefundenen Werte für die eben beschriebene Arbeitsweise verallgemeinert werden können, daß man also die folgende, aus seinen Feststellungen von mir berechnete Korrekturtafel generell benutzen darf.

Korrekturtafel für die Härtebestimmung.

Gefundener Wert für (50—a)	Korrektur für	
	mg-Äquivalent Erdalkalitionen in 1 Liter	deutsche Härtegrade
2,0 ccm und weniger	+ 0,23	+ 0,64
2,5 "	+ 0,22	+ 0,62
3,0 "	+ 0,21	+ 0,59
3,5 "	+ 0,20	+ 0,57
4,0 "	+ 0,19	+ 0,54
4,5 "	+ 0,18	+ 0,50
5,0 "	+ 0,16	+ 0,45
5,5 "	+ 0,14	+ 0,40
6,0 "	+ 0,12	+ 0,35
6,5 " und mehr	+ 0,11	+ 0,32

Hinzuzufügen ist noch, daß bei manganhaltigen Wässern nach meinen Versuchen Manganion nach diesem Verfahren mitbestimmt wird, daß also der, ja ohnedies in einem besonderen Versuch zu ermittelnde, Gehalt an Manganion von dem gefundenen Betrage für Erdalkalitionen bzw. für die Härte abgezogen werden muß. Ferner ist daran zu erinnern, daß eisenhaltige Wässer erst nach erfolgter Ausscheidung von Ferrihydroxyd und Filtration untersucht werden dürfen.

Auf den Einwand gegen das Wartha-Pfeifersche Verfahren, daß es zur Ermittlung der „vorübergehenden“ Härte unbrauchbar sei, komme ich später noch zurück.

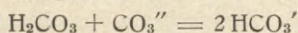
Das beschriebene analytische Verfahren hat uns die Kenntnis des Gehaltes des Wassers an Karbonaten und an Gesamt-Erdalkalien gebracht; diese Ergebnisse bedürfen noch einer Ergänzung in der Richtung, daß einmal festgestellt werden muß, welches Anion in den Karbonaten vorliegt (also Hydrokarbonation oder Karbonation) und daß ferner die Gesamt-Erdalkalien in Kalzium- und Magnesiumion zu trennen sind.

In ersterer Beziehung erhalten wir am besten Aufschluß durch die Prüfung auf freies Kohlendioxyd und durch seine quantitative Bestimmung. Für die qualitative

Prüfung auf freies Kohlendioxyd hat man sich lange nach M. Pettenkofers¹⁾ Vorgang einer mit Lauge genau neutralisierten alkoholischen Rosolsäurelösung bedient. Freies Kohlendioxyd enthaltendes Wasser sollte auf Zusatz dieses Reagens Gelbfärbung zeigen. Gegen diese Methode bestehen, ganz abgesehen davon, daß die gleiche Reaktion auch von Wässern gezeigt wird, die nicht freies Kohlendioxyd, sondern freie stärkere Säuren enthalten, Bedenken, da ihr Ergebnis bei negativem Ausfall der Reaktion keine Beweiskraft besitzt. Bereits E. Reichardt²⁾, H. Trillich³⁾, F. Guth⁴⁾, L. Bitter⁵⁾, vor allem aber J. Tillmans und O. Heublein⁶⁾, konnten nämlich zeigen, daß bei Gegenwart von Hydrokarbonation erhebliche Mengen freien Kohlendioxyds sich dem Nachweis durch die Rosolsäurereaktion entziehen. Nach Tillmans und Heublein hebt je 1 Mol Hydrokarbonation die Nachweisbarkeit von je 0,25 Mol freiem Kohlendioxyd auf.

Diese Wahrnehmungen erklären sich vom physikalisch-chemischen Standpunkt sehr einfach. Bei Gegenwart von Hydrokarbonation wird die elektrolytische Dissoziation der freien Kohlensäure zurückgedrängt. Diese Zurückdrängung kann mit steigender Hydrokarbonation-Konzentration soweit gehen, daß die Wasserstoffion-Konzentration hinter der Grenzkonzentration zurückbleibt, die für den Umschlag des Rosolsäureindikators erforderlich ist. Hier liegt also ein weiteres Beispiel für die praktische Bedeutung der in der Vorlesung des Herrn Geheimrat Paul besprochenen neueren Forschungen über Indikatoren (S. 74) vor.

Unter diesen Umständen kann die Benutzung von Pettenkofers Reaktion nicht mehr empfohlen werden, und ich rate, die Prüfung auf freies Kohlendioxyd nach folgenden Gesichtspunkten auszuführen: Jedes Wasser, das gegen Phenolphthalein sauer reagiert (d. h. auf Zusatz von Phenolphthalein und einer geringen Menge Alkali farblos bleibt) und gegen Methylorange keine saure Reaktion zeigt, enthält freies Kohlendioxyd. Wasser jedoch, das sowohl gegen Phenolphthalein als auch gegen Methylorange sauer reagiert, muß freie stärkere Säuren (Mineralsäuren) enthalten. Auf denselben Grundlagen ruht auch das maßanalytische Verfahren zur quantitativen Bestimmung des freien Kohlendioxyds von C. A. Seyler⁷⁾ und von H. Trillich⁸⁾, bei welchem 200 bis 500 ccm Wasser mittels 0,05-Normal-Sodalösung gegen Phenolphthalein austitriert werden. Entsprechend der Umsetzungsgleichung



entspricht je 1 ccm verbrauchter Titerflüssigkeit — je nach der angewendeten Wassermenge — 0,125 bis 0,05 Millimol bzw. 5,5 bis 2,2 mg Kohlendioxyd in 1 Liter Wasser. Einige von Tillmans und Heublein⁹⁾ angegebenen praktischen Winke für die Ausführung der Bestimmung verdienen dringende Beachtung.

Tillmans und Heublein beurteilen das Verfahren günstig, das geiche taten früher J. W. Ellnes und J. C. Beneker¹⁰⁾, ferner Th. Paul, W. Ohlmüller,

1) Zeitschr. f. analyt. Chemie **15**, 353 (1866).

2) Archiv d. Pharmazie **225**, 869 (1887).

3) Bericht über die achte Versammlung d. freien Vereinigung bayer. Vertreter d. angew. Chemie in Würzburg 1889, S. 42.

4) Gesundheitsingenieur **31**, Nr. 47 (1908).

5) Hygien. Rundschau **19**, 632 (1909).

6) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel **20**, 617 (1910); Zeitschr. f. analyt. Chemie **51**, 691 (1912).

7) Chemical News **70**, 82, 104, 112, 140 (1894); Zeitschr. f. analyt. Chemie **39**, 731 (1900).

8) R. Emmereich und H. Trillich, Anleit. zu hygien. Untersuchungen. 3. Aufl. S. 120 (1902).

9) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel **20**, 627 (1910); Zeitschr. f. analyt. Chemie **51**, 692 (1912).

10) Journal of the American chemical society **23**, 405 (1901).

R. Heise und Fr. Auerbach¹⁾, und auch ich selbst kam gleich vielen anderen Analytikern zu derselben Bewertung. Um so überraschender wirkt demgegenüber eine während des Druckes dieser Vorlesungen erschienene Arbeit von H. Noll²⁾, in der Versuche mitgeteilt sind, denen zufolge das Ergebnis des beschriebenen maßanalytischen Verfahrens sehr erheblich durch die Menge des zugesetzten Phenolphthaleins und ihr Verhältnis zur Menge des vorhandenen Hydrokarbonations beeinflußt werden soll. Damit wäre die allgemeine Brauchbarkeit der Methode in Frage gestellt, und sie wäre nur in dem Falle, bei an Hydrokarbonation nicht allzureichenden Wässern — solchen von nicht mehr als 14 deutschen Graden vorübergehender Härte — approximative Ergebnisse zu liefern. Eine kritische Durchsicht von Nolls Versuchsergebnissen lehrte mich, daß sie nicht alle miteinander in Einklang zu bringen sind, und eine nochmalige experimentelle Prüfung der Materie erscheint wünschenswert³⁾.

Ist in einem Wasser freies Kohlendioxyd vorhanden, so sind neben ihm nur Hydrokarbonate zugegen; die Menge Karbonation, die neben Hydrokarbonation und freiem Kohlendioxyd vorhanden sein könnte, ist — wie bereits der Vorlesung des Herrn Geheimrat Paul (S. 81) zu entnehmen war — praktisch zu vernachlässigen. Man wäre also berechtigt, in diesem Falle das Ergebnis der ersten Titrierung nach Wartha-Pfeifer nicht — wie vorhin zunächst angegeben wurde — auf Karbonation CO_3'' , sondern auf Hydrokarbonation HCO_3' zu berechnen, d. h. für jeden bei der beschriebenen Arbeit verbrauchten Kubikzentimeter 0,1-Normal-Säure 0,4 mg-Äq. bzw. 24,40 mg Hydrokarbonation in 1 Liter Wasser in Rechnung zu stellen.

Enthält das Wasser kein freies Kohlendioxyd, reagiert es also alkalisch gegen Phenolphthalein und Methylorange, so sind in ihm Hydrokarbonation, Karbonation und — infolge eingetretener Hydrolyse — Hydroxylion⁴⁾ zugegen. Titriert man in solchem Falle nach C. A. Seylers⁵⁾ für diese besondere Sachlage gegebener Vorschrift die „gebundene“ und die Gesamt-Kohlensäure, so kann man hieraus nach der von Herrn Geheimrat Paul in seinen Vorlesungen (S. 82) mitgeteilten Berechnungsart die Einzelkonzentrationen jener drei Bestandteile ermitteln.

Den beiden letzten Absätzen habe ich jedoch hinzuzufügen, daß mir die darin gegebenen Unterscheidungen für die praktische Trinkwasseruntersuchung entbehrlich erscheinen. Ich halte es für ausreichend, das Ergebnis der ersten Titrierung nach Wartha-Pfeifer immer als Karbonation CO_3'' zu berechnen, gleichgültig also, ob freies Kohlendioxyd vorhanden ist oder nicht. Für die Beurteilung des Trinkwassers — nicht aber etwa eines Mineralwassers — ist es gleichgültig, ob wir an Stelle dessen, was wir eben theoretisch als richtig erkannten, diese vereinfachende Fiktion setzen. Nur dürfen wir nicht vergessen, daß diese Darstellung der analytischen Ergebnisse eben eine Fiktion ist, und da wir natürlich mitteilen, ob und

¹⁾ Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte 23, 353 (1906).

²⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 25, 998 (1912); Zeitschr. f. analyt. Chemie 51, 693 (1912).

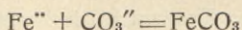
³⁾ Die erörterte Frage ist durch die während des Druckes dieser Vorlesungen erschienenen Arbeiten von Fr. Auerbach, Zeitschr. f. angew. Chemie 25, 1722 (1912), von J. Tillmans und O. Heublein, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 24, 429 (1912) und von H. Noll, Zeitschr. f. angew. Chemie 26, Aufsatzteil S. 85 (1913) endgültig geklärt. Danach erhält man bei Beobachtung folgender Regeln einwandfreie Ergebnisse: 1. Die Phenolphthaleinkonzentration darf nicht zu hoch sein (1 ccm einer Lösung 1:3000 auf 200 ccm des zu titrierenden Wassers). — 2. Die Hydrokarbonation-Konzentration darf gleichfalls nicht zu groß werden. In diesem Sinne ist die Benutzung von Natriumhydroxydlösung als Titrierflüssigkeit derjenigen von Natriumkarbonatlösung überlegen. — 3. Wässer, die mehr als 4 mg-Äq. Hydrokarbonation in 1 Liter enthalten, sind vor der Titrierung zweckmäßig mit neutralisiertem destilliertem Wasser zu verdünnen.

⁴⁾ Fr. Auerbach, Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte 38, 562 (1912); Zeitschr. f. analyt. Chemie 51, 586 (1912).

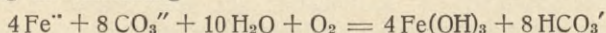
⁵⁾ Zeitschr. f. analyt. Chemie 39, 732 (1900).

eventuell wieviel freies Kohlendioxyd im Wasser enthalten ist, so vermag auch jeder sachverständige Leser das fingierte Analysenbild richtig zu deuten.

Daß die Bestimmung des freien Kohlendioxyds möglichst unmittelbar nach der Entnahme des Wassers und nur im äußersten Notbehelf in eingesandten Wasserproben, die dann aus bis dicht unter den Stopfen gefüllten Flaschen genommen werden müssen, auszuführen ist, bedarf kaum der Erwähnung. Ebenso wenig wohl auch die leicht ersichtliche Tatsache, daß stark eisenhaltige Wässer zu hohe Ergebnisse finden lassen. Leider läßt sich in dem letzteren Falle der Fehler nicht durch Anbringung einer aus dem Eisengehalt des Wassers zu berechnenden Korrektur beheben; denn die Reaktion zwischen Ferroion und Karbonation verläuft nicht eindeutig und ist deshalb in ihren Folgen nicht sicher berechenbar. Teilweise führt sie im Sinne der Gleichung

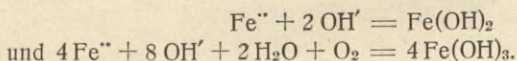


nur bis zur Ausfällung von Ferrokarbonat, andernteils geht sie aber unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs weiter bis zur Bildung von Ferrihydroxyd, so daß bis zum Phenolphthaleinumschlag die Gleichung



erfüllt sein muß. Man kann demnach nur sagen, daß 1 Mol Ferroion höchstens 2 Mol Karbonation verbraucht, daß also jedes Milligramm Ferroion höchstens 1,6 mg Kohlendioxyd zuviel finden läßt. Das ist ein Fehler, der bei dem niedrigen Eisengehalt der meisten Wässer sehr oft noch in praktisch erträglichen Grenzen bleiben wird.

Es ist leicht zu ersehen, daß, im Gegensatz zu dem eben ausgeführten, die Korrektur für den Ferroiongehalt berechenbar wird, wenn man, statt mit Sodalösung, mit Natronlauge titriert. Es handelt sich dann nämlich um zwei in Beziehung auf das Molverhältnis einander gleichende Reaktionen



Auf der anderen Seite hat aber die Verwendung der Natronlauge den Nachteil, daß man mit peinlichster Sorgfalt darauf achten muß, daß sie frei von Karbonation ist, weil anderenfalls ihr Titerwert für die Ermittlung des freien Kohlendioxyds unter den direkten alkalimetrischen Titer sinken würde, was in der Praxis der Analyse zu — allerdings nicht unbesiegbaren — Schwierigkeiten führt.

Ein Gehalt des Wassers an Manganion scheint die Titrierung des freien Kohlendioxyds nicht merklich zu beeinflussen, sofern man Sodalösung als Titerflüssigkeit benutzt; denn die Ausfällung des Manganions durch Karbonation als Manganokarbonat geht so langsam vor sich ¹⁾, daß die Erkennung des richtigen Endpunktes der Titrierung ermöglicht bleibt. Benutzt man hingegen Natronlauge zum Titrieren, so liegen die Verhältnisse für Manganion noch etwas komplizierter als die eben für Ferroion dargestellten, weil die ausfallenden Manganhydroxyde wesentliche Mengen Ätzalkali durch Adsorption mit niederreißen können.

Wir kommen jetzt zur Trennung der durch die Härtebestimmung gemeinsam ermittelten Erdalkalitionen in **Kalzium- und Magnesiumion**. Vorschläge zu maßanalytischen Scheidungsverfahren sind von verschiedener Seite gemacht worden, neuerdings wurden sie am bestechendsten von J. Pfeifer und von L. Legler formuliert. Der erstere ²⁾ weist darauf hin, daß man, bei der Härtebestimmung nach Wartha, beim Stellen der alkalischen Fällungsflüssigkeit sowie beim Zurücktitrieren den Gehalt an Karbonation und Hydroxylion gesondert ermitteln könne, wenn man erst Phenolphthalein und da-

¹⁾ Gmelin-Kraut-Friedheim, Handbuch d. anorgan. Chemie, 7. Aufl. 3, II, S. 328 (1908).

²⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 15, 199 (1902); Zeitschr. f. analyt. Chemie 44, 575 (1905).

nach Methylorange als Indikator verwende¹⁾. Der durch die Zurücktitrierung festgestellte Rückgang an Karbonation entspricht dem Kalziumion-Gehalt des Wassers, derjenige an Hydroxylion dem Magnesiumion-Gehalt. Das Verfahren gibt nach Pfeifer's eigenem Urteil nur „annähernde Resultate“. — L. Legler²⁾ wendet zur Fällung des genau gegen Methylorange neutralisierten und durch Auskochen von Kohlendioxyd völlig befreiten Wassers eine Lösung von Kaliumoxalat und Natriumhydroxyd an, deren Oxalattiter mittels Permanganat und deren alkalimetrischer Titer gegen Methylorange festgestellt ist. Man kocht auf, läßt erkalten, bringt auf ein bestimmtes Volum, filtriert von dem entstandenen, aus Kalziumoxalat und Magnesiumhydroxyd bestehenden Niederschlag ab und titriert einen aliquoten Anteil des Filtrates mit Kaliumpermanganat, einen anderen alkalimetrisch zurück. Das verbrauchte Oxalat entspricht dem im Wasser enthaltenen Kalziumion, das verbrauchte Alkali dem Magnesiumion. Die Richtigkeit der nach dieser Methode zu erzielenden Ergebnisse hängt nach meiner Erfahrung sehr wesentlich von der Vollständigkeit des Auskochens des freien Kohlendioxyds aus dem neutralisierten Wasser und von der unbedingten Freiheit der alkalischen Fällungsflüssigkeit von Karbonation ab; jeder Fehler in dieser Beziehung bedingt, daß Anteile von Kalziumion als Karbonat statt als Oxalat ausfallen müssen und stellt damit das ganze Ergebnis in Frage.

Nach diesen Ausführungen kann ich mich weder zur Empfehlung der Vorschrift von Pfeifer, noch auch derjenigen von Legler entschließen, und auch für eine direkte Bestimmung des Magnesiumions durch Ausfällen mit titriertem Kalkwasser aus dem neutralisierten Wasser, wie sie J. Pfeifer³⁾ beschrieb, kann ich mich nicht erwärmen. Ich ziehe es vor, das Kalziumion auf Grundlage der alten und schon von vielen anderen Autoren aufgegriffenen, ursprünglich von F. Mohr gegebenen Anregung zu bestimmen und danach den Gehalt an Magnesiumion aus der Differenz zwischen Gesamterdalkalien (Härte) und Kalziumion zu ermitteln, und arbeite hierbei wie folgt:

400 ccm Wasser⁴⁾ werden in einen Meßkolben von 500 ccm Inhalt eingemessen, mit verdünnter Schwefelsäure eben angesäuert, wobei man die Reaktion durch ein eingeworfenes kleines Stückchen Lakmuspapier kontrollieren kann, und hierauf mit 50 ccm 0,1-Normal-Oxalsäurelösung versetzt. Dann macht man mit Ammoniak eben alkalisch, füllt mit destilliertem Wasser bis nahezu an die Marke, mischt den Kolbeninhalt durch Schwenken und stellt verstopft beiseite. Nach mehreren Stunden füllt man völlig zur Marke auf, schüttelt gut um und filtriert durch ein dichtes doppeltes Papierfilter von etwa 70 mm Halbmesser. Die ersten 200 ccm Filtrat läßt man fortlaufen, dann fängt man 250 ccm auf, erwärmt diese auf etwa 60°, versetzt mit Schwefelsäure und mit etwa 1 g Manganosulfat und titriert den Überschuß an Oxalation mittels 0,1-Normal-Kaliumpermanganat zurück. Der Zusatz des Manganosulfates erfolgt, um störende Wirkungen des im Wasser etwa vorkommenden Chlorions auf die Permanganattitrierung auszuschließen. Hat man bei dieser b ccm 0,1-Normal-Lösung verbraucht, so enthält das Wasser 0,5 (25—b) mg-Äq. bzw. 10,02 (25—b) mg Kalziumion in 1 Liter.

Der Gehalt normaler Wässer an organischen, Permanganation reduzierenden Stoffen ist auf das Ergebnis der beschriebenen Kalziumionbestimmung praktisch

¹⁾ G. Lunge, Zeitschr. f. angew. Chemie 10, 41 (1897). — J. Tillmans und O. Heublein, Zeitschr. f. angew. Chemie 24, 874 (1911); Zeitschr. f. analyt. Chemie 51, 497 (1912).

²⁾ Pharmazeut. Zentralhalle 45, 585 (1904); Zeitschr. f. analyt. Chemie 44, 576 (1905).

³⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 15, 199 (1902); Zeitschr. f. analyt. Chemie 44, 574 (1905). — Vgl. auch E. v. Cochenhausen, Zeitschr. f. angew. Chemie 19, 1991 (1906); M. Mayer u. E. G. Kleiner, Journal f. Gasbeleuchtung u. Wasserversorgung 50, 485 (1907).

⁴⁾ Nur bei Wässern von mehr als 25 deutschen Graden Gesamthärte ist entsprechend weniger zu verwenden.

ohne Einfluß. Selbst wenn der ganze Kaliumpermanganatverbrauch, der nach Schulze's Methode gefunden wird, störend auf die erzielten Resultate wirken könnte, würden für 8 mg Permanganatverbrauch pro Liter Wasser — was doch schon verhältnismäßig viel ist — nur 5,1 mg Kalziumion zu wenig gefunden werden. In Wahrheit wird der Fehler aber viel kleiner sein, denn die Prämisse dieser Berechnung ist unzutreffend, insofern hier bei der Zurücktitrierung des Oxalationüberschusses die organischen Stoffe zweifellos weniger Permanganat beanspruchen als bei ihrer Bestimmung nach Schulze oder auch nach Kubel, bei der doch das Wasser mit einem Überschuß des Oxydationsmittels 10 Minuten lang gekocht wird. Es müßten also schon grob verschmutzte Wässer sein, für die sich die Anwendung des empfohlenen Verfahrens der Kalziumion-Bestimmung verböte. — Eisenhaltige Wässer sind vor Anstellung des Versuchs gehörig mit Luft durchzuschütteln, um vorhandenes Ferroion möglichst vollständig zu oxydieren.

Über die bereits erwähnte, nunmehr noch folgende Ermittlung des Gehaltes an Magnesiumion aus der Differenz zwischen Gesamthärte und Kalziumion brauche ich nichts hinzuzufügen.

Ich wende mich jetzt der maßanalytischen Bestimmung des Sulfations zu. Alle einschlägigen Verfahren, die in irgendeiner Weise auf die Eigenschaften des Baryumchromats zurückgreifen¹⁾, sind durch die Benzidinmethode überholt worden, und zwar in der ihr durch Raschig verliehenen Gestalt, bei welcher der durch Zusatz einer salzsauren Lösung von Benzidin zum Wasser erhaltene Niederschlag von Benzidinsulfat abfiltriert und direkt azidimetrisch titriert wird. Ich kann denjenigen Fachgenossen, die etwa noch nicht zur Benutzung dieser Arbeitsweise übergegangen sind, nicht dringend genug raten, einmal 10 oder 20 ccm 0,1-Normal-Schwefelsäure auf 1 Liter zu verdünnen und nach der sogleich zu erwähnenden Vorschrift zu analysieren; sie werden durch das Ergebnis sofort zu Freunden der Methode werden.

Über die Bestimmung des Sulfations im Trinkwasser liegen von F. Raschig²⁾ besondere Angaben vor, auf die ich verweise und denen ich nur wenige Bemerkungen hinzufüge. Die „konzentrierte“ Benzidinlösung, die er in der betreffenden Abhandlung als Fällungsmittel vorschreibt, ist die 40 g in 1 Liter enthaltende, deren Bereitung er in einer vorhergehenden Abhandlung³⁾ beschrieb, und auch wegen der Art der Filtration, des Auswaschens und der Titrierung des entstehenden Niederschlages sind die anderenorts gegebenen Ausführungen Raschig's⁴⁾ nachzulesen und sorgfältig zu beachten. Insbesondere davon, daß der Niederschlag beim Filtrieren mit der Saugpumpe nicht zu fest zusammengesaugt wird, ist die Richtigkeit des Ergebnisses wesentlich abhängig.

Von Wässern, deren Gehalt an Sulfation (SO_4'') 150 mg in 1 Liter nicht überschreitet, kann man direkt 1 Liter in Arbeit nehmen, von höherhaltigen Wässern entsprechend weniger. Gibt ein Wasser, bei einer mit einigen Kubikzentimetern angestellten Vorprobe, mit Baryumchloridlösung nach dem Ansäuern nicht alsbald eine deutliche Trübung, so gehe man für die quantitative Bestimmung von 2 Litern aus. Diese enge man, nach Zusatz von etwas Salzsäure, auf etwa 200 ccm ein, lasse er-

¹⁾ L. W. Andrews, American chemical journal **11**, 567 (1889); **32**, 476 (1904). — C. Hartleb, Pharmazeut. Zeitg. **46**, 501 (1901); Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel **5**, 131 (1902.) — L. W. Winkler, Zeitschr. f. analyt. Chemie **40**, 465 (1901). — G. Bruhns, Zeitschr. f. analyt. Chemie **45**, 573 (1906). — A. Komarowsky, Chemiker-Zeitg. **31**, 498 (1907). — M. Holliger, Zeitschr. f. analyt. Chemie **49**, 84 (1910).

²⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie **19**, 334 (1906); Zeitschr. f. analyt. Chemie **45**, 781 (1906).

³⁾ F. Raschig, Zeitschr. f. angew. Chemie **16**, 819 (1903); Zeitschr. f. analyt. Chemie **43**, 113 (1904).

⁴⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie **16**, 819 (1903); **19**, 332 (1906). — Zeitschr. f. analyt. Chemie **43**, 114 (1904); **45**, 778 (1906).

kalten und fälle dann mittels Benzidinlösung. Eisenhaltige Wässer sind mit Luft durchzuschütteln und zu filtrieren; dies erscheint mir bequemer als der von Raschig empfohlene Zusatz von Hydroxylaminhydrochlorid.

Endlich ist die, gleichfalls schon von Raschig angegebene, Korrektur für die Löslichkeit des Benzidinsulfats nicht zu übersehen. Sie beträgt für je 1 Liter zur Fällung gelangte Flüssigkeit 0,038 mg-Äq., bzw. 1,8 mg Sulfation.

Für die Bestimmung des **Chlorions** kommt in erster Linie die altbewährte volumetrische Methode von Mohr in Betracht. Ich bediene mich zur Ausführung des Versuches bei Wässern, deren Gehalt an Chlorion 100 mg in 1 Liter nicht übersteigt, 200 ccm, bei reicheren Wässern entsprechend weniger, die ich dann auf 200 ccm verdünne. Als Indikator werden 5 bis 8 Tropfen 20proz. Kaliumchromatlösung zugesetzt; zur Titrierung dient 0,02-Normal-Silbernitratlösung. Von dem Verbrauch an letzterer sind dann stets 0,5 ccm als Korrekturwert abzuziehen¹⁾.

Dies entspricht den Ermittlungen von A. Hazen²⁾, denen zufolge die Korrekturgröße lediglich abhängig ist von dem Volum der zur Titrierung gebrauchten Flüssigkeit. Ich kann diesem Ergebnis durchaus beitreten und vermag die Angaben von L. W. Winkler³⁾ nicht zu bestätigen, der nicht nur viel erheblichere Korrekturwerte, sondern außerdem auch eine Abhängigkeit derselben von dem Gehalte an Chlorion gefunden hatte. Im übrigen läßt sich die Schärfe des Farbenumschlages beim Titrieren merklich steigern, wenn man das Wasser genau neutralisiert, und das kann mühelos geschehen, da man seine Alkalität gelegentlich der Härtebestimmung nach Wartha-Pfeifer⁴⁾ ohnedies ermittelt hat. Man braucht also zu den hier benutzten 200 ccm Wasser nur $\frac{1}{5}$ der Menge der dort für 250 ccm verbrauchten Titriersäure in Gestalt von 0,1-Normal-Schwefelsäure zuzusetzen⁴⁾. — Daß hoher Gehalt an organischen Stoffen das Ergebnis der Titrierung nach Mohr ungünstig beeinflusst, ist bekannt.

Im allgemeinen wird man bei Wässern, deren Gehalt an Chlorion die Grenze von 400 mg in 1 Liter nicht übersteigt, bei passend gewählten Wassermengen (50 bis 200 ccm) nach der angegebenen Arbeitsweise brauchbare Resultate erhalten. Wird jedoch die angegebene Grenze wesentlich überschritten, dann scheint es mir vorteilhafter, sich der Methode von J. Volhard zu bedienen. Ich messe in solchem Falle 100 ccm Wasser⁵⁾ in einen Meßkolben von 250 ccm Inhalt ein, füge 50 ccm 0,1-Normal-Silbernitratlösung hinzu, säuere mit nitritfreier Salpetersäure an, fülle zur Marke auf, schüttele gut um und filtriere. 200 ccm des klaren Filtrates werden, unter Benutzung von Ammoniumferrisulfatlösung als Indikator, mit 0,1-Normal-Ammoniumrhodanidlösung zurücktitriert. Werden hierbei a ccm verbraucht, so beträgt der Gehalt des Wassers (50—1,25a) mg-Äq. Chlorion in 1 Liter. — Man kann natürlich auch kleinere Mengen Chlorion unter Anwendung von mehr Wasser und entsprechend schwächer konzentrierten Titerflüssigkeiten nach dem gleichen Prinzip einwandfrei ermitteln.

Nitration wird man im Wasser qualitativ am besten durch die Diphenylaminprobe nachweisen, und zwar in der Gestalt der Schichtprobe. Man löst in einem Reagenzglas einige Körnchen Diphenylamin in konzentrierter Schwefelsäure, fügt vorsichtig etwa $\frac{1}{10}$ des Volums an destilliertem Wasser hinzu⁶⁾ und schichtet das zu prüfende Wasser, dem man vorher einige Tropfen Natriumchloridlösung zugeben

¹⁾ Vergl. dagegen die während des Druckes erschienene Arbeit von J. Tillmans und O. Heublein, Chemikerzeitung 37, 901 (1913).

²⁾ American chemical Journal 11, 409 (1889); Zeitschr. f. analyt. Chemie 39, 730 (1900).

³⁾ Zeitschr. f. analyt. Chemie 40, 596 (1901).

⁴⁾ In entsprechender Weise ist Wasser, welches gegen Methylorange sauer reagiert, mit chloridfreier 0,1-Normal-Natronlauge abzustumpfen.

⁵⁾ Nur wenn der Chloriongehalt 1500 mg in 1 Liter übersteigt, ist entsprechend weniger Wasser zu benutzen.

⁶⁾ G. Lunge u. A. Lwoff, Zeitschr. f. angew. Chemie 7, 345 (1894).

hat¹⁾, darüber. Das Auftreten eines blauen Ringes zeigt die Anwesenheit von Nitration an, seine Intensität gibt ein grobes Maß für die Menge desselben. Die quantitative Bestimmung erfolgt am genauesten nach den bekannten Verfahren von K. Ulsch²⁾ oder von A. Devarda³⁾; für die Zwecke der Trinkwasseruntersuchung sind aber die jetzt zur Verfügung stehenden, gut durchgearbeiteten kolorimetrischen Methoden vollkommen ausreichend und deshalb unbedingt zu empfehlen. Bei Mengen von mehr als 3 mg Nitration (NO_3') in 1 Liter wird man sich der Arbeitsweise von H. Noll⁴⁾ bedienen, die auf der — auf die anfängliche Rosafärbung folgenden — Gelbfärbung mit Bruzinschwefelsäure beruht, deren Beschreibung ich nichts wesentliches hinzuzufügen habe, und auf die ich daher verweise. Nur möchte ich empfehlen, statt der von Noll angegebenen Vergleichslösung eine solche von 0,1631 g reinem trockenem Kaliumnitrat in 1 Liter zu benutzen; 1 ccm einer solchen entspricht 0,1 mg Nitration, paßt sich also der Darstellungsform der Analyseergebnisse besser an, für die ich später eintrete, während Nolls Vergleichslösung 0,1 mg Stickstoffpentoxyd (N_2O_5) in 1 ccm enthält. — Für nitrationarme Wässer (unter 3 mg in 1 Liter) kommt an Stelle des Verfahrens von Noll dasjenige von J. Tillmans und W. Sutthoff⁵⁾ in Betracht. Es stützt sich auf die Diphenylaminreaktion, deren Empfindlichkeit und Beständigkeit einerseits durch Zusatz von Chlorion zum Wasser, andererseits durch eine bestimmte Zusammensetzung des Diphenylaminreagens erhöht ist. Auch hier möchte ich — unter sonstiger Aufrechterhaltung der vorgeschriebenen Arbeitsweise — den Ersatz der von den Verfassern empfohlenen Konzentration der Vergleichslösung durch die soeben angegebene befürworten. Hinzuzufügen wäre noch, daß sich nach H. Große-Bohle⁶⁾ selbst sehr kleine Mengen von Nitration (bis zu 0,01 mg in 1 Liter) auch nach Noll ermitteln lassen, wenn man das zu untersuchende Wasser zuvor entsprechend konzentriert.

Ferner ist zu bemerken, daß sowohl das Verfahren von Noll⁷⁾, als auch dasjenige von Tillmans und Sutthoff die Summe von Nitrat- und Nitrition finden läßt, ein Umstand, der bekanntlich in gleicher Weise auch für die Methoden von Ulsch, Devarda und Schulze-Tiemann zutrifft. Mit Rücksicht hierauf sei darauf hingewiesen, daß nach K. B. Lehmann⁸⁾ Nitrition durch Zusatz von Schwefelsäure und Harnstoff zu dem Wasser und Stehenlassen bei Zimmertemperatur zerstört werden kann, ohne daß Nitration hierbei in Mitleidenschaft gezogen wird. Tillmans und Sutthoff bestätigten das und benutzen diese Reaktion zur Trennung von Nitrat- und Nitrition sowohl nach ihrem eigenen, als auch nach Nolls und anderen Verfahren.

Zum qualitativen Nachweis des **Nitritions** im Wasser werden Kaliumjodidstärke-lösung⁹⁾, ferner die beiden von P. Griebß¹⁰⁾ empfohlenen Reagentien: m-Phenylendiamin sowie α -Naphthylamin-Sulfanilsäure benutzt. Ich möchte dem zuletzt genannten den Vorzug geben, schon weil es nicht — wie das Jodidreagens — mit Ferriion störende

1) J. Tillmans, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 20, 684 (1910). — Vergl. auch R. Cimmino, Zeitschr. f. analyt. Chemie 35, 429 (1899).

2) G. Walter u. A. Gärtner, Tiemann-Gärtners Handbuch d. Untersuchung u. Beurteilung der Wässer. 4. Aufl. S. 164 (1895).

3) R. Wöy, Zeitschr. f. öffentl. Chemie 8, 301 (1902); Zeitschr. f. analyt. Chemie 47, 324 (1908).

4) Zeitschr. f. angew. Chemie 14, 1317 (1901); Zeitschr. f. analyt. Chemie 47, 326 (1906).

5) Zeitschr. f. analyt. Chemie 50, 473 (1911).

6) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 6, 973 (1903).

7) L. W. Winkler, Zeitschr. f. angew. Chemie 15, 170 (1902). — G. Lunge, Zeitschr. f. angew. Chemie 15, 241 (1902).

8) Die Methoden der praktischen Hygiene. 2. Aufl. S. 208 (1901).

9) C. F. Schoenbein, Zeitschr. f. analyt. Chemie 1, 13 (1862). — H. Trommsdorff, Zeitschr. f. analyt. Chemie 8, 358 (1869).

10) Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft 11, 624 (1878); 12, 427 (1879).

Reaktionen gibt¹⁾. Die Bereitung der zur Prüfung gebrauchten Lösung von α -Naphthylamin-Sulfanilsäure erfolgt genau nach der Vorschrift von G. Lunge und A. L w o f f²⁾. Grundsätzlich können die in dieser, sowie in einer späteren Arbeit von G. Lunge³⁾ gegebenen Anweisungen auch für die quantitative kolorimetrische Bestimmung benutzt werden; im einzelnen erschien aber auch hier eine Abänderung der Konzentration der Vergleichsflüssigkeit wünschenswert, da wir ja das Ergebnis auf Nitrition berechnen wollen, Lunge und L w o f f es hingegen in mg Stickstoff ausdrücken. Mit dieser Konzentrationsänderung mußten einige andere Abänderungen sinngemäß Hand in Hand gehen, und so gelangt man zu folgender Vorschrift:

0,5000 g chemisch reines Natriumnitrit werden in destilliertem Wasser zu 1 Liter gelöst; 10 ccm dieser Lösung werden vorsichtig mit 90 ccm reiner Schwefelsäure und — zum Ausgleich der eintretenden Kontraktion — mit weiteren 3,5 ccm destilliertem Wasser gemischt. Je 1,5 ccm der so resultierenden Flüssigkeit enthalten 0,05 mg Nitrition (NO_2'); die Lösung ist haltbar. — Behufs Ausführung einer Bestimmung bringt man in einen Meßkolben von 100 ccm Inhalt zunächst etwa 70 ccm destilliertes Wasser, genau 2,5 ccm der Flüssigkeit, deren Bereitung ich eben beschrieb, ferner 12,5 g reines Natriumazetat und füllt schließlich zur Marke auf. 60 ccm dieser Mischung, welche 0,05 mg Nitrition enthalten, werden in einen Kolorimeterzylinder gebracht, 60 ccm des zu untersuchenden Wassers in den andern; zu beiden fügt man dann — möglichst gleichzeitig — je 1 ccm des Lunge-L w o f f'schen Reagens hinzu. Man mischt gut und führt nach beliebig langer Wartezeit — unter Umständen schon nach 10 bis 15 Minuten — die Farbenvergleiche aus. Bis dahin sind die Kolorimeterzylinder sorgfältig verstopft zu halten, um die Einwirkung eines etwaigen Stickstofftrioxydgehaltes der Luft auf das Versuchsergebnis auszuschließen.

Das kolorimetrische Verfahren scheint mir bei den geringen Mengen Nitrition, die in der Regel im Wasser vorkommen können, besser zur Erlangung zuverlässiger Resultate geeignet, als die Differenzmethoden, auf die ich am Schlusse des Abschnittes über Nitration hindeutete.

Auch für den Nachweis und die Bestimmung des **Ammoniumions** ist die übliche, von E. Frankland und H. E. Armstrong⁴⁾ herrührende kolorimetrische Methode die für unsere Zwecke allein empfehlenswerte. Aber wiederum muß auch hier, wegen der geänderten Darstellungsweise der Analyseergebnisse, die das Resultat nicht mehr als NH_3 , sondern als NH_4' ausdrücken will, im Interesse der bequemen Berechnung die Konzentration der Vergleichslösung etwas anders gewählt werden, als seither üblich. Man halte demnach in Zukunft eine Lösung von 2,9656 g reinem trockenem Ammoniumchlorid in 1 Liter vorrätig; 1 ccm derselben entspricht 1 mg Ammoniumion. Von dieser Lösung verdünnt man 5 ccm auf 100 ccm und setzt von dieser Verdünnung 1 ccm ($= 0,05 \text{ mg NH}_4'$) zu 100 ccm ammoniakfreiem Wasser zu, die sich in einem H e h n e r-Zylinder befinden. In den anderen H e h n e r-Zylinder bringt man 100 ccm des in bekannter Weise mit Natronlauge und Natriumkarbonatlösung vorgereinigten Wassers, setzt zu dem Inhalt eines jeden der beiden Zylinder 1 ccm N e b l e r's Reagens, rührt um und führt nach 5 Minuten die Farbenvergleiche durch.

Bekanntlich ist darauf zu achten, daß der Inhalt beider Zylinder gleiche Temperatur hat. Auch ist ein nachträglicher Zusatz von weiterer Ammoniumchloridlösung zu der bereits mit N e b l e r's Reagens versetzten Flüssigkeit des ersten

¹⁾ G. E. E I s d o n, Chemical News 105, 423 (1912).

²⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 7, 348 (1894).

³⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 19, 283 (1906).

⁴⁾ Journal of the chemical society 21, 77 (1868); Chemical News 17, 247 (1868); Zeitschr. f. analyt. Chemie 7, 479 (1868). — H. T r o m m s d o r f f, Zeitschr. f. analyt. Chemie 8, 356 (1869).

Zylinders unzulässig. Da die Färbung schließlich auch von der Hydroxylyonkonzentration abhängt¹⁾, rate ich dazu, das zur Aufnahme in den Vergleichszylinder bestimmte Wasser in gleicher Weise mit Lauge und Natriumkarbonat vorzubehandeln, wie das zur Untersuchung bestimmte.

Es bedarf kaum der nochmaligen Hervorhebung, daß der Nachweis und die quantitative Ermittlung von Nitration, Nitrition und Ammoniumion möglichst unmittelbar nach Entnahme, oder doch wenigstens nach Einlauf der Proben ins Werk zu setzen sind. Die genannten Bestandteile können unter Umständen sehr schnell aus dem Wasser verschwinden oder sich verändern, insbesondere kommt auch die Bildung von Nitrition infolge biologischer Vorgänge hierbei in Betracht.

Die Ermittlung des Gehaltes an den zuletzt genannten drei Stoffen, sowie diejenige des Permanganatverbrauches reicht in der Regel aus, um sich ein Bild über den Grad einer organischen Verschmutzung von Trinkwasser zu machen. Sollte in besonderen Fällen aber die Bestimmung des **Albuminoid-Ammoniak**s und des **organischen Kohlenstoffes** erforderlich werden, so kommen dafür dieselben Methoden in Betracht, die wir bei der Erörterung der Abwasseruntersuchung noch besprechen werden.

Wir haben in dem bisher geschilderten Gang der Arbeit alle in wesentlicher Menge im Trinkwasser vorkommenden Anionen und Kationen berücksichtigt mit Ausnahme der **Alkaliionen**. Dem Verfahren zu ihrer Ermittlung müssen wir uns nunmehr zuwenden. Seit langem habe ich es als das zweckmäßigste angesehen, ihnen gegenüber auf eine wirkliche analytische Bestimmung zu verzichten, und es ausreichend befunden, ihre Gesamtmenge aus den übrigen Untersuchungsergebnissen zu berechnen. Bildet man die Milligrammäquivalent-Summe aller einzelnen gefundenen Anionen (mit Ausschluß der freien Säuren) und zieht von ihr die Milligrammäquivalent-Summe der analytisch ermittelten Kationen ab, so gibt die gefundene Differenz den Gehalt des Wassers an Alkaliionen in Milligramm-Äquivalent an.

Eine Trennung derselben in **Natrium- und Kaliumion** ist in der Regel entbehrlich, weil in den meisten Wässern das letztere nur in sehr geringer Menge sich findet, deren Kenntnis dann auch für die Beurteilung des Wassers belanglos ist. In der Mehrzahl der Fälle wird man sich demnach begnügen, die in der angegebenen Weise ermittelte Menge der Gesamtalkalitionen ausschließlich auf Natriumion umzurechnen. Wir werden indessen später noch davon hören, daß es Wasser gibt — es sind die an Nitration reichen — bei denen die gesonderte Ermittlung des Kaliumiongehaltes praktische Bedeutung gewinnen kann und demnach auch vom Analytiker gefordert wird.

Es scheint, daß wir auch hierfür in absehbarer Zeit über eine brauchbare maßanalytische Methode werden verfügen können, die noch sehr kleine Mengen mit ausreichender Genauigkeit zu finden gestattet. Ich meine das neuerdings von E. A. Mitscherlich, K. Celichowski und H. Fischer²⁾ durchgearbeitete Verfahren, bei dem das Kaliumion aus seiner Lösung durch Zusatz von Kobaltochlorid- und Natriumnitritlösung als schwer lösliches Kaliumnatriumkobaltinitrit ausgefällt und die Menge des Niederschlages maßanalytisch durch Titrieren des darin enthaltenen Nitritrestes mittels 0,02-Normal-Kaliumpermanganatlösung festgestellt wird. Sollten anzustellende Nachprüfungen die Güte dieser Methode bestätigen und insbesondere die Frage nach dem Molverhältnis zwischen verbrauchtem Permanganat und zu titrierendem Kaliumdoppelsalz, über welches die Erhebungen der genannten Verfasser einerseits und W. A. Drushels³⁾ andererseits noch wesentlich auseinandergehen, endgültig ent-

1) J. Nebler, Zeitschr. f. analyt. Chemie 7, 415 (1868).

2) Die landwirtschaftl. Versuchsstationen 76, 139 (1912); Zeitschr. f. analyt. Chemie 51, 698 (1912).

3) Zeitschr. f. anorgan. Chemie 56, 223 (1907); Zeitschr. f. analyt. Chemie 48, 53 (1909).

scheiden¹⁾, so muß sie für die Lösung der uns beschäftigenden Aufgabe den Vorzug verdienen. Man würde in diesem Falle das Filtrat von der Kieselsäurebestimmung, von der ich sogleich spreche, als Ausgangsmaterial für die Kaliumionbestimmung benutzen können.

Solange aber die umschriebene Vorfrage noch unentschieden ist, muß im Bedarfsfalle das Kaliumion gewichtsanalytisch ermittelt werden. Dann wähle man aber keine andere als H. Neubauers²⁾ Abart der Chloroplatinat-Methode, weil man dann wenigstens die Ausfällung des Sulfations erspart. Man wird — um nicht zu geringe Mengen Platin zur Wägung zu bringen — wenigstens 1 bis 2 Liter Wasser unter Zusatz von Salzsäure abdampfen, das Siliziumdioxid in bekannter Weise unlöslich abscheiden und abfiltrieren, dann das Filtrat mit Schwefelsäure eindampfen und den Rückstand mit Ammoniumkarbonat abrauchen und glühen müssen. Was dann zurückbleibt, kann man mit Wasser aufnehmen und nunmehr nach Neubauers Vorschrift weiter untersuchen.

Hat man in der einen oder anderen Weise den Gehalt an Kaliumion quantitativ festgestellt, so ergibt sich aus der Differenz zwischen diesem und der Gesamtmenge der Alkaliionen der Natriumiongehalt.

Die Summe der analytisch ermittelten Einzelbestandteile gibt ein viel richtigeres Bild von dem Gesamtgehalt des Wassers an gelösten Stoffen, als die direkte Bestimmung des **Eindampfungsrückstandes**. Dennoch unterlasse ich die Ausführung der letzteren bei meinen Wasseranalysen niemals: einmal deshalb, weil sie bei der Durchführung einiger anderer notwendiger Arbeiten sich von selbst mit ergibt, dann aber auch, weil der gewonnene Wert eine ungefähre Kontrolle der bisher erhaltenen analytischen Resultate gestattet. Deren Summe muß ihm etwa gleichen und darf ihn keinesfalls übertreffen. Unnötig ist es aber, sehr große Wassermengen für die Bestimmung anzuwenden; die damit etwa zu erzielende höhere Genauigkeit ist durchaus nicht erforderlich, und so begnüge ich mich damit, 250 ccm in einer gewogenen Platinschale auf dem Wasserbade einzudampfen.

Über die Temperatur, bei der dieser Rückstand getrocknet werden soll, gehen die Meinungen sehr weit auseinander; die Vorschriften schwanken zwischen 100° und 180°. Ich selbst bin bei letzterer stehen geblieben und muß hinzufügen, daß auch bei dieser hohen Wärme unter Umständen die vollständige Entfernung des Kristallwassers aus dem Rückstande nicht gelingt. Enthält nämlich ein Wasser relativ wenig Chlorion, dagegen wesentliche Mengen Kalziumion und Sulfation, so kristallisiert beim Eindampfen Kalziumsulfat als Dihydrat $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aus, und dieses verliert in stehender Luftschicht — also im Trockenschrank — bei 180° nur etwa die Hälfte seines Kristallwassers. Dieser Fall ist mir in der Praxis gar nicht selten begegnet; der Eindampfungsrückstand ist in solchem Falle erheblich höher als die Summe der ermittelten Kationen und Anionen.

Den Angaben über den Betrag des Eindampfungsrückstandes ist im Analysenbericht stets hinzuzufügen, bei welcher Temperatur getrocknet wurde.

Nachdem der Eindampfungsrückstand gewogen ist, wird er gegläht und sein Verhalten hierbei ist geeignet, für die Beurteilung des Wassers Anhaltspunkte zu liefern. Man achte darauf, welche Farbe er hat, ob er sich beim Glühen bräunt oder schwärzt, ob hierbei brenzliche Gerüche wahrzunehmen sind, und man wird aus diesen Beobachtungen leicht zu Schlüssen über den Grad der organischen Verschmutzung des Wassers

¹⁾ Vergl. hierzu noch die während des Druckes erschienene Arbeit von E. A. Mitscherlich und H. Fischer, Die landwirtschaftl. Versuchsstationen 78, 75 (1912): Zeitschr. f. analyt. Chemie 52, 587 (1913).

²⁾ Zeitschr. f. analyt. Chemie 39, 481 (1900); 46, 311 (1907). — M. Kling u. O. Engels, Zeitschr. f. analyt. Chemie 45, 315 (1906).

gelangen. Man führe deshalb die betreffenden Wahrnehmungen ausdrücklich im Analysenbericht an.

Eine Wägung des Glührückstandes scheint mir bei Trinkwasseranalysen aus den oben (S. 477) angegebenen Gründen entbehrlich. Wer sie dennoch vorzunehmen wünscht, muß natürlich dafür Sorge tragen, die durch das Glühen kalzinierten Erdalkalikonarbonate zu regenerieren. Das darf aber keinesfalls durch das altübliche und auch jetzt zuweilen noch empfohlene Abbrauchen mit Ammoniumkarbonat geschehen, da hierbei — wie A. Rössing¹⁾ zeigte — nebenher noch wesentliche Eingriffe anderer Art in die Zusammensetzung des vorliegenden Stoffgemisches erfolgen. Zulässig ist vielmehr lediglich ein wiederholter Zusatz von mit Kohlendioxyd gesättigtem destilliertem Wasser, das dann über dem Glührückstand einzudampfen ist.

Hingegen versäume ich niemals, den Glührückstand zur Anstellung der von R. Fresenius²⁾ empfohlenen **Sulfatkontrolle** zu benutzen, d. h. die gesamten Mineralsalze in Sulfate überzuführen und nach erneutem Glühen zu wägen. Zu dem Zwecke löst man den Glührückstand vorsichtig in etwas Wasser und Salzsäure, setzt alsdann für jedes Dezigramm je 0,7 ccm verdünnte Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,11 zu und verdampft auf dem Wasserbade möglichst zur Trockne. Man raucht dann die überschüssige Schwefelsäure ab, glüht nach Hinzufügung eines Bröckchens festen Ammoniumkarbonats, um etwa gebildete Hydrosulfate in Sulfate zu verwandeln und wiegt. Die letzten Maßnahmen werden wiederholt, bis gleichbleibendes Gewicht erzielt ist. Der so erhaltene „Sulfatrückstand“ muß in seinem Gewicht der Summe der Sulfate von Alkali-, Erdalkali- und Manganionen, des (dem Ferroion entsprechenden) Ferrioxys und des Siliziumdioxydes entsprechen; trifft dies innerhalb weniger Milligramme zu, so ist das eine angenehme Bestätigung der Richtigkeit unserer analytischen Arbeit.

Dieser Sulfatrückstand dient nunmehr unter allen Umständen noch zur Bestimmung des Gehaltes an **Kieselsäure**. Man durchfeuchtet ihn mit Salzsäure, bringt nochmals zur Trockne, nimmt mit Salzsäure und Wasser auf und filtriert das unlöslich gewordene Siliziumdioxyd über ein kleines aschefreies Filter ab. Auf das Auswaschen ist ganz besondere Sorgfalt zu verwenden, denn der Sulfatrückstand kann unter Umständen Natriumkalziumdoppelsulfate enthalten³⁾, deren völlige Lösung in Wasser nur schwer erfolgt. Ich wasche daher zunächst nicht nur die Platinschale mehrmals mit salzsäurehaltigem heißen Wasser aus, sondern fülle — wenn aller Niederschlag auf dem Filter ist — dieses selbst noch einmal direkt mit Salzsäure vom spez. Gew. 1,12 und wasche dann mit kochendem Wasser säurefrei.

Mit Recht wird Wert darauf gelegt, die Abscheidung des Siliziumdioxydes nicht in Porzellanschalen, sondern in Platinschalen vorzunehmen. Deshalb geschieht es auch hier in derselben Schale, in der der Eindampfungsrückstand und der Sulfatrückstand gewonnen und gewogen wurden. Weiter aber ist es zweckmäßig, das Filter mit dem Siliziumdioxyd in dieser selben Schale einzuäschern und darin zur Wägung zu bringen. Man spart so das lästige und doch nur sehr unvollkommene Ausreiben der Schale mit einem Gummireiber. Auf eine selten beachtete, in den großen Handbüchern nicht erwähnte Fehlerquelle hierbei hat L. L. de Koninck⁴⁾ hingewiesen. Schon beim Eindampfen des Rückstandes mit Schwefelsäure behufs Herstellung des Sulfatrückstandes kann sich nämlich unter dem Einfluß der hinzugefügten freien Wasserstoffionen aus vorhandenem Chlorion und Nitration elementares Chlor gebildet haben und dadurch die Platinschale angegriffen worden sein. Damit würde sich aber ihre Tara geändert haben,

¹⁾ Zeitschr. f. analyt. Chemie 36, 359 (1897).

²⁾ Anleitung zur quantitat. chem. Analyse. 6. Aufl. 2, 206 u. 237 (1887).

³⁾ J. Fritzsche, Journal f. prakt. Chemie 72, 291 (1857).

⁴⁾ Bulletin de l'assoc. belge des chimistes 17, 117 (1903); Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussmittel 6, 1052 (1903).

und das ist natürlich zu berücksichtigen. Am einfachsten geschieht es so, daß man das gewogene Siliziumdioxid in gewohnter Weise mit Flußsäure und Schwefelsäure abraucht und das Gewicht der Schale samt Fluorierungsrückstand feststellt und von dem Gewicht der Schale + Siliziumdioxidniederschlag abzieht.

Die ermittelte Siliziumdioxidmenge ist auf meta-Kieselsäure (H_2SiO_3) umzurechnen und als solche im Analysenbericht aufzuführen.

Das Filtrat vom Siliziumdioxid könnte gegebenenfalls für die vorhin erwähnte (S. 489) maßanalytische Kaliumionbestimmung verwendet werden; seine Menge wäre dazu völlig ausreichend. Man hätte es nur zur Trockne einzudampfen und zu glühen; dann wäre es für die erforderlichen analytischen Operationen bereit. Durch das Glühen wird etwa infolge der eben erwähnten Erscheinung entstandenes Kaliumchloroplatinat zerlegt.

An die Ermittlung der bisher besprochenen Hauptbestandteile hat sich nunmehr noch der Nachweis und die Bestimmung einiger, minder regelmäßig und dann auch meist nur in kleineren Mengen vorkommender, Wasserbestandteile anzuschließen: des Ferro-, Mangano-, Blei- und Zinkions.

Zur Prüfung auf **Ferro- und Manganoion**, die gegebenenfalls gleich mit einer kolorimetrischen Bestimmung des ersteren verbunden ist, benutze man stets eine ganze, noch nicht angebrochene 2-Literflasche, zutreffendenfalls eine derjenigen, die bei der Entnahme filtriertes Wasser (vergl. S. 475) enthält. In kürzer oder länger aufbewahrten Wasserproben ist ja ein Teil des ursprünglich gelösten Ferroions als flockiges Ferrihydroxyd ausgeschieden, und ich halte es für unzulässig — wie es von mancher Seite empfohlen wird — diese Flocken durch Schütteln zu verteilen und danach mit der Pipette die nötige Wassermenge zu entnehmen. Ich füge vielmehr zu der betreffenden gefüllten 2-Literflasche 20 ccm verdünnte Salpetersäure vom spez. Gew. 1,20 hinzu¹⁾, schüttele gut um, und lasse mehrere Stunden stehen, um allen Flocken Gelegenheit zur Lösung zu geben. Dann wird wieder umgeschüttelt. Das so vorbereitete Material dient zur Ferroionbestimmung, die nunmehr im wesentlichen nach den Angaben von G. Lunge²⁾ und von A. Seyda³⁾ erfolgen kann.

Erforderlich ist eine Vergleichs-Eisenlösung, die in 1 ccm 0,01 mg Ferroion enthält. Diese Lösung ist nicht unzersetzt haltbar und muß daher für jede Versuchsreihe frisch aus einer konzentrierteren bereitet werden. Diese letztere, welche haltbar ist, enthält in 1 Liter 8,6356 g Ammoniak-eisenalaun und 50 ccm verdünnte Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,11. Für jede Versuchsreihe wird 1 ccm dieser Lösung auf 100 ccm mit destilliertem Wasser verdünnt.

Von dem Inhalt der mit Salpetersäure versetzten Flasche Wasser gießt man etwa 100 ccm in einen trockenen Kochkolben und erhitzt — am besten unter Aufsetzen eines Steigrohres — schnell auf gut ziehendem Brenner bis zum eben beginnenden Kochen und kühlt dann sofort durch Einstellen in kaltes Wasser ab. Diese Maßnahme ist so zu leiten, daß jede merkliche Volumveränderung durch Verdampfung vermieden wird; sie hat nur den Zweck, alles Ferroion mit Sicherheit in Ferroion überzuführen. 25 ccm des so vorbereiteten, wieder erkalteten Wassers werden in einen Zylinder aus weißem Glas von 250 mm Höhe und 25 mm lichtigem Durchmesser abpipettiert, der durch einen sehr gut passenden Glasstopfen verschlossen werden kann. Man fügt 5 ccm 10proz. Kaliumrhodanidlösung und 10 ccm Äther hinzu und schüttelt gut durch. Wird der Äther hierbei rot gefärbt, so enthält das Wasser Eisen. Man bringt dann in einen zweiten

¹⁾ Die hierdurch bedingte Volumvermehrung (um 1 Proz.) ist gegenstandslos.

²⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 9, 3 (1896).

³⁾ Chemikerzeitung 22, 1086 (1898); Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 2, 306 (1899). — Vergl. auch H. Klut, Mitteil. aus d. Kgl. Prüfungsanstalt f. Wasserversorgung u. Abwässerbeseitigung Heft 12, S. 174 (1909). — O. Mayer, Chemikerzeitung 36, 552 (1912).

Zylinder von gleichen Abmessungen 25 ccm destilliertes Wasser, 0,25 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,20, 5 ccm der Rhodanidlösung und 10 ccm Äther und schüttelt gleichfalls durch. Der Äther muß hierbei farblos bleiben. Nun fügt man aus einer engen, fein geteilten Bürette 0,1 ccm der Ferrisalzlösung hinzu, schüttelt um und vergleicht die Rotfärbung des Äthers mit der bei dem zu untersuchenden Wasser erhaltenen. Man fährt so lange mit dem Zusatz von je 0,1 ccm Ferrisalzlösung fort, bis übereinstimmende Färbung der Ätherschichten erzielt ist. Mehr als 2 ccm sollen hierbei nicht verbraucht werden; anderenfalls ist der Versuch mit weniger Wasser zu wiederholen. Beträgt der Verbrauch a ccm, so ist — bei Anwendung von 25 ccm Wasser — der Gehalt eines Liters 0,4 a mg Ferroion.

Einen Teil des Inhaltes der mit Salpetersäure versetzten Flasche kann man zur qualitativen Prüfung auf Manganion nach dem Verfahren von H. Marshall¹⁾ verwenden, welches darauf beruht, daß das Manganion durch Persulfation bei Gegenwart von Silberion, welches hierbei wohl interimistisch in Silberperoxyd übergeht²⁾, zu Fermanganation oxydiert wird, das an seiner roten Farbe erkannt werden kann. Man nimmt 50 ccm des salpetersäurehaltigen Wassers, setzt vorsichtig soviel 5proz. Silbernitratlösung zu, bis alles Chlorion gefällt und ein geringer Überschuß von Silberion sicher vorhanden ist, und erhitzt — ohne von dem Silberchlorid abzufiltrieren — nach weiterer Zugabe von 5 ccm 6proz. Ammoniumpersulfatlösung eine Viertelstunde lang zum gelinden Kochen. Auftretende Rotfärbung zeigt die Gegenwart von Manganion an; bei höherer Konzentration kann sich ein Teil desselben auch als braunes Manganperhydroxyd unlöslich abscheiden. Nicht zu verwechseln hiermit ist eine zuweilen im Anfang sich zeigende und während des Kochens wieder verschwindende Braunfärbung der Flüssigkeit. Sie tritt dann auf, wenn versehentlich zuviel Salpetersäure oder zuviel Silbernitrat zugesetzt wurde, und ist darauf zurückzuführen, daß Silberperoxyd in Salpetersäure mit brauner Farbe löslich ist³⁾.

Für die quantitative Bestimmung des Manganions im Wasser sind zahlreiche Verfahren vorgeschlagen worden⁴⁾; ich ziehe — in Übereinstimmung mit H. Lührig und W. Becker⁵⁾ — dasjenige vor, das sich auf die maßanalytische Methode von G. v. Knorre⁶⁾ stützt. Diese beruht auf der Ausfällung des Manganions aus seiner Lösung als Perhydroxyd durch Kochen mit Ammoniumpersulfat, Umsetzen des Niederschlages mit titrierter Wasserstoffperoxydlösung und Zurücktitrieren des Überschusses an letzterer mittels Kaliumpermanganat. Für die besonderen Zwecke der Wasseranalyse ist dieses Verfahren von A. Beythien, H. Hempel und L. Kraft⁷⁾ bearbeitet worden; ich folge im wesentlichen ihrer Vorschrift und habe dieselbe nur insofern erweitert, als ich mit der Manganbestimmung zuweilen noch eine maßanalytische Eisenbestimmung verknüpfe. Diese wird bei Gegenwart größerer Mengen von Ferroion — wie sie sich ja unter Umständen gerade neben Manganion finden — der vorhin beschriebenen kolorimetrischen Methode vorzuziehen sein.

Zur Bestimmung verwende ich den ganzen Inhalt einer 5-Literflasche⁸⁾ einschließlich der darin enthaltenen Ausscheidungen; zutreffendenfalls ist filtriertes Wasser (S. 475)

¹⁾ Chemical News 83, 76 (1901); Zeitschr. f. analyt. Chemie 43, 418 (1904).

²⁾ O. Kühling, Zeitschr. f. angew. Chemie 16, 1145 (1903).

³⁾ C. F. Schoenbein, Journal f. prakt. Chemie 74, 322 (1858).

⁴⁾ Zeitschr. f. analyt. Chemie 45, 457 (1904); 46, 69 (1905); 47 327 (1906); 48, 128 (1907); 50, 726 (1911). — H. Klut, Mitteilungen aus d. Kgl. Prüfungsanstalt f. Wasserversorgung u. Abwässerbeseitigung Heft 12, S. 183 (1909).

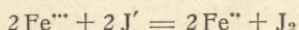
⁵⁾ Pharmazeut. Zentralhalle 48, 137 (1907).

⁶⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 14, 1149 (1901); Zeitschr. f. analyt. Chemie 43, 643 (1902).

⁷⁾ Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 7, 215 (1904); Zeitschr. f. analyt. Chemie 45, 457 (1906).

⁸⁾ Bei höherem Manganiongehalt genügt eine 2-Literflasche.

zu benutzen. Die angewandte Wassermenge ermittelt man durch Wägung der vollen und der leeren Flasche. Das Wasser wird mit Salzsäure angesäuert und — unter Nachspülung der Flasche mit Salzsäure — in einer großen Porzellanschale über freier Flamme eingedampft. Ist die Einengung weit vorgeschritten, so fügt man etwas Salpetersäure hinzu — um sicher alles Ferroion in Ferriion überzuführen — und dampft weiter ein. Zuletzt bringt man alles in eine kleinere Porzellanschale, gibt in dieser soviel verdünnte Schwefelsäure zu, daß im Eindampfungsrückstand sicher alle Kationen an Sulfatrest gebunden sind, und verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne. Dann raucht man den Schwefelsäureüberschuß ab, glüht gelinde, durchfeuchtet den Glührückstand mit konzentrierter Salzsäure und dampft wiederum zur Trockne ein. Nun nimmt man mit drei Tropfen verdünnter Salzsäure und heißem Wasser auf und filtriert von unlöslich gewordenen Anteilen (Siliziumdioxid, Gips usw.) ab. Das Filtrat einschließlich der Waschwässer versetzt man mit in Wasser breiartig aufgeschlämmtem Zinkoxyd bis zur vollständigen Ausfällung des Ferriions und filtriert den Niederschlag ab, in dem alles Ferroion des Wassers als Ferrihydroxyd enthalten ist. Man löst ihn in Salzsäure, dampft die Lösung in einer Porzellanschale ein und unterzieht den Rückstand der jodometrischen Eisenbestimmung, die sich auf die Reaktion



stützt. Die besondere Ausführungsform derselben ergibt sich aus der Vorschrift von M. Ripper¹⁾, auf die ich wegen alles näheren verweise.

Das Filtrat von der Zinkoxydbreifällung dampft man nach Zusatz von 5 ccm Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,11 zur Trockne ein. Dann nimmt man den erhaltenen Rückstand mit Wasser auf und bringt die Lösung in einem Erlenmeyerkolben auf 150 ccm. Jetzt fügt man 10 ccm 6proz. Ammoniumpersulfatlösung hinzu, kocht 20 Minuten lang und verfährt im übrigen — unter Verwendung von 0,1-Normal-Wasserstoffperoxydlösung (1,7 g H₂O₂ in 1 Liter) und 0,1-Normal-Kaliumpermanganatlösung — genau nach der zitierten Vorschrift von Beythien, Hempel und Kraft.

Will man auf die Ferroionbestimmung verzichten, so behandelt man das Filtrat von der Siliziumdioxid- und Gipsabscheidung gleich so, wie es eben für das Filtrat von der Zinkoxydbrei-Fällung beschrieben wurde.

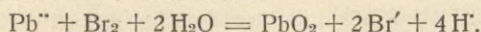
Nach meinen Erfahrungen zeigt sich beim Kochen mit Ammoniumpersulfat zuweilen neben der Manganperhydroxyd-Ausscheidung noch eine durch Permanganation bedingte Rotfärbung. Das ist ein Anzeichen dafür, daß die Reaktionsflüssigkeit zu sauer war. Man kann in diesem Falle wenig Wasserstoffperoxyd zugeben, wodurch alle Manganverbindungen in Manganion zurückverwandelt werden. Dann muß man durch längeres Kochen das überschüssige Wasserstoffperoxyd zerstören, hierauf mit Ammoniak neutralisieren und mit Schwefelsäure wieder ansäuern und kann alsdann durch erneuten Zusatz von Ammoniumpersulfatlösung die Manganfällung erneut vornehmen.

Der Nachweis und die Bestimmung des Bleiions ist in der Regel nur in solchen Wässern erforderlich, bei deren Fassung bleierne Leitungsrohre verwendet sind. Die qualitative Vorprüfung geschieht derart, daß man 50 ccm Wasser²⁾ in einem hohen, engen, farblosen Glaszylinder mit 2 ccm 30proz. Essigsäure und 10 ccm frisch bereitetem Schwefelwasserstoffwasser mischt. Zeigt sich beim Durchsehen durch den Zylinder von oben her gegen eine weiße Unterlage Braunfärbung, so steht das Wasser im Verdacht, Bleiion zu enthalten, und man muß zur quantitativen Bestimmung schreiten.

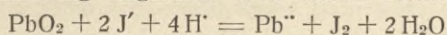
¹⁾ Chemikerzeitung 18, 133 (1894); Zeitschr. f. analyt. Chemie 35, 629 (1896).

²⁾ Eisenhaltiges Wasser ist zuvor mit Luft durchzuschütteln; man darf aber die ausgeschiedenen Ferrihydroxydflocken nicht durch Filtration entfernen, sondern muß das zur Prüfung dienende Wasser klar von der Ausscheidung abgießen oder abhebern.

Für diese erscheint mir der von manchen Seiten vorgeschlagene kolorimetrische Vergleich der bei der eben beschriebenen Prüfung erhaltenen Färbung mit der Färbung gleich behandelter Bleiazetatlösungen von bekanntem Gehalt nicht ausreichend, ich halte vielmehr die Benutzung der von B. Kühn¹⁾ ausgearbeiteten, ausgezeichneten maßanalytischen Methode für unerlässlich. Man verwendet 5 Liter Wasser, welches jedoch nicht filtriert sein darf, weil — wie C. Heyer²⁾ und andere nachwiesen — Filtrierpapier Bleiion nahezu vollständig dem Wasser durch Adsorption entziehen kann. Die betreffenden 5 Liter werden mit 100 g Ammoniumnitrat, sowie mit 500 ccm einer Lösung, die 8 g kristallisiertes Natriumsulfid und 25 ccm Eisessig enthält, und endlich mit 2 g Asbestbrei³⁾ versetzt und tüchtig geschüttelt. Das kolloidal gefällte Bleisulfid wird hierbei durch Adsorption vollständig auf dem Asbest fixiert. Man filtriert letzteren mittels der Saugpumpe ab, wäscht ihn mit Schwefelwasserstoffwasser aus, und behandelt ihn alsdann mit Wasserstoffperoxyd und Salpetersäure, wobei das Bleisulfid zu Bleisulfat oxydiert wird. Letzteres bringt man durch Ausziehen mit Natriumazetatlösung in Lösung; diese Lösung engt man ein und versetzt sie bei Wasserbadtemperatur mit Bromwasser. Dabei fällt alles Bleiion als Bleiperoxyd aus:



Das Bleiperoxyd wird über Asbest abfiltriert und alsdann mittels einer mit Essigsäure angesäuerten Kaliumjodidlösung umgesetzt. Das hierbei resultierende elementare Jod:



wird schließlich mittels 0,02-Normal-Natriumthiosulfatlösung seiner Menge nach maßanalytisch ermittelt. — Wegen aller Einzelheiten in der Ausführung des Verfahrens verweise ich auf die zitierten Literaturstellen.

Auch die Ermittlung von **Kupferion** und **Zinkion** ist auf solche Wasserproben zu beschränken, die mit entsprechendem Leitungsmaterial, also mit Messingarmaturen oder Zink-Leitungsrohren in Berührung waren. Namentlich über die Aufnahme von Zink aus letzteren finden sich mehrfach Angaben in der Literatur⁴⁾, die auch ich bestätigen konnte. Für die betreffenden Untersuchungen benutze ich gleichfalls 5 Liter Wasser, die ich zunächst mit Salzsäure schwach ansäure und auf etwa 250 ccm einenge. Dann wird in der Wärme Schwefelwasserstoff eingeleitet, ein etwa entstehender Niederschlag abfiltriert, mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen und alsdann mit dem Filter eingäschert. Die Filterasche wird mit heißer Salpetersäure behandelt und die entstehende Lösung mit Ammoniak versetzt; eintretende Blaufärbung deutet auf die Gegenwart von **Kupferion**, das dann entweder mittels der von K. B. Lehmann⁵⁾ ausgearbeiteten kolorimetrischen Verfahren oder jodometrisch nach E. de Haën⁶⁾ seiner Menge nach ermittelt werden kann.

Das Filtrat von dem Schwefelwasserstoffniederschlag wird durch Kochen vom Schwefelwasserstoff befreit, dann mit Ammoniak neutralisiert, mit Schwefelsäure eben angesäuert und — behufs Zurückdrängung der Dissoziation der Schwefelsäure — mit einigen Gramm Ammoniumsulfat versetzt. Leitet man nunmehr in der Kälte

¹⁾ Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte 23, 389 (1906); Zeitschr. f. analyt. Chemie 46, 62 (1907).

²⁾ Ursache und Beseitigung des Bleiangriffs durch Leitungswasser (1888).

³⁾ Th. Paul, Zeitschr. f. analyt. Chemie 31, 543 (1892).

⁴⁾ E. Hintz, Bericht über die zwölfte Versammlung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie in Lindau 1893. S. 39. — H. E. Davies, Journal of the society of chemical industry 18, 102 (1899); Zeitschr. f. angew. Chemie 12, 383 (1899). — F. Schwarz, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 14, 482 (1907). — A. Brüning, ebenda 14, 755 (1907). — R. F. Weinland, ebenda 19, 362 (1910).

⁵⁾ Archiv f. Hygiene 42, 1 (1894); Zeitschr. f. analyt. Chemie 36, 54 (1897).

⁶⁾ Annalen d. Chemie 91, 237 (1854). — P. Gerlinger, Zeitschr. f. angew. Chemie 19, 520 (1906).

Schwefelwasserstoff ein, so wird etwa vorhandenes Zinkion als Zinksulfid ausfallen, das dann in bekannter Weise in geeignete Wägungsformen übergeführt werden kann.

Am Schluß dieser Betrachtungen über die chemische Trinkwasseranalyse muß ich noch eines Verfahrens gedenken, das neuerdings in gewisser Beziehung Bedeutung gewinnt, das aber seiner Natur nach ein physikalisches ist: die Bestimmung der **spezifischen elektrischen Leitfähigkeit**, d. h. des reziproken, in Ohm gemessenen elektrischen Widerstandes einer Flüssigkeitsschicht von 1 cm Länge und 1 qcm Querschnitt. Zuerst scheint dieselbe von E. Reichert¹⁾ für die Trinkwasseranalyse herangezogen worden zu sein, und zwar in der Absicht, sie an Stelle der Ermittlung des Gesamtmineralstoffgehaltes des Wassers, oder doch wenigstens neben dieselbe zu setzen. In der Tat ist ja die Leitfähigkeit eine Funktion der im Wasser gelösten Salze, und sie hängt im einzelnen von der Art derselben, von ihrer Konzentration und von ihrem Dissoziationsgrade ab. Gerade aus dieser Vielheit der Bedingungen ergibt sich aber, daß eine feste unabänderliche Beziehung zwischen Leitfähigkeit und Salzgehalt nicht streng bestehen kann. Dennoch sind die Beziehungen enger, als man nach dieser letzten Betrachtung erwarten sollte; F. Kohlrausch und M. Holborn²⁾ zeigten auf Grund theoretischer Überlegungen, daß man durch Multiplikation der spezifischen Leitfähigkeit bei 18° C mit dem konstanten Faktor 750 000 meistens zu ziemlich richtigen Werten für den Eindampfungsrückstand des Wassers (ausgedrückt in mg pro Liter) gelangen müsse. Reichert hatte in der erwähnten Arbeit diesen Faktor bereits empirisch zu 680 000 ermittelt³⁾, und auch G. Rupp⁴⁾, sowie H. Poda⁵⁾ bestätigten in zahlreichen Messungen diese Angaben.

Dennoch glaube ich nicht, daß die Ermittlung derartiger Werte in der Praxis der Wasseranalyse die Stelle der wirklichen analytischen Bestimmung des Rückstandes einnehmen sollte, weil bei verschiedenartigen Wässern doch schließlich die ausreichende Gleichartigkeit des Umrechnungsfaktors fraglich bleibt. Dieser Einwand fällt aber weg, wenn es sich um gleichartige Wässer handelt, und für die laufende Kontrolle von solchen, zum Beispiel für die in kurzen Intervallen regelmäßig wiederkehrende Prüfung eines bestimmten Einzelzuflusses einer Wasserversorgungsanlage behufs rechtzeitiger Erkennung von Schwankungen in der Zusammensetzung, scheint mir die Leitfähigkeitsmethode sehr große Bedeutung zu besitzen und jedes andere Prüfungsverfahren an Einfachheit zu übertreffen. Solange die Leitfähigkeit, die man mühelos mehrmals täglich bestimmen kann, konstant bleibt, solange darf auch die Zusammensetzung des Wassers als konstant gelten; hat sie sich geändert, so kann man daraus mit Sicherheit auf eine Veränderung in der Beschaffenheit des Wassers schließen. Für eine Verwendung der Methode in diesem Sinne ist eine Umrechnung auf entsprechende Trockenrückstandswerte nicht erforderlich, die Frage nach der Konstanz des Umrechnungsfaktors verliert also ihre Bedeutung. Zu dem gleichen Urteil über den Wert und das Anwendungsgebiet des Verfahrens ist auch H. Stoeff⁶⁾ gelangt; als Beispiel für die Heranziehung bei der Bearbeitung bestimmter Probleme aus der Hygiene der Wasserversorgung verweise ich auf eine Veröffentlichung von W. Prausnitz⁷⁾.

1) Zeitschr. f. analyt. Chemie **28**, 23 (1889).

2) Das Leitvermögen der Elektrolyte, insbesondere der Lösungen. S. 131 (1898).

3) In der zitierten Abhandlung findet man allerdings die Zahl 72,28 angegeben. Reichert bezog aber seine Leitfähigkeitswerte auf reziproke Quecksilbereinheiten. Nimmt man statt deren — wie heute üblich — reziproke Ohm, so ergibt sich aus Reicherts Faktor der oben im Text angegebene.

4) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel **10**, 37 (1905).

5) Zeitschr. f. angew. Chemie **21**, 777 (1908).

6) Gesundheits-Ingenieur **32**, Nr. 5 (1909).

7) Zeitschr. f. Hygiene u. Infektionskrankheiten **59**, 161 (1908).

Wenn also in der Praxis Aufgaben von der Art der eben geschilderten erwachsen, möchte ich dringend raten, einen Versuch mit Leitfähigkeitsmessungen zu machen. Die Methodik ist die von F. Kohlrausch¹⁾ ausgearbeitete: der Widerstand, den das in einem Gefäß von bekannter Kapazität befindliche, auf 18° temperierte Wasser einem zwischen Platinelektroden übergehenden Wechselstrom entgegensetzt, wird mittels einer Wheatstoneschen Brücke gemessen. Wechselstrom wird benutzt, um die Wirkungen der bei Gleichstromdurchgang auftretenden elektrolytischen Zersetzung und Polarisation aufzuheben. Einen handlichen tragbaren Apparat für solche Messungen hat M. Pleißner²⁾ konstruiert³⁾; von ihm⁴⁾ rührt auch die Angabe eines geeigneten Widerstandsgefäßes, einer sogen. Tauchelektrode, her.

Entnimmt der Chemiker die Probe des zu untersuchenden Wassers persönlich, so wird er meistens — aus Gründen, deren Erörterung sich erübrigt — einige der erforderlichen Prüfungen und Bestimmungen sofort an Ort und Stelle vornehmen. Als solche wären in erster Linie zu nennen: die Ermittlung von Permanganatverbrauch, Nitrition, Nitration, Ammoniumion und freiem Kohlendioxyd. Doch ist man neuerdings vielfach bestrebt, diese „Wasseruntersuchung an Ort und Stelle“ noch erheblich weiter auszu dehnen, hauptsächlich von dem Gesichtspunkte ausgehend, daß zahlreiche auf die Wasserversorgung sich beziehende Fragen rascher zur Entscheidung gebracht werden können, wenn bei der Ortsbesichtigung durch den Sachverständigen zugleich möglichst umfangreiche Erhebungen auch über die chemische Beschaffenheit des Wassers vorgenommen werden.

Für derartige Arbeiten hat man zunächst die von J. Thresh angegebene Tablettenmethode herangezogen, bei welcher die zur Wasseruntersuchung erforderlichen Reagentien in die Gestalt genau dosierter Tabletten gebracht sind. Aus der Anzahl Tabletten, die zur vollständigen Hervorrufung einer bestimmten Reaktion, z. B. zur Ausfällung des Chlorions, erforderlich sind, läßt sich ein Schluß auf die Menge des betreffenden Bestandteils ziehen. Eine solche Arbeitsweise, die in erster Linie den Kreisärzten zur Benutzung empfohlen wird, und einen dazu gehörigen transportablen „Wasseruntersuchungskasten“⁵⁾ beschrieb neuerdings K. Schreiber⁶⁾, und Beninde⁷⁾ erweiterte die Ausrüstung dieses Kastens noch, indem er den Hilfsmitteln für die chemische Untersuchung die Requisiten für die bakteriologische Prüfung hinzufügte⁸⁾.

Mehr an den ausgebildeten Chemiker wendet sich die Ausgestaltung, die H. Klut⁹⁾ der Untersuchung an Ort und Stelle gegeben hat, für die er gleichfalls einen, den Gebrauch tablettierter Reagentien jedoch vermeidenden, transportablen „Wasserkasten“¹⁰⁾ zusammenstellte.

Darstellung der Ergebnisse der chemischen Analyse.

Mit Beziehung auf die Darstellung der bei der chemischen Analyse gewonnenen Ergebnisse darf ich mich kurz fassen, weil ich mich im allgemeinen auf das berufen

1) F. Kohlrausch und M. Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte. S. 9 (1898).

2) Wasser und Abwasser 2, 249 (1910).

3) Zu beziehen von Richard Bosse & Co., Berlin SO. 36, Wiener Str. 43.

4) Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte 28, 444 (1908).

5) Zu beziehen von E. Merck, Darmstadt.

6) Zeitschr. f. Medizinalbeamte 21, 6 (1908).

7) Zeitschr. f. Medizinalbeamte 21, 542 (1908).

8) Zu beziehen von F. u. M. Lautenschläger, Berlin.

9) Die Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle. 2. Aufl. (1911).

10) Zu beziehen von Paul Altmann, Berlin NW. 6, Luisenstr. 47.

kann, was Herr Geheimrat Paul (S. 34) vorgetragen hat, und nur wenig hinzuzufügen habe, was sich auf Trinkwasser im besonderen bezieht.

Zunächst die Frage nach der **Einheit!** Wir finden bisher Wasseranalysen bezogen auf Milligramm in 1 Liter, bzw. — was praktisch dasselbe ist — auf Gramm in 1 cbm und ferner auf Milligramm in 100 ccm, bzw. Einheiten in 100 000 Raumteilen. Ich rate unbedingt, diese Verschiedenheiten baldmöglichst verschwinden zu lassen, und ziehe für meine Person die Liter-Einheit der 100 ccm-Einheit vor. Lassen sich auch nicht gerade wissenschaftliche Gründe für diese Entscheidung heranziehen, so sprechen doch jedenfalls praktische zu ihren Gunsten, denn im Wasserwerksbetrieb wie im Wasserverbrauch rechnen wir immer nach Litern und Kubikmetern, niemals nach 100 ccm und Hektolitern. Und aus den gleichen praktischen Gründen werden wir nicht etwa darauf bestehen, Trinkwasseranalysen auf 1 kg als Einheit zu beziehen, wie wir es bei Mineralwasser-Analysen aus guten Gründen tun mußten. Im übrigen aber würden sich die auf 1 kg bezogenen Analysendaten praktisch kaum von den auf 1 Liter bezogenen unterscheiden, weil das spezifische Gewicht des Trinkwassers nur unerheblich von dem des reinen Wassers verschieden ist.

Darüber, daß wir **auf Ionen und nicht auf Salze** berechnen sollen, brauche ich an dieser Stelle kaum mehr ein Wort zu verlieren. Aber vielleicht werden die Stellen, in deren Auftrag und Interesse die Wasseranalysen ausgeführt werden, Schwierigkeiten bereiten, wenn die ihnen bisher geläufige Salzberechnung auf einmal verlassen werden soll! Für solche Fälle gibt es ein sehr einfaches Mittel, um auch dem Nichtchemiker die Unzweckmäßigkeit des seitherigen Gebrauches erkennbar zu machen und damit ein starkes Argument zugunsten des Fortschrittes zu gewinnen. Man verweise etwa auf Analysenergebnisse, wie die folgenden beiden, die sich auf zwei, zu verschiedenen Zeiten an derselben Entnahmestelle gezogene Proben beziehen:

	I	II
	mg in 1 Liter	
Natriumion (Na')	28,5	27,1
Kalziumion (Ca ⁺⁺)	109,1	109,9
Magnesiumion (Mg ⁺⁺)	22,8	23,1
Nitration (NO ₃ ')	20,1	23,6
Chlorion (Cl')	29,3	31,4
Sulfation (SO ₄ ⁼⁼)	72,0	68,6
Karbonation (CO ₃ ⁼⁼)	177,4	176,1
m-Kieselsäure (H ₂ SiO ₃)	19,2	19,8
	478,4	479,6

Wenn der Chemiker die Ablieferung dieser beiden Analysen mit dem Bemerkten begleitet, daß die Zusammensetzung des Wassers praktisch unverändert geblieben sei, so wird ein derartiges Gutachten jedermann einleuchten. Wie sehen aber dieselben beiden Analysen nach der Salzberechnung aus? Siehe Tabelle S. 499.

Geben wir auch diesmal unser Gutachten dahin ab, daß die beiden Wasserproben praktisch unveränderte Zusammensetzung zeigen, so wird der Laie sofort den Einwand erheben, das könne er nicht glauben, denn beide Wässer enthielten ganz verschiedene Bestandteile, in I sei Natriumsulfat vorhanden und Kalziumchlorid fehle, in II sei es gerade umgekehrt.

Beseitigen also derartige Erwägungen die letzten Zweifel darüber, daß die Berechnung der Analysenergebnisse auf Salze fallen muß, so ist es andererseits ebenso klar, daß auch die Darstellung in Form von Metalloxyden und sogenannten Säure-

	I	II
	mg in 1 Liter	
Natriumnitrat (NaNO ₃)	27,6	32,3
Natriumchlorid (NaCl)	48,2	46,7
Natriumsulfat (Na ₂ SO ₄)	6,2	0
Kalziumchlorid (CaCl ₂)	0	4,8
Kalziumsulfat (CaSO ₄)	96,0	97,2
Kalziumkarbonat (CaCO ₃)	201,9	198,7
Magnesiumkarbonat (MgCO ₃)	79,2	80,0
m-Kieselsäure (H ₂ SiO ₃)	19,2	19,8
	478,3	479,5

anhydriden (Na₂O, CaO, MgO, N₂O₅, Cl, SO₃, CO₂) keinerlei Berechtigung mehr hat und gegenüber derjenigen als Ionen nur Nachteile aufweist, deren augenfälligster der ist, daß bei der Summierung der Einzelbestandteile das bekannte „Sauerstoffäquivalent für Chlor“ abgezogen werden muß.

Stellt sich aber dem Bestreben, die Ergebnisse der Wasseranalyse in Ionenform zu berechnen und darzustellen, die Schwierigkeit entgegen, daß es nicht ohne weiteres möglich ist, das neue Analysenmaterial mit altem schon vorhandenen zu vergleichen, so läßt sich dem einfach abhelfen, indem man sich der nicht sehr erheblichen Mühe unterzieht, für einige Jahre rückwärts die vorhandenen alten Analysen auf die neue Gestalt umzurechnen¹⁾.

Für die Darstellung der Ergebnisse von Mineralwasseranalysen (S. 107) erwies es sich als notwendig, die Menge der einzelnen Bestandteile auf drei verschiedene Einheiten bezogen nebeneinander anzuführen, d. h. sie nicht nur auf Gewichtsteile in 1 kg, sondern außerdem noch auf Milligramm-Ion und auf Milligramm-Äquivalent zu berechnen. Das mußte geschehen, weil für die pharmakologische Wertung der Mineralwässer die Kenntnis der osmotischen Konzentration sowie des gegenseitigen Äquivalentverhältnisses der Einzelbestandteile erforderlich ist, diese Kenntnis aber nur aus dem in der angegebenen Weise vervollständigten Analysenbilde entnommen werden kann. Demgegenüber darf die Aufmachung einer Trinkwasseranalyse im allgemeinen viel einfacher sein. Für die Erfüllung ihres Zweckes, d. h. für die hygienische Beurteilung des Wassers, genügt nämlich die Angabe in Milligramm pro Liter, und somit kann diejenige in Milligramm-Ion und Milligramm-Äquivalent als entbehrlich wegfallen.

Nur für einen Sonderfall scheint mir die Mitteilung der Milligrammäquivalente auch hier Wert zu besitzen: für die Begutachtung eines Wassers als Kesselspeisewasser und für die Berechnung der zu seiner Enthärtung erforderlichen Zusätze. Hierbei sind die Milligramm-Äquivalente berufen, an Stelle des reformbedürftigen Begriffes „Härtegrad“ zu treten, und damit zugleich die heute teilweise recht undurchsichtigen Berechnungen zu klären und zu vereinfachen.

Der Begriff der „Härte“ hat sich allgemein eingebürgert, weil zweifellos das Bedürfnis vorliegt, die Erdalkalitionen, als diejenigen Bestandteile des Wassers, die sowohl im Haushalt als auch im technischen Betriebe gleiche Schädigungen hervorrufen, unter

¹⁾ Derartige Umrechnungen geschehen am einfachsten derart, daß man jede Zahl durch das Äquivalentgewicht der bisherigen Darstellungsform dividiert und mit dem Äquivalentgewicht der neuen multipliziert. Man findet also Na⁺ aus Na₂O durch Multiplikation mit $\frac{\text{Na}}{\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{O}}$, und aus CaCl₂ ergibt sich Ca⁺⁺ durch Multiplikation mit $\frac{\frac{1}{2}\text{Ca}}{\frac{1}{2}\text{CaCl}_2}$ und Cl⁻ durch Multiplikation mit $\frac{\text{Cl}}{\frac{1}{2}\text{CaCl}_2}$.

einem Sammelnamen zusammenzufassen. Die hierauf gerichteten Bestrebungen fanden um so leichter Verwirklichung, als ihnen verhältnismäßig früh in Gestalt der Seifentitrierung¹⁾ ein analytisches Verfahren zu Hilfe kam, nach dem die gemeinsame Ermittlung jener Bestandteile vorgenommen wurde.

Zweierlei erscheint mir am Härtebegriff reformbedürftig: die Maßeinheit, auf die er bezogen wird, ist weder rationell noch auch nur einheitlich, und ferner sind die Definitionen — insbesondere soweit sie sich auf die „vorübergehende“ Härte beziehen —, infolge der eigenartigen historischen Entwicklung, unklar. Der gerügte Mangel an Einheitlichkeit ist allgemein bekannt; unterscheiden wir doch deutsche, französische und englische Härtegrade. D. h. wir drücken zwar die gesamte Menge der im Wasser enthaltenen Erdalkalitionen durch die äquivalente Menge einer bestimmten chemischen Verbindung aus, aber eben diese Verbindung ist einmal Kalziumoxyd und das andere Mal Kalziumkarbonat, und ferner bestehen Verschiedenheiten in Beziehung auf Maß- und Gewichtseinheiten. Demnach entspricht 1 Milligramm-Äquivalent Erdalkalitionen in 1 Liter Wasser einmal 2,804 deutschen, zum anderen 5,004 französischen und endlich 3,506 englischen Härtegraden.

Das Verwendungsgebiet dieser Maßeinheiten nahm im Laufe der Zeit zu. Schon von Anfang an maß man mit ihrer Hilfe neben der „Gesamthärte“ auch eine „vorübergehende“ und eine „bleibende“, d. h. man bezog auf sie nicht nur den Gesamtgehalt an Erdalkalitionen, sondern auch die Konzentration ihrer vermeintlichen einzelnen Verbindungsformen, der Hydrokarbonate einerseits und der Sulfate, Chloride, Nitrate andererseits. Dazu hat sich neuerdings bei einer Anzahl auf dem Sondergebiet der Kesselspeisewasserreinigung tätiger Chemiker²⁾ das Bedürfnis herausgestellt, hierüber noch hinauszugehen und geradezu alle oder doch fast alle Bestandteile des Wassers in Härtegraden zu messen, und so finden wir in deren Analysen auch Chlorion, Sulfation, Karbonation, freies Kohlendioxyd in deutschen, bzw. französischen Härtegraden angegeben.

Zweifellos wird man in dieser Entwicklung den Beweis für die Notwendigkeit eines gemeinsamen Maßes für verschiedene Wasserbestandteile erblicken, aber man wird andererseits geradezu dahin gedrängt, als Maßeinheit eine solche Größe zu wählen, für welche alle Bestandteile direkt kommensurabel sind, und das ist einzig allein eine auf das Äquivalentgewicht begründete Einheit, in unserem Falle also das Milligramm-Äquivalent. Eine Entscheidung in diesem Sinne reiht sich auch gut in die sonstige Darstellungsform ein, für die ich die Fachgenossen zu gewinnen hoffe; berechnen wir in Zukunft die Wasseranalysen auf Ionen, so wäre es ein bedenklicher Mangel an Folgerichtigkeit, wenn wir daneben Kalziumoxyd- bzw. -karbonat, versteckt unter dem Namen „Härtegrade“, aufmarschieren lassen wollten. Und schließlich müßten wir doch die Härtegrade auf dem Umweg über die Milligramm-Äquivalente berechnen, denn diese sind es, die man bei der chemischen Analyse zunächst findet, namentlich mittels der hier empfohlenen, auf das Prinzip der Normallösungen gegründeten Titriermethoden. Sollte da wirklich die Notwendigkeit vorliegen, sie noch durch Multiplikation mit 2,804 bzw. 5,004 auf deutsche bzw. französische Härtegrade umzurechnen?

Wenn ich hiermit versuche, die Angabe der Härte auf die Einheit Milligramm-Äquivalent, Liter zu gründen, so halte ich es andererseits für entbehrlich, dieser neuen Einheit nun auch einen neuen Namen zu geben. Es genügt vielmehr, wenn man im Analysenbericht beispielsweise etwa angibt: Gesamthärte = 5,568 mg-Äq. in 1 Liter; ich habe

¹⁾ Th. Clark, On the examination of water for towns for its hardness (1849). — J. Moser, Sitzungsberichte der Wiener Akademie der Wissenschaften 1850, S. 454.

²⁾ C. Blacher, Rigaische Industrie-Zeitung 1902, S. 294. — F. Hundeshagen, Zeitschr. f. öffentl. Chemie 13, 463 (1907). — E. Basch, Zeitschr. f. öffentl. Chemie 14, 126 (1908). — C. Blacher, U. Koerber und J. Jacoby, Zeitschr. f. angew. Chemie 22, 967 (1909).

aber auch nichts dagegen, wenn man während einer gewissen — nicht zu lang zu bemessenden — Übergangszeit noch hinzufügt: „entspr. 15,61 deutschen Härtegraden“. Ein deutscher Härtegrad gleicht 0,3567 mg-Äq. in 1 Liter; für die Beurteilung der Zahlen wird man sich also merken müssen, daß die Härtewerte in der neuen Maßeinheit rund $\frac{1}{3}$ so groß sind wie in der seither üblichen.

Wir haben noch einige Betrachtungen über „vorübergehende“ und „bleibende“ Härte anzustellen. Als „vorübergehende“ definierte man seither diejenige, die durch die Hydrokarbonate der Erdalkalien bedingt sein sollte. Diese Definition kann man ihrem Wortlaut nach heute nicht mehr aufrecht erhalten, denn sie knüpft unmittelbar an Vorstellungen über die Existenz bestimmter Salze im Wasser an, Vorstellungen, die wir in unseren gemeinsamen Studien bereits mehrfach als theoretisch unzutreffend und als praktisch unzweckmäßig erkannten. Müssen wir also diese Definition preisgeben, so sind wir andererseits genötigt, den Begriff selbst beizubehalten, denn die vorübergehende Härte spielt für die Enthärtung des Kessel-speisewassers eine wichtige Rolle. Sie gibt uns das Maß für den Anteil der Härte, der durch Kalziumhydroxydzusatz aus dem Wasser entfernt werden kann; alle darüber hinausgehenden Härteanteile (die „bleibende“ Härte) bedürfen zur Fällung des Natriumkarbonates oder Natriumhydroxydes.

Es hält nun nicht allzu schwer für die vorübergehende Härte eine Definition zu finden, die mit der heutigen Lösungstheorie harmoniert. Man kann einfach sagen: die vorübergehende Härte ist derjenige Anteil der Erdalkalitionen, der im Eindampfungsrückstand des Wassers als Erdalkalikkarbonat sich finden muß. Sie ist also abhängig von dem Gehalte des Wassers an Hydrokarbonation, bzw. — in der hier (S. 482) befürworteten Redaktion des Analysenbildes — an Karbonation, wobei nicht zu vergessen ist, daß die Milligramm-Äquivalent-Konzentration dieses fingierten Karbonations mit derjenigen des wirklich vorhandenen Hydrokarbonations identisch ist. Im übrigen genügt folgende Überlegung: Ist die Karbonation-Konzentration, gemessen in Milligramm-Äquivalent, kleiner als die Gesamthärte, so ist sie zugleich die Maßzahl für die vorübergehende Härte; ist sie gleich der Gesamthärte oder größer als diese, dann ist die vorübergehende Härte gleich der Gesamthärte.

Diese Regel schwebte auch J. Pfeifer¹⁾ vor, als er bei Beschreibung seines Verfahrens der Härtebestimmung angab, die Alkalität des Wassers gegen Alizarin (bzw. Methylorange) entspräche der vorübergehenden Härte. Er hat eben nur den bei gewöhnlichen Wässern ziemlich seltenen Fall hervorzuheben vergessen, in welchem die Alkalität die Gesamthärte übertrifft, den Fall also, in dem man seither sagte, das Wasser „enthalte“ Natriumhydrokarbonat, den Fall, in dem seine Regel die eben gegebene Ergänzung fordert. Mit dieser Ergänzung sind aber zugleich die Einwände einiger Kritiken²⁾ der Wartha-Pfeiferschen Methode erledigt, denen zufolge sie für die Ermittlung der vorübergehenden Härte in „alkalikkarbonathaltigen“ Wässern unbrauchbar sein soll. Diese Kritik trifft, wie leicht zu erkennen ist, nur die unvollständige Berechnungsvorschrift, die übrigens schon A. Grittner³⁾ berichtigte, nicht aber das analytische Verfahren.

In der Literatur der letzten Jahre finden sich noch einige Ausführungen zum Kapitel vorübergehende und bleibende Härte, die eine Erörterung auch an dieser Stelle fordern. Bekanntlich hat man die vorübergehende Härte ursprünglich so ermittelt, daß

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie **15**, 198 (1902).

²⁾ M. Mayer und E. G. Kleiner, Journal f. Gasbeleuchtung u. Wasserversorgung **50**, 353 (1907). — H. Klut, Mitteilungen a. d. Kgl. Prüfungsanstalt f. Wasserversorgung u. Abwässerbeseitigung Heft 10, S. 82 (1908).

³⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie **15**, 850 (1902).

man die Wasserprobe anhaltend unter Ersatz des verdampfenden Wassers kochte und alsdann prüfte, um wieviel die Härte zurückgegangen war. Man nahm hierbei an, daß alles Kalziumhydrokarbonat und alles Magnesiumhydrokarbonat beim Kochen unlöslich als Karbonat ausfiele. Heute wissen wir, daß das nicht zutrifft, einmal weil die vollständige Überführung des Hydrokarbonations in Karbonation durch Kochen sehr lange Zeit erfordert¹⁾ und weil dann weiter, wenn sie vollständig geworden sein sollte, das entstandene Karbonation dennoch nicht entsprechende Magnesiumionmengen niederzuschlagen vermag, da Magnesiumkarbonat nicht hinreichend praktisch unlöslich ist. So wird man also bei der Untersuchung von Wasser nach dem angegebenen Verfahren je nach der Kochdauer wechselnde, stets aber niedrigere Werte für die vorübergehende Härte finden, als sie der hier gegebenen Definition und der mit ihr praktisch übereinstimmenden Ansicht der älteren Chemiker entspricht. Es berührt verwunderlich, daß man — statt sich mit der Feststellung dieser Unzulänglichkeit eines analytischen Verfahrens zu begnügen — sich lieber veranlaßt sah, Unterscheidungen zwischen „wirklicher“ und „scheinbarer“ bleibender Härte zu machen²⁾, ja, daß man allen Ernstes darüber stritt, ob der Unterschied zwischen beiden durch gelöstes Magnesiumkarbonat oder durch einen ursprünglichen „Gehalt“ des Wassers an Natriumkarbonat bedingt sei³⁾. Fr. Auerbach⁴⁾ wies mit Recht darauf hin, daß dieser Streit schon deshalb gegenstandslos ist, weil die geringen Karbonatmengen im gekochten Wasser in jedem Falle nahezu vollständig dissoziiert sein müssen, also gar nicht auf bestimmte Salze bezogen werden können.

Dieselbe Tatsache, die die eben erwähnten methodischen Bedenken gezeitigt hat, führte auch zu Erörterungen über die seitherige Benennung der Härte. Mit Rücksicht darauf, daß das, was man unter „vorübergehender“ Härte verstehen wollte, beim Kochen des Wassers tatsächlich nicht vollständig vorüberging, schlug man mehrfach vor⁵⁾, diesen Namen zu vermeiden und statt dessen „Karbonathärte“ zu sagen, und aus gleichen Motiven erwachsen die Vorschläge anderer Benennung auch für die bleibende Härte. Als Ersatz dafür sind Gipshärte (E. Basch⁶⁾), Nichtkarbonathärte (F. Hundeshagen⁷⁾), Resthärte (P. Drawe⁸⁾), Suchlonithärte (= Sulfat-Chlorid-Nitrat-Härte) (F. Hundeshagen⁹⁾) und Mineralsäurehärte (H. Klut⁵⁾) empfohlen worden. Im Grunde begegnen aber all diese neuen Namen ebensowenig theoretischen Bedenken, wie die alten, die sie ersetzen sollen, denn außer „Resthärte“ reihen sich alle an eine Vorstellung des Vorkommens gewisser Salze im Wasser an, die vom Standpunkt der modernen Lösungstheorie unzulässig ist. Sie sind also ebensowenig wortgetreu richtig, wie die bisherigen Namen, die an ein als unzulänglich erkanntes analytisches Verfahren anknüpfen. Macht man letztere im Geiste von der Beziehung zu diesem Verfahren frei, definiert man also „vorübergehende Härte“ so, wie ich es vorhin tat, und „bleibende Härte“ als Differenz zwischen ge-

¹⁾ Vergl. schon H. Rose, Poggendorfs Annalen 34, 158 (1835). — E. Hintz und L. Grünhut, Chemische und physikalisch-chemische Untersuchung der Kaiser-Ruprecht-Quelle zu Rhens. S. 34 (1904). — M. Mayer und E. G. Kleiner, Journal f. Gasbeleuchtung u. Wasserversorgung 50, 482 (1907). — Auch die Versuche von H. Noll, Chemikerzeitung 36, 997 (1912) — so wenig ihre Deutung durch den Urheber den gegenwärtigen Anschauungen entspricht — beweisen die hier besprochene Tatsache.

²⁾ J. Pfeifer, Zeitschr. f. angew. Chemie 15, 199 (1902).

³⁾ P. Drawe, Chemikerzeitung 27, 1219 (1903). — H. R. Procter, Chemikerzeitung 27, 1277 (1903). — E. Basch, Chemikerzeitung 28, 16 (1904).

⁴⁾ Chemikerzeitung 28, 16 (1904).

⁵⁾ P. Soltsien, Pharmazeutische Zeitg. 49, 218 (1904). — F. Hundeshagen, Zeitschr. f. öffentl. Chemie 13, 461 (1907). — H. Klut, Mitteil. aus d. Kgl. Prüfungsanstalt f. Wasserversorgung u. Abwässerbeseitigung Heft 10, S. 83 (1908).

⁶⁾ Chemikerzeitung 29, 176 (1905).

⁷⁾ Zeitschr. f. öffentl. Chemie 17, 123 (1911).

⁸⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 23, 52 (1910).

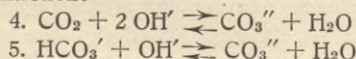
samter und vorübergehender, so, meine ich, besteht keine Veranlassung, diese alten Namen zugunsten der erwähnten neu vorgeschlagenen zu verlassen, weil man eben auch mit letzteren im Geiste andere Vorstellungen verknüpfen müßte als die, welche ihr Wortlaut zunächst auslöst. Ob man sich aber schließlich für Beibehaltung der alten oder für die Annahme eines der neu vorgeschlagenen Namen entscheidet, das wichtigste wird immer bleiben, daß man mit keinem derselben den Begriff eines bestimmten Verbindungszustandes der im Wasser gelösten Stoffe verknüpft, sondern sich klar bewußt ist, daß man damit nur bestimmte Reaktionsmöglichkeiten auseinander hält, die für die praktische Enthärtung wesentlich sind.

Schon im Beginn dieser Erörterungen über die Härte habe ich eine Vereinfachung der **Berechnung der Enthärtungszusätze** in Aussicht gestellt. Bisher hielten es viele unserer Fachgenossen für unabweislich, hierzu von einer auf Salze berechneten Analyse des Wassers auszugehen, und selbst F. Hundeshagen¹⁾, der den hier vertretenen Anschauungen im übrigen grundsätzlich nahesteht, sah sich noch veranlaßt, die „Umsetzungsreaktionen, auf welchen die Vorgänge einer rationellen Reinigung beruhen“, auf eine ganze Reihe Einzelreaktionen der verschiedensten Salze zurückzuführen. Aber eine solche komplizierte Deutung ist entbehrlich und muß entbehrlich sein, denn die Fällungsreaktionen der Härtebildner sind Ionenreaktionen, sind also nur abhängig von der Konzentration der einzelnen Ionen. Die bisherigen, an eine Verteilung auf Salze anknüpfenden Überlegungen können daher durch folgende ersetzt werden.

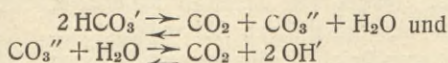
Bei der Enthärtung eines Wassers kommt es darauf an, alle freien Säuren (gleichgültig ob Kohlensäure oder freie stärkere Säuren) zu neutralisieren, alles Kalziumion praktisch möglichst vollständig als Karbonat und alles Magnesiumion praktisch möglichst vollständig als Hydroxyd auszufällen. Es handelt sich also um folgende drei Reaktionen:

1. $H' + OH' = H_2O$
2. $Ca'' + CO_3'' = CaCO_3$
3. $Mg'' + 2 OH' = Mg(OH)_2$

Weiter ist jedoch zu berücksichtigen, daß nicht alles nach Gleichung 2 erforderliche Karbonation in Gestalt eines Fällungsmittels zuzusetzen ist, sondern daß es ganz oder teilweise aus dem im Wasser befindlichen Kohlendioxyd und Hydrokarbonation auf Grund der Reaktionen:



gebildet werden kann oder vielmehr gebildet werden muß. Ich sage „muß“, denn die Brauchbarkeit des enthärteten Wassers wird durch die nach Gleichung 5 und 2 bedingte Hydrokarbonation-Ausfällung wesentlich vermehrt. Hydrokarbonation- und auch karbonationhaltige Wässer entbinden nämlich, wie neuere Erfahrungen²⁾ lehren, infolge der Vorgänge

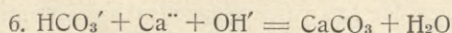


im Dampfkessel — indem sie zugleich alkalisch werden — freies Kohlendioxyd und nehmen dadurch die im Betriebe ungerne gesehene Eigenschaft des „Spuckens“ an; sie weisen vielleicht auch noch andere schädliche Seiten auf. Diese Einsicht führte

¹⁾ Zeitschr. f. öffentl. Chemie 13, 458 (1907).

²⁾ A. E. Leighton, Chemical News 87, 64 (1903). — J. Brand, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 9, 485 (1905). — H. Frischer, Chemikerzeitung 30, 125 (1906). — H. Thiele und R. Flade, Zeitschr. f. angew. Chemie 20, 1726 (1907). — E. Basch, Zeitschr. f. angew. Chemie 22, 1935 (1909).

zu dem sehr beachtenswerten Vorschlage, in den Fällen, in denen infolge besonderer Konzentrationsverhältnisse die bisher besprochenen Enthärtungsreaktionen nicht zur vollständigen Beseitigung des Hydrokarbonations ausreichen, durch weiteren Hydroxylion- und Kalziumionzusatz diese auf Grund der Reaktion



vorzunehmen, d. h. dem Wasser neben Kalziumhydroxyd eine entsprechende Menge Kalziumchlorid hinzuzufügen¹⁾.

Mittels der aufgezählten sechs Reaktionsgleichungen lassen sich aus den Ergebnissen der in Milligramm-Äquivalenten ausgedrückten Analyse des Wassers die zur Enthärtung desselben erforderlichen Zusätze von OH' und CO_3'' , und gegebenenfalls auch von Ca'' (Reaktion 6), berechnen. Ergibt eine solche Rechnung die Notwendigkeit eines Zusatzes von Karbonation, so wird dieser stets in Gestalt von Natriumkarbonat erfolgen. Dem gegenüber nutzt die Praxis bei der Auswahl eines Trägers der zuzusetzenden Hydroxylionen zwei Möglichkeiten aus, indem sie einmal Kalziumhydroxyd, das andere Mal Natriumhydroxyd heranzieht.

Die Entscheidung, in welchem Falle man Kalk, in welchem anderen man Ätznatron zu verwenden hat, ist auf Grund der soeben erörterten Erwägung zu treffen, daß im enthärteten Wasser möglichst kein Karbonation zurückbleiben soll. Übertreffen also die nach Gleichung 4 und 5 gebildeten Karbonationen die Menge der nach Gleichung 2 erforderlichen, so wird man — um diesen Überschuß auszufällen — zweckmäßig noch Kalziumion hinzufügen, also Kalziumhydroxyd zur Enthärtung benutzen, somit für jedes Milligramm-Äquivalent Hydroxylion zugleich auch 1 mg-Äq. Kalziumion in das Wasser hineinbringen. Dessen Ausfällung erfordert dann die ganze Menge des nach Gleichung 4 und die Hälfte des nach Gleichung 5 gebildeten Karbonations, so daß nur die zweite Hälfte des letzteren für die eigentliche Enthärtung übrig bleibt. Damit hängt die bekannte Tatsache zusammen, daß durch Kalkzusatz niemals mehr als die vorübergehende Härte aus dem Wasser entfernt werden kann, und daß es zur Beseitigung der bleibenden Härte stets des Ätznatrons oder — je nachdem — der Soda bedarf.

Durch eine einfache mathematische Diskussion der sechs Reaktionsgleichungen, die ich an anderer Stelle ausführlich wiedergeben werde, lassen sich allgemeine Formeln aufstellen, mittels deren man Art und Menge der Enthärtungszusätze leicht berechnen kann. Ich begnüge mich hier mit der Mitteilung derjenigen, die sich auf die Reinigung solcher Wässer beziehen, die gegen Methylorange alkalisch sind, aber Phenolphthalein nicht röten, also für die überwiegende Mehrzahl natürlicher Wässer zutreffen. Ferner beschränke ich mich auf das bekannte Kalk-Soda-Verfahren von Bérenger und Stingl mit Einschluß seiner Ergänzung durch die erwähnte Hinzuziehung von Kalziumchlorid. Die Erörterung der Reinigung der gegen Phenolphthalein alkalisch, sowie der gegen Methylorange sauer reagierenden Wässer behalte ich, ebenso wie diejenige anderer Reinigungsverfahren, insbesondere des Barytverfahrens, der besonderen Abhandlung vor.

Für die eben umschriebene Klasse von Wässern läßt sich die ganze Frage der Enthärtung auf zwei Eventualitäten zurückführen, die ich sogleich benenne. Die Angaben über die erforderlichen Mengen des Fällungsmittels beziehe ich dabei, ebenso wie diejenigen über die Konzentration der Wasserbestandteile, auf Milligramm-Äquivalent/Liter oder — was dasselbe ist — auf Gramm-Äquivalent/Kubikmeter. Insbesondere bedeuten demnach $[\frac{1}{2}\text{CO}_2]$, $[\text{HCO}_3']$, $[\frac{1}{2}\text{Ca}'']$, $[\frac{1}{2}\text{Mg}'']$, vorübergehende Härte,

¹⁾ F. Hundeshagen, Zeitschr. f. öffentl. Chemie 13, 466 (1907); Zeitschr. f. angew. Chemie 23, 2311 (1910).

bleibende Härte die Milligramm-Äquivalent-Konzentration in 1 Liter des jeweilig vorliegenden Wassers. Die beiden folgenden Regeln umfassen innerhalb des zuvor abgegrenzten Bereiches sämtliche möglichen Fälle:

I. $[\frac{1}{2}\text{CO}_2] + 2 \times \text{vorübergehende Härte} \geq [\frac{1}{2}\text{Ca}^{''}]$

Zur Enthärtung sind erforderlich:

$([\frac{1}{2}\text{CO}_2] + \text{vorübergehende Härte} + [\text{HCO}_3'] - [\frac{1}{2}\text{Ca}^{''}])$ mg-Äq. Kalk und
[bleibende Härte] mg-Äq. Ätznatron, sowie ferner
 $([\text{HCO}_3'] - \text{vorübergehende Härte})$ mg-Äq. Kalziumchlorid.

II. $[\frac{1}{2}\text{CO}_2] + 2 \times \text{vorübergehende Härte} < [\frac{1}{2}\text{Ca}^{''}]$

Zur Enthärtung sind erforderlich:

$([\frac{1}{2}\text{CO}_2] + \text{vorübergehende Härte} + [\frac{1}{2}\text{Mg}^{''}])$ mg-Äq. Ätznatron, sowie ferner
 $([\frac{1}{2}\text{Ca}^{''}] - [\frac{1}{2}\text{CO}_2] - 2 \times \text{vorübergehende Härte})$ mg-Äq. Soda.

Ein Beispiel für die Anwendung dieser Formeln folgt sogleich.

Alle diese Darlegungen über Enthärtung gelten streng genommen nur für Wasser, deren Gehalt an Ferro- und Manganion praktisch bedeutungslos ist. Sind hingegen von diesen Bestandteilen erheblichere Mengen zugegen, so lassen sie sich am bequemsten derart berücksichtigen, daß man ihre Milligramm-Äquivalent-Konzentration sowohl zur Gesamthärte, als auch zu derjenigen des Magnesiumions hinzuzählt¹⁾, im übrigen aber dieselben Überlegungen und Formeln anwendet.

Unter Befolgung aller Vorschläge, die ich in diesen Vorträgen unterbreitet habe, würde eine **Wasseranalyse** in folgender Art darzustellen sein:

1 Liter Wasser enthält:	mg	mg- Äquivalent
Natriumion (Na ⁺)	35,8	
Kalziumion (Ca ⁺⁺)	80,7	4,026
Magnesiumion (Mg ⁺⁺)	18,7	1,542
Ferroion (Fe ⁺⁺)	0,10	
Manganion (Mn ⁺⁺)	0,14	
Nitration (NO ₃ ⁻)	14,6	
Chlorion (Cl ⁻)	39,4	
Sulfation (SO ₄ ⁼⁼)	59,5	
Karbonation (CO ₃ ⁼⁼)	136,5	4,548
m-Kieselsäure (H ₂ SiO ₃)	15,2	
	400,6	
freies Kohlendioxyd (CO ₂)	11,2	0,509
Ammoniumion (NH ₄ ⁺)	0	
Nitrition (NO ₂ ⁻)	0	
Kaliumpermanganatverbrauch (n. Schulze) (KMnO ₄)	5,6	
Gesamthärte		5,568
vorübergehende Härte		4,548
bleibende Härte		1,020
Abdampfrückstand (bei 180° getr.)	410,6	

Der Abdampfrückstand des Wassers war gelblich; er bräunte sich beim Glühen ganz schwach.

Die Anführung anderer Milligramm-Äquivalentwerte als Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, CO₃⁼⁼ (gleichbedeutend mit HCO₃[']) und CO₂ (und allenfalls — bei höherer Konzentration — von Fe⁺⁺ und Mn⁺⁺) scheint mir entbehrlich; und auch der eben genannten bedarf es nur dann, wenn die Untersuchung des Wassers mit besonderer Berücksichtigung einer Verwen-

¹⁾ F. Hundeshagen, Zeitschr. f. angew. Chemie 23, 879 (1910).

dung im Dampfkesselbetrieb erfolgte. Sie können also bei Trinkwasseranalysen fortbleiben; dagegen sind die Härtegrade auch bei letzteren anzugeben mit Rücksicht auf ihre Bedeutung für Güte und Wohlgeschmack des Wassers.

Dieses Beispiel möge schließlich noch dazu dienen, die beschriebene Berechnung der Enthärtungszusätze zahlenmäßig zu erläutern. Die Summe $[\frac{1}{2}\text{CO}_2] + 2 \times$ vorübergehende Härte $= 0,509 + 2 \times 4,548$ ist größer als der Kalziumionengehalt (4,026 mg-Äq.); es liegt also Fall I vor, und zur Enthärtung sind erforderlich für 1 Liter

$$\begin{aligned} 0,509 + 4,548 + 4,548 - 4,026 &= 5,579 \text{ mg-Äq. Kalk} \\ &1,020 \text{ mg-Äq. Natron} \\ 4,548 - 4,548 &= 0 \text{ mg-Äq. Kalziumchlorid.} \end{aligned}$$

Diese Werte entsprechen 156 g Kalziumoxyd und 40,8 g Natriumhydroxyd für 1 cbm Wasser.

Beurteilung des Wassers auf Grund der chemischen Untersuchung.

Wasseruntersuchungen werden in der Mehrzahl der Fälle angestellt, um Material zur Entscheidung der Frage zu gewinnen, ob das betreffende Wasser sich als Trinkwasser und zur Verwendung im Haushalte eignet, d. h. also, ob es in seinen äußeren Eigenschaften und in seiner Zusammensetzung den Anforderungen der Appetitlichkeit und des Wohlgeschmacks entspricht und ob es gegen Infektion geschützt ist. Bis zu gewissem Grade scheidet sogar die letztere Erwägung bei der Begutachtung von Oberflächenwässern praktisch aus, denn wir wissen von ihnen ja von vornherein, daß sie in dieser Beziehung meist nicht einwandfrei und nur nach geeigneter Behandlung (Sandfiltration u. a.) gebrauchsfähig sind. Gilt also die formulierte Fragestellung in ihrem ganzen Umfang zunächst dem Quell- und Grundwasser, so wird deshalb nicht etwa dem Oberflächenwasser gegenüber auf die nähere Untersuchung verzichtet werden dürfen. Wenn wir auch bei ihm — im rohen Zustande — eine gewisse Infektionsverdächtigkeit und eine gewisse Verschmutzung schon voraussetzen müssen, die besondere Feststellung derselben sich also erübrigt, so interessiert uns doch der Grad der Verschmutzung ganz außerordentlich, weil es von ihm abhängt, ob das Wasser durch die üblichen Reinigungsmethoden zu einem geeigneten Trinkwasser werden kann. Auch hier bietet sich also der Untersuchung ein weiter Spielraum, und insbesondere werden Erwägungen einsetzen müssen, analog denen, die wir später zur Begutachtung der Flußverunreinigung durch Abwässer anstellen werden.

Der Streit über die geeigneten Hilfsmittel zur Beantwortung aller eben skizzierten Fragen ist bekannt; bekannt ist auch, daß die chemische Untersuchung zunächst der bakteriologischen weichen sollte, und daß danach dieser die Verdrängung durch die Ortsbesichtigung drohte. Die Unentbehrlichkeit der chemischen Wasseruntersuchung¹⁾ steht für uns außer Zweifel; aber auch in ärztlichen Kreisen hat sie langsam die Anerkennung ihrer Bedeutung wieder errungen. Immer mehr sind heute Chemiker und Ärzte bereit, zuzugestehen, daß — abgesehen von vereinzelten Grenzfällen — keines der drei genannten Hilfsmittel allein zu entscheidenden Ergebnissen führen kann, daß solche vielmehr nur durch Zusammenwirken aller drei Faktoren erhalten werden. Auch diese kombinierte Methodik reicht aber nur dann aus, wenn man sie demselben Wasser gegenüber wiederholt zur Anwendung bringt; einmalige Untersuchungen bleiben, auch bei höchstgesteigerten Hilfsmitteln, immer unzureichend, weil sie keinen Begriff von der Konstanz oder Inkonzanz des gerade angetroffenen Zustandes geben.

¹⁾ J. König, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 8, 64 (1904).

Wir erörtern zunächst die Gesichtspunkte, welche die chemische Analyse zur Wasserbegutachtung herbeibringt. Unsere Anschauungen hierüber haben seit längerer Zeit ziemlich feste Gestalt angenommen, insbesondere gegenüber dem Gebrauche von Grenzzahlen, deren schematische Anwendung zum Glück als völlig überwunden gelten darf. Alles wesentliche der heutigen Auffassung finden wir in knappen klaren Sätzen in der seitens des Bundesrats in der Sitzung vom 16. Juni 1906 als Richtschnur empfohlenen, im Kaiserlichen Gesundheitsamt vorberatenen „Anleitung für die Einrichtung, den Betrieb und die Überwachung öffentlicher Wasserversorgungsanlagen, soweit sie nicht ausschließlich technischen Zwecken dienen“¹⁾. Diese Sätze lauten:

„Das zur Verwendung kommende Wasser muß frei sein von Krankheitserregern und solchen Stoffen, welche die Gesundheit zu schädigen geeignet sind; auch soll die Sicherheit geboten sein, daß das Wasser solche nicht in sich aufnehme. Das Wasser soll möglichst farblos, klar, gleichmäßig kühl, frei von fremdartigem Geruch und Geschmack, kurz von solcher Beschaffenheit sein, daß es gern genossen wird.“ „Die chemische Beschaffenheit eines Wassers hängt ab von der Art und Beschaffenheit des Bodens, auf und in dem es sich befindet und den es durchflossen hat. Mineralische und organische Stoffe sollen in dem Wasser höchstens in solcher Menge enthalten sein, daß sie den Genuß und Gebrauch nicht stören. Kochsalzarme und weiche Wässer sind im allgemeinen den kochsalzreichen und harten Wässern vorzuziehen. Örtliche Anhäufungen größerer Mengen von organischen Stoffen, von Chloriden, von schwefelsauren, kohlen-sauren, salpétrigsauren und salpétrsauren Salzen, namentlich der Alkali- und Erdalkalimetalle, sowie von Salzen des Ammoniums im Wasser können auf das Vorhandensein einer Infektionsgefahr oder unappetitlicher Verunreinigungen hinweisen. Unter Berücksichtigung der Verhältnisse an Ort und Stelle ist unter Umständen durch Versuche zu entscheiden, ob die Mutmaßung richtig ist. An sich sind die vorgenannten Stoffe in den Mengen, in welchen sie im Wasser in der Regel gefunden werden, gesundheitlich nicht schädlich.“

Auch diese neueste authentische Fassung spricht es auf das deutlichste aus, daß unsere chemischen Beurteilungsnormen relative sind. Eine Abweichung von der normalen Beschaffenheit, demnach auch eine Überschreitung der üblichen Grenzzahlen — wenn sie nicht solche Beträge erreicht, daß der Genuß- und Gebrauchswert des Wassers in Frage gestellt ist — ist nicht ohne weiteres Grund zur Beanstandung, sie kann vielmehr nur dann hygienische Bedenken sicher rechtfertigen, wenn sie nicht durch die geologischen Verhältnisse der Ursprungstätte bedingt und erklärt wird. Bei erhöhtem Gehalt an Chlorion oder Sulfation werden wir also immer fragen müssen, ob nicht Steinsalz- oder Gipslager durchflossen wurden, ehe wir einen Beanstandungsgrund daraus entnehmen. Ammoniumion ist in reinen Tiefbrunnenwässern in Mengen von 0,1 bis 1 mg und mehr pro Liter²⁾, ebenso wie in Mineralquellen, beobachtet worden. Es kann demnach sein Vorkommen auch anderen als biologischen Vorgängen verdanken und in der Tiefe durch rein chemische Reaktionen gebildet worden sein. Auch an Nitration kann ein Grundwasser mitunter einseitig reich sein, ohne daß das in menschlichen oder tierischen Abgängen seinen Ursprung hat. Das ist z. B. nach J. Königs³⁾ Erfahrungen nicht selten bei dem Grundwasser an der Nordwestküste Deutschlands der

¹⁾ Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 12, 301 (1906). — Zeitschr. f. öffentl. Chemie 12, 266, 292, 301, 328, 350 (1906). — Gesetze und Verordnungen, sowie Gerichtsentscheidungen, betr. Nahrungs- und Genußmittel usw. 2, 26 (1910).

²⁾ B. Proskauer, Zeitschr. f. Hygiene 9, 152, 158 (1890). — H. Klut, Mittell. aus d. Kgl. Prüfungsanstalt für Wasserversorgung u. Abwässerbeseitigung Heft 12, S. 225 (1909); Zeitschr. f. angew. Chemie 23, 689, 1934 (1910). — H. Noll, Zeitschr. f. angew. Chemie 23, 107, 1306, 1934 (1910).

³⁾ Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 3, 232 (1900).

Fall, das sich in einem reinen Kiessande ansammelt und bisweilen bei nur geringem Gehalt an Chlorion, Sulfation und organischen Stoffen 70 bis 80 mg Nitration (NO_3) in 1 Liter enthält.

Unter den Einschränkungen, auf welche die eben gemachten Bemerkungen hindeuten, scheinen mir die viel besprochenen „**Grenzzahlen**“ noch immer ein brauchbares Hilfsmittel für den chemischen Teil der Wasserbegutachtung zu bleiben. In ihnen finden wir gewissermaßen den Ausdruck jahrzehntelanger Erfahrungen über die Zusammensetzung normaler Trinkwässer niedergelegt, so daß wir jede beobachtete wesentliche Überschreitung mindestens als dringende Aufforderung zur Erforschung ihrer Ursache auffassen müssen, bei welcher dann Ortsbesichtigung und bakteriologische Prüfung unersetzliche Dienste leisten. Von deren Ergebnis wird die Verwertung des chemischen Befundes bei der Begutachtung endgültig beeinflußt.

Unter diesen Vorbehalten teile ich die folgende Tafel der Grenzwerte mit. Es sind im wesentlichen die seither üblichen Festsetzungen¹⁾, die indessen in einigen Punkten auf Grund des Materiales eine Ergänzung erfuhren, das H. Klut²⁾ neuerdings in verdienstvoller Weise zusammengestellt hat. Selbstverständlich habe ich an dieser Stelle, in folgerichtiger Anpassung an die befürwortete Darstellungsform der Analyseergebnisse, alle Werte, soweit erforderlich, auf Ionenkonzentration umgerechnet.

Abdampfückstand (bei 180° getr.): In der Regel 300—500 mg in 1 Liter. Bei Überschreitung von 300 mg ist das Wasser als Kesselspeisewasser schon minder geeignet.

Chlorion (Cl'): 20 bis 30 mg in 1 Liter.

Sulfation (SO_4''): Selten mehr als 70 mg in 1 Liter; doch gelten auch 100 bis 120 mg noch als normal.

Nitration (NO_3'): Früher gab man 5 bis 20 mg in 1 Liter als normale Werte an; nach Klut findet man in reinen Trinkwässern noch bis zu 35 mg in 1 Liter.

Nitrition (NO_2'): Null; oder höchstens Spuren.

Ammoniumion (NH_4'): Abgesehen von den vorhin erwähnten Fällen meistens Null, oder doch nur Spuren bis zu 0,05 mg in 1 Liter. Doch enthält auch Grundwasser aus Moorgegenden Ammoniumion manchmal in recht erheblicher Menge.

Freies Kohlendioxyd (CO_2): In weichen Wässern 15 bis 40 mg in 1 Liter; in harten Wässern nur vereinzelt anzutreffen.

Gesamthärte: Möglichst unter 6—7 mg-Äq. in 1 Liter. Man bezeichnet Wässer mit einer Gesamthärte von:

0—1,5 mg-Äq. in 1 Liter als sehr weich	
1,5—3	„ „ „ „ „ weich
3—4	„ „ „ „ „ mittelhart
4—6,5	„ „ „ „ „ ziemlich hart
6,5—11	„ „ „ „ „ hart
über 11	„ „ „ „ „ sehr hart

Gesundheitliche Bedenken stehen der Verwendung auch sehr harter Wässer nicht entgegen³⁾; die praktischen Schwierigkeiten, die bei ihrer Benutzung erwachsen, sind bekannt.

¹⁾ G. Walter und A. Gärtner, Tiemann-Gärtners Handbuch d. Untersuchung u. Beurteilung der Wässer. 4. Aufl. S. 748 (1895).

²⁾ Berichte der deutschen pharmazeutischen Gesellschaft 19, 140 (1909).

³⁾ Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung u. Beurteilung von Nahrungs- u. Genußmitteln usw. für das Deutsche Reich. Heft 2, S. 174 (1899). — K. B. Lehmann, Die Methoden der praktischen Hygiene. 2. Aufl. S. 241 (1901).

Kaliumpermanganatverbrauch (KMnO_4): Meist hält man 8—10 mg für 1 Liter Wasser für die zulässige obere Grenze; H. Klut gibt 12 mg an. Bei Moorwässern kommen vielfach weit höhere Zahlen vor.

Vielleicht wird es sich lohnen, in Zukunft neben den vorstehend erwähnten Werten auch denjenigen für Kaliumion bei der Beurteilung des Wassers mit heranzuziehen. A. Hebebrand¹⁾ hat nämlich darauf hingewiesen, daß ein höherer Gehalt von Kaliumion mit einer Vermehrung des Nitrations Hand in Hand geht und somit, gleich diesem, auf die Möglichkeit organischer Verschmutzung des Wassers hinweist. Diese Beziehung erscheint um so einleuchtender, wenn man sich daran erinnert, daß z. B. Aborts-Inhalt (Urin und Fäzes) neben etwa 0,9 Proz. Stickstoff auch 0,3 Proz. Kaliumion enthält, und eine größere Anzahl von J. König²⁾ mitgeteilter Wasseranalysen scheint die Richtigkeit der Hebebrandschen Anschauung zu bestätigen. H. Klut³⁾ bezeichnet ein Ansteigen des Kaliumiongehaltes über 8 mg in 1 Liter bereits als Verdachtsmoment.

Ein solches gegenseitiges Bedingen, wie das, auf das ich soeben hinwies, bzw. eine solche Häufung der Belastungsmomente, kann auch für andere Merkmale zutreffen und dann die Sicherheit unseres Urteiles über das betreffende Wasser wesentlich erhöhen. In diesem Sinne stellte J. König⁴⁾ z. B. den Satz auf, man dürfe „mit fast an Gewißheit grenzender Wahrscheinlichkeit“ schließen, daß ein Brunnen Zuflüsse aus verunreinigtem Boden erhält, wenn sein Wasser neben einem verhältnismäßig hohen Gehalt an Nitration gleichzeitig einen hohen Gehalt an Chlorion und auch an Sulfation aufweist. Er hat dann diesen Satz dahin ausgedehnt⁵⁾, daß unter Berücksichtigung der Zusammensetzung des natürlichen Grundwassers die Verunreinigung eines Brunnenwassers sich durch das gleichzeitige Ansteigen von Nitration, Sulfation, Chlorion, Natriumion, Kaliumion, Kalziumion und durchweg auch durch einen steigenden Gehalt an organischen Stoffen zu erkennen gibt. An eine derartige Heranziehung des Gesamtbildes der Analysenergebnisse im Verein mit den Resultaten der bakteriologischen Untersuchung werde ich alsbald nochmals erinnern müssen.

Nur der Vollständigkeit halber sei hier noch ausdrücklich erwähnt, daß bei der chemischen Wasserbegutachtung natürlich auch Temperatur, Aussehen, Geruch und Geschmack, sowie das qualitative Verhalten des Eindampfungsrückstandes beim Glühen (S. 490) berücksichtigt werden müssen. Und endlich sei der seltenen Fälle gedacht, in denen das Wasser direkt giftige Stoffe enthält. Meistens handelt es sich da um Verunreinigung von Brunnen durch Industrieabwässer. Wo solche in Betracht kommen können — und darüber wird die Ortsbesichtigung Aufschluß geben —, da muß das Programm der Wasseruntersuchung eine sachgemäße Erweiterung über den üblichen Rahmen hinaus erfahren. Ich rufe als Beispiel die Fälle in das Gedächtnis zurück, in denen z. B. freie Mineralsäuren⁶⁾ oder Baryumion⁷⁾ oder sogar Merkurion⁸⁾ in gesundheitsschädlicher Konzentration im Brunnenwasser nachgewiesen werden konnten. Auch über die gelegentliche Verunreinigung des Wassers einer städtischen Leitung durch Nitrobenzol⁹⁾ wird berichtet.

Unsere bisherigen Besprechungen bezogen sich ganz vorwiegend auf die hygienische Beurteilung des Wassers, und nur die Begutachtung seiner Eignung zur Kessel-

1) Verhandlungen der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte. 73. Versammlung zu Kassel. II, 1. S. 98 (1903); Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 7, 363 (1904).

2) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 8, 72 (1904).

3) Berichte der deutschen pharmazeutischen Gesellschaft 19, 153 (1909).

4) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 3, 232 (1900).

5) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 8, 71 (1904).

6) W. Kruse, Zeitschr. f. Hygiene u. Infektionskrankheiten 59, 22 (1908).

7) A. Bömer, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 8, 87 (1904).

8) A. Hasterlik, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 2, 137 (1899).

9) Chemikerzeitung 32, 960 (1908).

speisung haben wir nebenher schon gestreift. Es bedarf also noch der Erörterung einiger weiterer Punkte, die in erster Linie technischer — und nur in ihren Konsequenzen hygienischer — Natur sind, und die sich auf den Ferroion-, und Manganiongehalt des Wassers und ferner auf seine Angriffsfähigkeit auf Schwermetalle, insbesondere auf Blei, beziehen.

Ferroion¹⁾ ist ein regelmäßiger Bestandteil des Grundwassers; es erreicht mitunter Mengen von mehr als 10 mg in 1 Liter und kann vereinzelt bis zu 70 mg in 1 Liter steigen. Gesundheitliche Bedeutung kommt dem Eisengehalt des Wassers nicht zu; doch sind Mengen von mehr als 1,5 mg Ferroion in 1 Liter bereits für die meisten Menschen durch den Geschmack kenntlich, und Wasser, in denen dieser Grenzwert überschritten wird, sind in Beziehung auf ihren Genußwert minderwertig, auch schon deshalb, weil sie durch Trübung ein unappetitliches Ansehen gewinnen. Bei noch viel geringeren Konzentrationen aber treten bereits die bekannten Schädigungen im Wasserwerksbetrieb auf: das „Zurosten“ der Leitungsrohre durch sich abscheidendes Ferrihydroxyd, das namentlich dann, wenn es sich in den Scheiden der sogenannten Eisenbakterien (*Crenothrix* usw.) ablagert und starkes Aufquellen bedingt, rasch sehr voluminöse Knollen bilden und dadurch den Betrieb ernstlich gefährden kann. Als Grenzwert, bei welchem diese Gefahr beginnt, gibt man 0,2 bis 0,3 mg an. Wasser, die in ein Leitungsnetz eingespeist werden sollen, und deren Ferroiongehalt 0,2 mg in 1 Liter übersteigt, sind folglich dahin zu begutachten, daß ihre Benutzung nur unter Vorname sachgemäßer E n t e i s e n u n g zulässig ist. Kommt Fortleitung durch ein Rohrnetz nicht in Betracht, so liegt die Notwendigkeit einer Enteisenung erst bei höheren Konzentrationen vor; bei Einzelbrunnen kann man unter Umständen bis 0,7 mg in 1 Liter mit in Kauf nehmen²⁾. Für einzelne technische Betriebe, namentlich Färberei, Bleicherei, Papierfabrikation usw., sind unter Umständen schon Ferroiongehalte des Wassers von weniger als 0,1 mg im Liter schädlich.

Größere Mengen **Manganion**, wie sie in dem bekannten Breslauer Fall³⁾, auf den ich an dieser Stelle nicht näher eingehen kann, beobachtet wurden, gehören glücklicherweise zu den Seltenheiten; aber seit wir — zum Teil durch jene Kalamität veranlaßt — darauf achten lernten, wissen wir, daß es in kleinen Mengen recht häufig im Wasser gefunden wird⁴⁾. Die Schädigungen, die es auch in solch niedrigen Konzentrationen bedingt, zeigen sich einmal im Auftreten knollenartiger Ausscheidungen, die auch hier unter Mitwirkung von *Crenothrix* zustande kommen⁵⁾, häufiger aber noch darin, daß das Wasser die Wäsche, die in ihm gewaschen oder die beim Bleichen damit besprengt wird, gelblich bis braun färbt.

Aus meiner Erfahrung heraus kann ich mitteilen, daß fast immer, wenn mir derart gefärbte Wäsche zur Untersuchung vorlag, sich Manganverbindungen als die Ursache der Färbung erwiesen. Der Nachweis ist verhältnismäßig leicht zu bringen, vor allem auch, ohne daß man das betreffende Wäschestück zu opfern braucht. Ich spüle es in

¹⁾ B. Proskauer, Zeitschr. f. Hygiene 9, 148 (1890). — H. Klut, Berichte der deutschen pharmazeutischen Gesellschaft 19, 155 (1909).

²⁾ O. Spitta, Handbuch der Hygiene von M. Rubner, M. von Gruber und M. Ficker. II, 2, 95 (1911).

³⁾ H. Lührig, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 13, 441 (1907); 14, 40 (1907). — R. Woy, Zeitschr. f. öffentl. Chemie 12, 21 (1906); 13, 401 (1907). — F. Beyschlag u. R. Michael, Journal f. Gasbeleuchtung u. Wasserversorgung 51, 84 (1908). — Debusmann, Journal f. Gasbeleuchtung u. Wasserversorgung 51, 963 u. 990 (1908).

⁴⁾ E. von Raumer, Zeitschr. f. analyt. Chemie 42, 590 (1903). — H. Lührig, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 13, 454 (1907); Jahresbericht d. chemischen Untersuchungsamtes Breslau 1907/8, S. 44.

⁵⁾ A. Beythien, H. Hempel und L. Kraft, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 7, 217 (1904). — C. A. Neufeld, Zeitschr. f. Unters. der Nahrungs- u. Genußmittel 7, 478 (1904).

destilliertem Wasser, das mit Schwefelsäure angesäuert und mit etwas Wasserstoffperoxyd versetzt ist. Manganflecken gehen hierbei in Lösung; man dampft die wässrige Flüssigkeit zur Trockne ein, glüht den Rückstand schwach und nimmt ihn mit etwas Salzsäure und Wasser in der Wärme auf. Die erhaltene Lösung wird filtriert und nach dem Verfahren von Marshall (S. 493) qualitativ auf Manganion geprüft.

Über die Grenze, bei welcher die Schädigung der Wäsche beginnt, haben H. Lührig und W. Becker¹⁾ einiges mitgeteilt. Nach ihnen ist bei einem Manganionengehalt von 0,8 mg in 1 Liter Dunkelfärbung der Wäsche deutlich ausgeprägt, bei 1,2 mg sind gelbliche Streifen zu erkennen, und bei mehr als 1,5 mg ist das Wasser für Wäschereizwecke geradezu unbrauchbar. Diese Angaben entsprechen etwa auch meinen Erfahrungen, und sie können sehr wohl der Beurteilung zugrunde gelegt werden.

Eine Entmanganung des Wassers durch Lüftung gelingt nicht immer so leicht wie die Enteisung; doch ist auch sie mit Erfolg im Großbetrieb durchgeführt worden, sobald der Manganionengehalt nicht zu erheblich war²⁾.

Von den Fragen, die mit der Angreifbarkeit von Schwermetallen zusammenhängen, insbesondere von solchen, die als Material für Leitungsnetze dienen, ist diejenige des **Bleiangriffes** am sorgfältigsten studiert. Herr Geheimrat Paul hat bereits über die wichtigen Untersuchungen berichtet (S. 82), die im Kaiserlichen Gesundheitsamte über diesen Gegenstand angestellt wurden und zu einer vollständigen theoretischen und praktischen Klärung aller damit in Zusammenhang stehenden Erscheinungen führten³⁾. Sie geben ausreichende Grundlagen, um ein Wasser an der Hand der analytisch gefundenen Zusammensetzung daraufhin zu beurteilen, ob es bleilösende Eigenschaften besitzt. Im allgemeinen kann man sagen, daß die Löslichkeit des Bleis im Wasser direkt proportional der Konzentration des freien Kohlendioxyds, hingegen umgekehrt proportional dem Quadrat der Konzentration des Hydrokarbonations ist. Zunehmendes freies Kohlendioxyd vermehrt demnach die Löslichkeit des Bleis, zunehmendes Hydrokarbonation setzt sie bedeutend herab. Sind die Konzentrationen der eben besprochenen Bestandteile einem Bleiangriff günstig, so wird ihr Einfluß durch die Gegenwart anderer Anionen (Nitrat-, Chlor- und Sulfation) noch vermehrt; bei hoher Hydrokarbonation- und niedriger Kohlendioxydkonzentration ist dagegen die Wirkung dieser Anionen praktisch bedeutungslos.

Zur näheren Erläuterung dieser Angaben stelle ich in der folgenden Tafel (S. 512) die Konzentration der genannten Bestandteile im Wasser einiger jener Städte zusammen, in denen es gelegentlich zu Bleivergiftungen gekommen ist; statt des Hydrokarbonations ist — entsprechend unserem Analysenschema — der entsprechende Gehalt an („einfach gebundenem“) Karbonation eingesetzt.

Ermöglicht somit die chemische Analyse des Wassers ein Urteil über seine bleilösenden Eigenschaften, so wird man daneben doch noch das Bedürfnis empfinden, dieselben direkt auf experimentellem Wege zu ermitteln. Hierzu stehen zwei Verfahren zur Verfügung.

Das eine derselben, ursprünglich von St. Ružička⁴⁾ herrührend, ist in dem preußischen Ministerial-Erlaß vom 23. April 1907⁵⁾, betreffend die Gesichtspunkte für

¹⁾ Chemikerzeitung 32, 531 (1908).

²⁾ H. Lührig, Jahresbericht des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Breslau 1909/10, S. 29; 1910/11, S. 67. — H. Thiesing, Mitteil. aus d. Kgl. Prüfungsanstalt f. Wasserversorgung u. Abwasserbeseitigung Heft 16, S. 210 (1912).

³⁾ Th. Paul, W. Ohlmüller, R. Heise und Fr. Auerbach, Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte 23, 333 (1906); Zeitschr. f. analyt. Chemie 46, 66 (1907). — Fr. Auerbach, Zeitschr. f. Elektrochemie 1906, S. 428.

⁴⁾ Archiv f. Hygiene 41, 23 (1902). — P. Buttenberg, Gesundheits-Ingenieur 26, Nr. 15 (1903).

⁵⁾ Zeitschr. f. öffentl. Chemie 13, 255 (1907). — Gesetze und Verordnungen sowie Gerichtsentscheidungen, betr. Nahrungs- u. Genußmittel usw. 2, (1910).

1 Liter enthält mg	Calau ¹⁾	Dessau ²⁾	Emden ³⁾	Offenbach a. M. ⁴⁾	Wilhelms- haven ⁵⁾
Nitration (NO ₃ ['])	—	—	46—69	—	0
Chlorion (Cl ['])	12	21	30—40	1	17
Sulfation (SO ₄ ^{''})	—	36	28—33	7	8
Karbonation (CO ₃ ^{'''})	28—33	13	0	29	9
freies Kohlendioxyd (CO ₂)	31—34	27	57	34	64

Beschaffung eines brauchbaren, hygienisch einwandfreien Wassers, zur Benutzung vorgeschrieben. Danach werden Stücke halbierten Bleirohres mit Salpetersäure blank gebeizt, mit destilliertem Wasser sorgfältig abgespült und dann in einem verschlossenen, bis unter den Stopfen unter Vermeidung von Luftblasen gefüllten Standzylinder der Einwirkung von etwa 1 Liter des zu untersuchenden Wassers ausgesetzt. Nach frühestens 24 Stunden wird der Zylinder geöffnet, das mit einer reinen Pinzette gefaßte Bleirohr mehrere Male durch das Wasser auf- und niedergezogen und das — unfiltrierte — Wasser nach bekannten Methoden auf seinen Bleiionengehalt untersucht. Růžička benutzte hierzu ein kolorimetrisches Verfahren; mehr empfiehlt sich wohl die Anwendung des maÑanalytischen von B. Kühn (vergl. S. 495).

Abweichend hiervon ist die von Th. Paul, W. Ohlmüller, R. Heise und Fr. Auerbach⁶⁾ benutzte Arbeitsweise, derzufolge man beliebig große Wassermengen ohne Unterbrechung mit stets gleicher Geschwindigkeit (0,5 Stundenliter) an verhältnismäßig großen, metallisch reinen Bleioberflächen vorbeifließen läßt und alsdann 5 Liter dieses Wassers zur quantitativen Bestimmung auf seinen Gehalt an Bleiion nach Kühn verwendet.

Eine kritische Abwägung der Vor- und Nachteile beider Verfahren scheint mir zugunsten des letzteren zu sprechen. Es bedarf allerdings einer etwas minder einfachen Apparatur, aber es bietet von vornherein den Vorzug, am Schlusse beliebig große Wassermengen der Bleiion-Bestimmung zuführen zu können und damit eine erheblich größere Genauigkeit zu ermöglichen, als das erste Verfahren, bei dem nur 1 Liter Wasser zur Verfügung steht. Und dann kommt noch ein weiteres hinzu! Durch die Versuche von Paul, Ohlmüller, Heise und Auerbach ist erwiesen, daß bei ihrer Arbeitsweise Sättigung des Wassers mit Blei erzielt wird; für das Verfahren von Růžička ist nicht ohne weiteres das gleiche anzunehmen, da bei ihm das Blei der Einwirkung einer ruhenden Wassermenge (statt einer langsam vorbeifließenden) ausgesetzt ist, demnach — außer den unmittelbar benachbarten — nur jene Anteile des Wassers lösend wirken können, die durch Diffusionsströme zum aufgeschnittenen Bleirohr hingelangen. Schreitet also die Auflösung von Blei nicht bis zur vollen Sättigung der ganzen Wassermenge vor, so sind zwar die Versuchsergebnisse immer noch unter sich vergleichbar, solange die verwendeten Standgefäße und Bleirohre annähernd gleiche Abmessungen haben, aber die beobachteten Ausschläge werden kleiner sein als bei einer Versuchsanordnung, die zur Sättigung führt: eventuell ein weiterer Nachteil, der sich dem bereits erwähnten beigesellen könnte.

Beide Untersuchungsmethoden sind nur geeignet, eine Vorstellung von dem An- griff solcher Bleioberflächen zu geben, die teils metallisch blank geblieben, teils ober-

¹⁾ B. Proskauer, Zeitschr. f. Hygiene u. Infektionskrankheiten **14**, 292 (1893).

²⁾ Th. Paul, W. Ohlmüller, R. Heise und Fr. Auerbach a. a. O. S. 338 (1906).

³⁾ A. Liebrich, Zeitschr. f. angew. Chemie **11**, 703 (1898).

⁴⁾ Pullmann, Deutsche Vierteljahrsschrift f. öffentl. Gesundheitspflege **19**, 268, 271 (1887).

⁵⁾ E. Reichardt, Archiv der Pharmazie **225**, 861, 868 (1887).

⁶⁾ Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte **23**, 343 (1906).

flächlich in Bleikarbonat verwandelt wurden. Sie vermögen aber — wenigstens innerhalb der Zeit, auf die auch Dauerversuche im Laboratorium nur ausgedehnt werden können — nicht der Tatsache Rechnung zu tragen, daß durch Absätze aus dem Wasser die innere Oberfläche der Bleirohre inkrustiert und damit die Bleiaufnahme durch das Wasser wesentlich herabgesetzt werden kann. Es ist H. Klut¹⁾, der auf diesen Gesichtspunkt aufmerksam gemacht und ihn durch folgenden Versuch als zutreffend erwiesen hat.

An einem Zapfhahn der Berliner Wasserleitung wurde ein Bleirohr angebracht und das Wasser 24 Stunden lang darin stehen gelassen. Es wurden 5,9 mg Bleiion in 1 Liter Wasser gelöst. Hierauf wurde allmonatlich eine Wasserprobe aus der Bleileitung entnommen, nachdem das Wasser 24 Stunden lang darin gestanden hatte, und auf Bleiion quantitativ untersucht. In der Zwischenzeit ließ man das Wasser aus der Bleileitung täglich 1 bis 2 Stunden lang in dünnem Strahle abfließen. Schon nach einem Monat betrug der Bleiion-Gehalt nur noch 3,8 mg in 1 Liter; er sank im Verlaufe eines halben Jahres weiter bis auf 0,4 bis 0,5 mg herab und war nach etwa 1 $\frac{1}{2}$ Jahren nur noch 0,3 mg in 1 Liter. — Das benutzte Berliner Leitungswasser enthielt 23 mg Cl', 100 mg CO₃' und 9 mg CO₂ in 1 Liter; seine vorübergehende Härte betrug 3,7 mg-Äq. in 1 Liter²⁾.

Die allmähliche Abnahme des Bleiauflösungsvermögens ist darauf zurückzuführen, daß die Innenwandung der Bleileitung einen feinen Überzug von Kalziumkarbonat bekommen hatte, so daß das durchfließende Wasser dann nur noch wenig mit dem metallischen Blei in Berührung kam. Fragen wir nun, welche Wässer imstande sein werden, einen derartigen Schutzbelag zu bilden, so lautet die Antwort: nur solche, die ausreichende Mengen Kalziumion und Hydrokarbonation enthalten, und deren Kohlendioxydgehalt einem so geringen Partialdruck entspricht, daß der Zerfall des Hydrokarbonations unter Bildung von Karbonation $2\text{HCO}_3' \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{CO}_3'' + \text{H}_2\text{O}$ leicht von statten gehen kann. Diesen Anforderungen entsprechen jene Wässer, von denen Klut erfahrungsgemäß fand, daß sie nur anfangs Blei angreifen und allmählich einen Schutzbelag bilden, und als deren Kennzeichen er angibt, daß ihre vorübergehende Härte 2,5 mg-Äq. in 1 Liter übertrifft und daß sie gegen Pettenkofer's Rosolsäure-reagens (vergl. S. 481) noch nicht sauer reagieren. Derartige Wässer werden aber nicht nur geeignet sein, die schützende Inkrustierung zu bilden, sondern sie werden von vornherein schon — nach dem, was wir zuvor gehört haben — nur geringe Bleilösungsfähigkeit besitzen, so daß auch nach dieser Richtung hin die Heranziehung der von Klut aufgestellten Merkmale gerechtfertigt erscheint.

Die Maßnahmen zur Beseitigung einer Bleiauflösungsgefahr bestehen in einer Überführung des größten Teiles des im Wasser enthaltenen Kohlendioxydes in Hydrokarbonation. Das geschieht z. B. durch Zugabe von Natronlauge zum Rohwasser in geeigneter Menge: $\text{CO}_2 + \text{OH}' = \text{HCO}_3'$.

Die **Angreifbarkeit von Mörtel, Zement, Beton** durch Wasser hängt in ganz gleicher Weise, wie diejenige des Bleis, von dem Gleichgewicht zwischen dem im Wasser enthaltenen freien Kohlendioxyd und dem Hydrokarbonation ab. Experimentelle Studien hierzu teilten neuerdings J. Tillmans und O. Heublein³⁾ mit, die durch theoretische Betrachtungen von Fr. Auerbach⁴⁾ ergänzt wurden.

¹⁾ Vierteljahrsschrift für gerichtl. Chemie [3] 40, 330 (1910); Mitteil. aus d. Kgl. Prüfungsanstalt f. Wasserversorgung u. Abwässerbeseitigung Heft 13, S. 121 (1910).

²⁾ Die mitgeteilten Untersuchungsergebnisse beziehen sich — wie schon oben erwähnt — auf Wasser, das 24 Stunden in der Leitung gestanden hatte; bei regelmäßiger Benutzung der Leitung wäre der Bleiangriff praktisch viel geringer gewesen.

³⁾ Gesundheits-Ingenieur 35, 669 (1912).

⁴⁾ Gesundheits-Ingenieur 35, 869 (1912).

Ein Gehalt des Wassers an freiem Kohlendioxyd hat sich zuweilen auch als Ursache des **Angriffes eiserner Leitungsrohre** erwiesen. Das eiserne Rohrmaterial geht — selbst wenn es durch Asphaltanstrich geschützt ist — zunächst als Ferrohydrokarbonat in Lösung, um dann an anderen Stellen des Leitungsnetzes durch die Einwirkung gelösten Sauerstoffes als Rost abgeschieden zu werden. In Frankfurt a. M. hat sich als geeignetes Mittel zur Abstellung solcher Schäden gleichfalls die Umwandlung des freien Kohlendioxyds in Hydrokarbonation erwiesen. Sie erfolgt dort durch Rieseln des Rohwassers über Marmor¹⁾.

Über die Grenze, bei der die Schädlichkeit des freien Kohlendioxyds beginnt, hat H. Klut²⁾ einige Angaben gemacht. Nach seinen Beobachtungen rufen Wässer mit 8 bis 9 mg freiem Kohlendioxyd in 1 Liter noch keinen nennenswerten Schaden durch Angriff von Leitungsmaterial (Eisen, Blei, Kupfer, Zink und Zinn) hervor, es sei denn, daß sie sehr weich — unter 1,4 mg-Äquivalent Gesamthärte in 1 Liter — wären. Später hat er dann als umgekehrtes Merkmal angeführt³⁾, daß Wässer, die Pettenkofers Rosolsäurereagens gelb färben — das sind also, wie wir vorhin (S. 481) sahen, wiederum solche, die neben freiem Kohlendioxyd relativ wenig Hydrokarbonation enthalten —, auf Metalle erfahrungsgemäß zerstörend wirken.

Der Vollständigkeit wegen erwähne ich schließlich noch, daß die — immerhin ziemlich selten vorkommenden — Wässer, die gegen Methylorange sauer reagieren, also freie Mineralsäuren enthalten, selbstverständlich Metalle, sowie Mörtel, Zement und Beton anzugreifen vermögen⁴⁾.

Ergänzung der chemischen Untersuchung durch Ortsbesichtigung und bakteriologische Untersuchung.

Im vorangehenden Abschnitt unserer Betrachtungen mußten wir wiederholt die Notwendigkeit betonen, die chemische Untersuchung eines Trinkwassers durch eine bakteriologische Prüfung und durch Würdigung der am Orte der Entnahme herrschenden Zustände zu erweitern. Beide Ergänzungen fordern eine Tätigkeit an der Wassergewinnungsstelle, die natürlich am besten durch den Gutachter selbst vorzunehmen ist.

So sehr ich für die Richtigkeit dieser Grundsätze eintrete, so wenig kann ich mich darum doch jener extremen Meinung anschließen, die jede Wasserbegutachtung, die nicht mit solch persönlicher Tätigkeit an Ort und Stelle verbunden ist, als unzulässig bezeichnet, bzw. jegliche Untersuchung „ingesandter Wasserproben“ gänzlich verpönt. Soll man wirklich in all den Fällen, in denen eine — gewiß oft übel angebrachte — Sparsamkeit des Auftraggebers oder die große Entfernung vom Wohnsitz des Sachverständigen die Ortsbesichtigung unmöglich macht, darum ganz auf eine Begutachtung verzichten und eine vielleicht recht große Zahl von Wasserkonsumenten jahraus, jahrein Wasser von gänzlich unbekannter Beschaffenheit verwenden lassen? Oder sollte man statt dessen nicht lieber erwägen, ob vielleicht für die ausfallende Tätigkeit an Ort und Stelle ein einigermaßen brauchbarer Ersatz zu finden ist?

Für die Ortsbesichtigung darf in diesem Sinne die Verwendung von **Fragebogen** als **Notbehelf** gelten, die von dem Auftraggeber oder von dem mit der Herstellung der Gewinnungsanlage betrauten Ingenieur oder Brunnenmeister auszufüllen sind. Eine geeignete Form derselben, wie wir sie im Chemischen Laboratorium Fresenius seit

¹⁾ Scheelhaase, Journal f. Gasbeleuchtung u. Wasserversorgung 52, 822 (1909).

²⁾ Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 15, 368 (1908).

³⁾ H. Klut, Berichte der deutschen pharmazeutischen Gesellschaft 19, 140 (1909).

⁴⁾ A. Bömer, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 10, 139 (1905).

Jahrzehnten erfolgreich benutzen, ist früher veröffentlicht¹⁾ und auch in die „Vereinbarungen“ deutscher Nahrungsmittelchemiker aufgenommen worden²⁾. Sie suchen über all die Dinge, die sonst Gegenstand persönlicher Erhebungen sein müßten, Klarheit zu verschaffen, also z. B. bei Brunnen über die Art der Anlage, die Beschaffenheit der wasserführenden Schicht und den geologischen Aufbau der Gegend, die Lage und Art benachbarter menschlicher Niederlassungen, oder bei Quellen über Lage, geologische Verhältnisse, Fassung, Ergiebigkeit, etwa vorhandene Leitungen usw., ferner über Aussehen, Geruch, Geschmack und Temperatur des Wassers und mancherlei anderes. Auf Ausfüllung dieser Fragebogen, die gleichzeitig mit den Gefäßen für die Entnahme der Wasserproben zu versenden sind, soll man unbedingt bestehen.

Die Gesichtspunkte, unter denen die Ergebnisse der Ortsbesichtigung oder der Fragebogen-Beantwortung zu verwerten sind, bedürfen keiner weiteren Besprechung. Grundsatz muß hier sein, jedes Wasser, für das eine Beziehung zu Ablagerungsstätten frischen menschlichen und tierischen Unrates erwiesen ist, von der direkten Benutzung im Haushalt auszuschließen.

Wir wenden uns nunmehr der bakteriologischen Wasseruntersuchung zu, die wir selbstverständlich in dem Umfange, den die Prüfungsordnung für Nahrungsmittelchemiker vorsieht, also „unter Beschränkung auf die einfachen Kulturverfahren“, als unser berechtigtes Arbeitsgebiet beanspruchen.

Die Aufgaben der bakteriologischen Wasseruntersuchung sind verschieden, je nachdem es sich um die Kontrolle von Sandfilteranlagen für Oberflächenwasser-Filtration oder um die Begutachtung von Quell- oder Grundwasser handelt. In beiden Fällen ist es aber zunächst doch dieselbe Methode, die anzuwenden ist, das altbekannte Verfahren der **Keimzählung**. Für diese möchte ich eine sehr handliche Apparatur dringend empfehlen, die G. Frank³⁾ angegeben hat, und die wir im Chemischen Laboratorium Fresenius seit mehr als zwei Dezennien mit bestem Erfolg benutzen⁴⁾.

In einem kleinen verschließbaren Holzkästchen von 20 cm Länge, 12 cm Breite und 17 cm Höhe ist alles vereinigt, was bei der Anlage von Kulturen gebraucht wird. Das sind: zwei sterilisierte Fläschchen mit eingeriebenem Glasstopfen zur Entnahme des Wassers, ein Blechfutteral mit sterilisierten Pipetten zu je 1 ccm Inhalt und endlich 4 sterilisierte Kölbchen mit Nährgelatine. Letztere dienen gleichzeitig als Kulturgefäße; sie haben deshalb die abgeflachte Form einer Feldflasche (nach Rozsahegyí) und tragen auf der einen Flachseite die bekannte Einteilung in Quadrate zur Erleichterung des Zählens der Bakterien-Kolonien; der Hals ist in üblicher Weise durch einen sterilisierten Wattlepfropfen verschlossen.

Bei Anlage der Kulturen verflüssigt man zunächst die Gelatine durch Eintauchen der Kölbchen in warmes Wasser oder durch vorsichtiges Fächeln über einer Spiritusflamme, dann entnimmt man die Wasserprobe in die sterilen Gefäße, bringt davon — bzw. von einer entsprechenden Verdünnung — in jedes der Kölbchen je 1 ccm und läßt die Gelatine dann bei horizontaler Lage der Kölbchen — die Quadratseite nach unten gewendet — erstarren. Unter Umständen unterstützt man diese Erstarrung durch vorsichtiges Auflegen von Eisstückchen und packt schließlich, wenn die Arbeit beendet ist, alles wieder in das Kästchen ein, das man alsdann in eine beigegebene passende Versandkiste einsetzt und mit der nächsten Post- oder Eilfrachtgelegenheit in das Laboratorium gelangen läßt. Für die Versendung im Hochsommer benutzt man Versandkisten

¹⁾ E. Hintz, Zeitschr. f. öffentl. Chemie 4, 366 (1898).

²⁾ Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- u. Genußmitteln usw. für das Deutsche Reich. Heft 2, S. 178 (1899).

³⁾ Zeitschr. f. analyt. Chemie 30, 305 (1891).

⁴⁾ Auf Wunsch vieler Hörer dieser Fortbildungskurse wird der Apparat jetzt von der Firma Paul Altman, Berlin NW, Luisenstr. 47, in den Handel gebracht.

mit Zinkblechinsatz, den man mit einer Mischung von Torfmull und feingehackten Eisstücken beschickt; man läuft dann nicht Gefahr, daß die Gelatine unterwegs schmilzt. Nach Eintreffen im Laboratorium werden die Kulturen in üblicher Weise beobachtet und die zur Entwicklung gelangenden Kolonien gezählt.

Vielfältige Erfahrungen haben gelehrt, daß die beschriebene Apparatur auch von geschickten Laienhänden richtig bedient werden kann. In all den Fällen, in denen wir aus äußeren Gründen die Probenahme nicht selbst erledigen können oder sollen, senden wir im Chemischen Laboratorium Fresenius dem Auftraggeber ein solches fertig vorbereitetes Kästchen und eine gedruckte Anleitung zur Benutzung desselben. Man findet letztere in der zitierten Arbeit von Frank. Öfter wird der Arzt oder Apotheker des Ortes die Beschickung des Apparates übernehmen können, öfter wird aber der Lehrer oder ein anderer Laie herangezogen werden; unsere Erfahrungen zeigen, daß in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle die Kulturen richtig angelegt werden, so daß ihre weitere Beobachtung durch den Chemiker im Laboratorium zu brauchbaren Ergebnissen führt. Es ist also auch bei Einleitung der bakteriologischen Untersuchung im Notfalle ein ausreichender Ersatz für die persönliche Tätigkeit des Forschers an Ort und Stelle möglich.

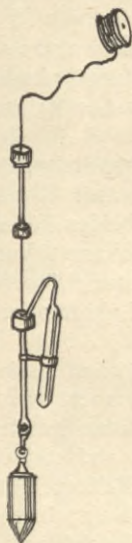


Fig. 23

Einige Worte zunächst noch über die Probenahme des Wassers für die bakteriologische Untersuchung! Immer wird man die Auslaufstelle des Wassers — sei es eine Quelfassung, ein Leitungshahn, ein Pumpenausfluß usw. — sorgfältig auf Sauberkeit prüfen, nochmals reinigen und, falls die Ausflußöffnung von Metall ist, mit der Flamme, eventuell der einer Lötlampe, wiederholt bestreichen. Das in den Leitungsrohren oder in dem Pumpwerk stehende Wasser ist durch genügend langes Abfließenlassen zu entfernen. Die Wasserproben sind in sterilisierten Gläsern mit eingeriebenen Glasstopfen aufzufangen; der Rand dieser Gläser ist zuvor abzuflammen, ebenso der Stopfen vor dem Wiederaufsetzen. Zur Probenahme von Wasser aus offenen Brunnen, Weihern usw. empfehle ich den Apparat von Sclavo-Czaplewski¹⁾ (Figur 23), dessen Handhabung aus der Abbildung hervorgeht. In der Hauptsache besteht er aus einem sterilisierten luftleeren Glasröhrchen mit ausgezogener und zugeschmolzener Spitze. Dasselbe wird, mit einem Gewichte beschwert, an der zur Entnahme bestimmten Stelle bis zur gewünschten Tiefe unter Wasseroberfläche hinabgelassen; dann läßt man an der Senkschnur ein Fallgewicht herabgleiten, das die Spitze des Röhrchens abschlägt, in das nunmehr das Wasser eindringen kann.

Wesentliche Abänderungen hat das Verfahren der Keimzählung, nachdem ihm bereits vor Jahren seine bestimmte Form aufgeprägt wurde, kaum mehr erfahren. Noch immer bedienen wir uns vor allem als Nährboden der allbewährten Peptonfleischwassergelatine oder Peptonfleischextraktgelatine²⁾. Ein Ersatz derselben durch Albumose-Agar, den W. Hesse und Niedner³⁾ früher einmal empfohlen, hat sich nicht eingebürgert, hauptsächlich wohl deshalb, weil P. Th. Müller⁴⁾ zeigen konnte, daß man auf ihm meistens viel mehr

¹⁾ Hygienische Rundschau 3, 199 (1893).

²⁾ R. Abel, Bakteriologisches Taschenbuch. 10. Aufl. S. 10 u. 12 (1910).

³⁾ Zeitschr. f. Hygiene u. Infektionskrankheiten 29, 454 (1898).

⁴⁾ Archiv für Hygiene 38, 350 (1900); Zentralblatt f. Bakteriologie, I. Abt., Orig. 33, 749 (1903).

-- Vergl. auch W. Hesse und Niedner, Zeitschr. f. Hygiene u. Infektionskrankheiten 42, 179 (1903); St. M. de Gage und E. B. Phelps, Zentralblatt f. Bakteriologie, I. Abt., Orig. 32, 920 (1902).

Kolonien — unter Umständen 100 bis 200mal soviel — findet, wie auf Nährgelatine. Diese Erhöhung der Keimzahl zeigt sich namentlich augenfällig bei verhältnismäßig reinen Wässern und tritt bei verschmutzten Wässern viel weniger in Erscheinung. Sonach vermindert sich der Unterschied zwischen reinem und schmutzigem Wasser, und der Albumose-Agar ist deshalb minder geeignet zur Beurteilung des Reinheitszustandes. Wir werden freilich gleich hören, daß man neuerdings beginnt, ihm in einem anderen Sinne Beachtung zu schenken.

Wie lange soll man nun die angelegten Kulturen beobachten, wie lange die Zählung fortsetzen, ehe man das Ergebnis als endgültig ansieht? Das ist eine Frage, die nicht zu allen Zeiten gleich beantwortet wurde. Anfangs neigte man zu der Meinung, daß man bereits nach etwa 24 Stunden ein abschließendes Resultat gewinnen könne, hat aber immer eindringlicher erfahren müssen, daß bei verlängerter Beobachtungsdauer zahlreiche, im Anfang nicht sichtbare Kolonien noch bemerkbar werden. So hat man schließlich die abschließende Zählung vielfach erst am vierzehnten Tage vorgenommen. Welche Schwierigkeiten eine solch lange Ausdehnung in der Praxis mit sich bringen kann, brauche ich nicht erst auseinander zu setzen; es ist klar, daß dann das Ergebnis häufig viel zu spät abgeliefert wird, um dem Wasserwerkspraktiker noch nützlich zu sein. Deshalb hat man auf Verminderung der Beobachtungsdauer gesonnen. Eine solche ließ sich freilich nicht im Sinne einer Anregung von F. A b b a¹⁾ durchführen, der die nach einer bestimmten kürzeren Zeit festgestellten Keimzahlen mit gewissen Durchschnittsfaktoren zu multiplizieren vorschlug, um zur endgültigen Keimzahl zu gelangen. Diese Faktoren sind natürlich um so größer, je kürzer die wirkliche Beobachtungsdauer war; sie betragen nach A b b a z. B. für eintägige Zählung 100, für zweitägige 4,55, für sechstägige 1,83. Daß man auf diesem Wege in vielen Fällen merklich irreführt wird, ergibt leicht die Erfahrung. Die Lösung des Problems glaubt man neuerdings darin gefunden zu haben, daß man die Gelatinekulturen im Brütschrank bei 22° bebrütet und nach 48 Stunden die entwickelten Kolonien endgültig zählt.

Die so gewonnenen Keimzahlen sind natürlich andere — und zwar niedrigere — als die nach 14tägiger Beobachtung in einem kühlen Zimmer erhaltenen, sie geben aber — auch nach meiner persönlichen Erfahrung — ausreichende Anhaltspunkte zur Unterscheidung minder reinen Wassers von reinem, genügen also in den meisten Fällen für die Beurteilung. Nur für einen Fall muß ich die Zählung nach 48 Stunden als unzulänglich bezeichnen; sie bringt nämlich etwaige geringe Schwankungen in der bakteriologischen Beschaffenheit reiner Wässer nicht immer ans Licht. Ich denke da an die Wahrnehmung, daß Grundwässer, deren Keimzahl bei 14tägiger Beobachtung lange Zeit ganz gleichmäßig Null oder nur etwa 1 bis 2 gewesen war, unvermutet auf einmal Keimzahlen von 20 bis 25 in 1 ccm zeigten. So geringfügig eine solche Zunahme an sich noch sein mag, für die hygienische Beurteilung ist sie dennoch von hoher Bedeutung, weil sie auf Unregelmäßigkeiten in der Ergänzung des zufließenden Wassers hindeutet. Meistens war nun diese geringe Erhöhung der Keimzahl nach 48 Stunden noch nicht deutlich wahrzunehmen, und sie wäre also dem Sachverständigen entgangen, hätte er nach dieser Zeit die Beobachtung abgebrochen. Ich möchte deshalb raten, in entsprechenden Fällen ein nach 48stündiger Zählung gefundenes günstiges Ergebnis noch nicht als endgültig anzusehen und die Zählung — sofern es irgend angeht — wenigstens noch an zwei oder drei folgenden Tagen fortzusetzen.

Einen neuen Weg zur Abkürzung der Beobachtungsdauer bei der Keimzählung scheinen die Ergebnisse einer Arbeit von O. S p i t t a und A. M ü l l e r²⁾ zu eröffnen, in

¹⁾ Zeitschr. f. Hygiene u. Infektionskrankheiten 33, 372 (1900).

²⁾ Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte 33, 145 (1910).

der ein „Sprühverfahren“ zur Anlage von Kulturen beschrieben ist. Das zu untersuchende Wasser wird dabei in einen Porzellantrichter mit eingelassener poröser Filterplatte gebracht und mittels Durchleiten von Druckluft durch den Trichterschwanz verstäubt. Die entstehenden außerordentlich feinen Tropfen fängt man in einer mit Nährgelatine beschickten, umgekehrt über den Trichter gestülpten Petrischale auf, und man kann so, je nach Bedarf, 30 bis 200 mg Wasser zur Aussaat bringen. Wie die Untersuchungen Spittas und Müllers ergaben, geht bei derartig angelegten Kulturen das Auswachsen der Keime zu Kolonien so schnell vor sich, daß die Entwicklung nach 24 Stunden im wesentlichen abgeschlossen ist. Nach dieser Zeit wäre man also in der Lage, die endgültige Zählung vorzunehmen; bei der Verwertung der Ergebnisse ist aber zu berücksichtigen, daß man bei der Wasseruntersuchung nach dem Sprühverfahren weit höhere Keimzahlen (bis um das 63fache) erhält als nach der üblichen Gußplattenmethode.

Die zuvor angestellten Betrachtungen lehrten, daß die bei dem Kulturverfahren gefundene Keimzahl von der Zusammensetzung des Nährbodens¹⁾, von der Art seiner Beschickung, von der Bebrütungstemperatur und endlich von der Beobachtungsdauer abhängt, daß sie also nur in Ausnahmefällen der wahre Ausdruck für die Zahl der in 1 cm Wasser enthaltenen Bakterien sein kann. Wiederholt hat man deshalb versucht, eine direkte mikroskopische Zählung der Mikroorganismen im Wasser — unter Ausschluß irgendeiner vorangehenden Koloniebildung auf erstarrten Nährböden — vorzunehmen, und man hat so nicht nur die erwähnten Nachteile vermeiden, sondern vor allem gleichfalls das Ziel einer Abkürzung der Untersuchungsdauer erreichen wollen. In diesem Sinne hat man wohl auch gelegentlich an die Zählung im Ultramikroskop gedacht, ein Verfahren, von dem man aber leicht erkennt, daß bei ihm alle im Wasser enthaltenen dispersen Teile ermittelt, also lebende und tote Bakterien, wie auch suspendierte und kolloidal gelöste Stoffe sämtlich in gleicher Weise gewertet werden. Eine Einbürgerung einer solchen Arbeitsweise in die Praxis ist mir nicht bekannt geworden.

Ein direktes Verfahren zur Zählung der zuvor gefärbten Bakterien, das ursprünglich von A. Klein²⁾ herrührt, prüfte F. H. Hehewerth³⁾ nach. Er strich von dem mit dem gleichen Volum Farbstofflösung versetzten Wasser eine Platinöse von bestimmter Kapazität auf ein Deckglas aus, trocknete und zählte unter dem Mikroskop 50 Gesichtsfelder aus. Die Methode, die sich in dieser Form nur für sehr keimreiche Wässer eignet, ist während des Druckes dieser Vorlesungen von P. Th. Müller⁴⁾ dadurch wesentlich verbessert worden, daß sie mit einer Konzentrationsfällung der Bakterien verbunden wurde. Müller gibt zu 100 ccm des zu untersuchenden Wassers etwa 5 ccm Formalin und 5 Tropfen basischer Ferrichloridlösung. Unter Mitwirkung der im Wasser gelöst vorkommenden Hydrokarbonationen entsteht ein Niederschlag von Ferrihydroxyd ($\text{Fe}^{+++} + 3\text{HCO}_3' = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{CO}_2$), und dieser reißt erfahrungsgemäß etwa 99% aller vorhandenen Mikroorganismen mit nieder. Man versetzt ihn, nach Entfernung der über ihm stehenden klaren Flüssigkeit durch Abgießen, behufs Färbung der Bakterien mit 5 Tropfen konzentrierter alkoholischer Gentiana-violettlösung und bringt sein Volum alsdann durch Zentrifugieren und Abgießen auf 1 ccm. Dann entnimmt man von ihm — nach sorgfältigem Durchmischen — mittels einer feinen Pipette genau 0,02 ccm, breitet diese auf einem Objektträger möglichst genau und gleichmäßig auf dem Raum von 1 qcm aus und trocknet schließlich das Präparat

¹⁾ Vergl. auch W. C. C. P a k e s, Zentralbl. für Bakteriologie, II. Abt., 7, 386 (1901); Fr. P r a l l, Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte 18, 436 (1902).

²⁾ Zentralbl. f. Bakteriologie, I. Abt., Orig. 27, 834 (1900).

³⁾ Archiv f. Hygiene 39, 321 (1901).

⁴⁾ Archiv f. Hygiene 75, 189 (1912).

durch vorsichtiges Erwärmen. Die Bakterien erscheinen dann unter dem Mikroskop scharf und deutlich violett gefärbt auf gelbem bis gelbbraunem Grunde. Zur Zählung dient $\frac{1}{12}$ homogene Immersion und Okular 2 von Zeiß; die Tubuslänge wird so eingestellt, daß der Durchmesser des Gesichtsfeldes genau 0,25 mm, der Flächeninhalt demnach 0,05 qmm ist. Ein solches Gesichtsfeld enthält dann durchschnittlich die aus 0,001 ccm Wasser stammenden Bakterien. Zählt man also etwa 35 bis 40 verschiedene Gesichtsfelder durch, so hat man den Durchschnittswert dieser Einzelzählungen nur mit 1000 zu multiplizieren, um die gesuchte Keimzahl in 1 ccm zu finden.

Auch dieses Verfahren ist — wie man leicht aus dem hohen Faktor erkennt, mit dem am Schluß multipliziert wird — vorwiegend für die Untersuchung keimreicherer Wässer bestimmt; doch berichtet sein Urheber, daß es sich ihm nicht minder für die Auszählung sehr keimarmer als geeignet erwies. Wie zu erwarten, sind die gefundenen Keimzahlen um das vielfache höher (teilweise mehr als tausendmal so hoch) als die Zahl der auf Nährgelatine wachsenden Kolonien; ferner umschließen sie nicht nur die lebenden, sondern auch die abgestorbenen Organismen. Bei Anwendung der Methode dürfen deshalb die Ergebnisse gleichfalls nicht an der Hand der nach bisheriger Arbeitsweise gewonnenen Erfahrungen beurteilt werden, vielmehr bedarf es der Aufstellung neuer, besonderer Grundlagen, die übrigens Müller in seiner Abhandlung bereits formuliert hat. Wieweit sich diese bei Ausdehnung der Erfahrungen bestätigen, und ob sich dann das Verfahren in die Praxis einzubürgern vermag, muß abgewartet werden; es würde neben anderen Vorzügen auch noch den besitzen, daß die Notwendigkeit einer sofortigen Untersuchung des Wassers unmittelbar nach der Probenahme fortfällt, da man die mit 2,5 bis 5% Formalin versetzten Proben nach Müller ruhig transportieren oder stehen lassen kann, ohne daß eine Veränderung zu befürchten wäre¹⁾.

Den vorstehenden Ausführungen über die Keimzählung sind einige Bemerkungen über die Verwertung der dabei gewonnenen Ergebnisse hinzuzufügen. Sie gestaltet sich sehr einfach, sobald es sich um nichts anderes als um die **Kontrolle von Sandfilterwerken** für Oberflächenwasser handelt. Für diese gilt heute noch unverändert die Norm, die in den im Kaiserlichen Gesundheitsamte ausgearbeiteten und durch Rundschreiben des Reichskanzlers vom 13. Januar 1899 erlassenen „Grundsätzen für die Reinigung von Oberflächenwasser durch Sandfiltration“²⁾ festgelegt ist, d. h. die in § 1a festgelegte Grenzzahl von 100 Keimen ist heute noch verbindlich, und sie bezieht sich — wie die als Anlage zu § 4 mitgeteilten Vorschriften zur Ausführung der bakteriologischen Untersuchung ausdrücklich besagen — auf eine Kultur auf Peptonfleischextraktgelatine und auf eine Zählung nach 48 Stunden. Wir wollen und müssen diese Grenzzahl gebrauchen und beanstanden folglich jedes Filter als ungenügend, das ein „Reinwasser“ mit mehr als 100 Keimen in 1 ccm liefert; zum Verständnis einiger sogleich zu erwähnenden neueren Bestrebungen werden wir aber gut tun, uns die innere Bedeutung dieser Norm etwas näher vor Augen zu führen.

Wiederholt — neuerdings z. B. von C. Flügg e³⁾ — wurde darauf hingewiesen, daß man eigentlich ein genaueres Maß für die Wirksamkeit eines Sandfilters erhält, wenn man ermittelt, welcher Prozentsatz der im Rohwasser vorhandenen Keime noch im filtrierten Wasser vorhanden ist. G. Kabrhe l⁴⁾ versuchte sogar, die äußerste Grenze zu bestimmen, die in diesem Sinne erreichbar ist, und glaubt auf Grund

¹⁾ E. Hesse, Archiv f. Hygiene 80, 13 (1913), teilt während des Druckes mit, daß nach seinen Erfahrungen das Verfahren von Müller „wegen mehrfacher und recht erheblicher Fehlerquellen selbst eine nur einigermaßen zuverlässige Zählung ausschließt“.

²⁾ Zeitschr. f. öffentl. Chemie 5, 77 (1899).

³⁾ Offizieller Bericht über die 25. Hauptversammlung des preußischen Medizinalbeamten - Vereins. S. 20 (1908).

⁴⁾ Archiv f. Hygiene 76, 262 (1912).

seiner Versuche, daß bei guten Filteranlagen eine Keimverminderung im Verhältnis von 100:0,014 möglich ist; nach Flügg e ist allerdings schon eine Herabsetzung im Verhältnis 100:0,3 praktisch ausreichend. Wollte man jedoch nach diesen Gesichtspunkten die Kontrolle von Filterwerken durchführen, so würde man eine recht große Arbeit leisten müssen, weil ja zur Keimzählung im Reinwasser noch die regelmäßige Keimzählung im Rohwasser hinzuzutreten hätte. Wohl um eine derartige Mehrbelastung zu vermeiden, hat man sich dafür entschieden, an Stelle der charakteristischen relativen Filterleistung den absoluten Effekt, d. h. nur die Eigenschaften des erzielten Filtrates, festzustellen. Und zugunsten der hierfür aufgestellten Grenzzahl spricht nicht nur die Tatsache, daß sie auf Grund einer reichen und sicheren Erfahrung gewonnen wurde, sondern weiter auch der Umstand, daß bei der notorisch auf viele Tausende sich belaufenden Keimzahl jener Rohwässer, für die eine Filtration erforderlich ist, eine Zurückführung auf 100 Keime unter allen Umständen auch eine sehr erhebliche prozentische Verminderung bedeutet.

C. Flügg e wies in der eben angeführten Abhandlung darauf hin, daß die Ergebnisse auch dieses vereinfachten Systems der Filterüberwachung erst am dritten Tage vorliegen, für die Wahrung hygienischer Interessen also viel zu spät kommen. So kann ihnen nur der Wert eines Hilfsmittels zur technischen Betriebsüberwachung zuerkannt werden. Daraus folgt zunächst die Notwendigkeit einer daneben hergehenden — im wesentlichen auf regelmäßiger Besichtigung beruhenden — sachverständigen „hygienischen Überwachung“ der Filterwerke, die jede Abnormität rechtzeitig zu erkennen und ihre schädlichen Folgen zu vermeiden gestattet. Andererseits wird man aber auch gern versuchen, die Kontrolle durch Keimzählung so auszugestalten, daß sie in kürzerer Zeit durchgeführt werden kann. Flügg e verspricht sich in diesem Sinne Vorteile von einem Ersatz der Nährgelatine durch Hesse und Niedners Albumose-Agar-Nährboden, bei welchem die Züchtungsdauer auf weniger als 24 Stunden eingeschränkt werden könnte. Ob für eine solche Arbeitsweise, für die ohnedies erst bestimmtere Vorschriften festzulegen wären, die Grenzzahl 100 unverändert beibehalten werden könnte, bedarf noch der Feststellung.

Eine erhebliche Beschleunigung der Kontrolle von Sandfiltern erwartet P. Th. Müller¹⁾ von der Heranziehung seines vorhin beschriebenen Verfahrens der direkten Keimzählung, allerdings im Sinne einer Vergleichung der Keimzahlen von Rohwasser und Reinwasser, also einer Feststellung des relativen Filtereffektes.

Wesentlich andere Aufgaben als bei der Filterüberwachung will die bakteriologische Untersuchung bei der **Begutachtung von Quell- und Grundwasser, natürlichem filtriertem Flußwasser, künstlichem Grundwasser und Talsperrenwasser** lösen. Daß es sich auch hier nicht um direkte Prüfungen auf pathogene Bakterien handelt, daß solche vielmehr speziellen epidemiologischen Feststellungen — und damit der Zuständigkeit des Mediziners — vorbehalten bleiben, ist geläufig genug und bedarf deshalb keiner weiteren Erörterung. In welchem Sinne andererseits die Ergebnisse der Keimzählung für unsere Arbeit zu verwerten sind, das findet man besonders klar in Absatz A, I, 4 der Bundesratsanleitung für die Einrichtung, den Betrieb und die Überwachung öffentlicher Wasserversorgungsanlagen vom 16. Juni 1906²⁾ zusammengefaßt. Es heißt da: „Führt ein zufließendes Quell- oder Grundwasser bei sachgemäßer Probenahme dauernd oder zu Zeiten mehr als vereinzelt Bakterien, so ist das ein Zeichen, daß die Bodenfiltration an der einen oder anderen Stelle oder in weiteren Gebieten nicht ausreicht. Eine Gefahr liegt alsdann vor, wenn das schlecht filtrierende Gebiet der Verunreinigung durch mensch-

¹⁾ Archiv f. Hygiene 75, 219 (1912).

²⁾ Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 12, 301 (1906); Zeitschr. f. öffentl. Chemie 12, 267 (1906); Gesetze u. Verordnungen sowie Gerichtsentscheidungen, betr. Nahrungs- u. Genußmittel 2, 27 (1910).

liche Schmutzstoffe ausgesetzt ist; sie kann unter Umständen auch bei Verunreinigung durch tierische Schmutzstoffe vorhanden sein. In dem ruhenden oder langsam sich erneuernden Wasservorrat von Brunnen, Quellstuben, Sammelbehältern und dergl. findet erfahrungsgemäß eine gewisse Vermehrung von Bakterien statt, welcher, sofern das zufließende Wasser einwandfrei ist und die Behälter gegen Verunreinigungen von außen geschützt sind, eine Bedeutung für die Bewertung des Wassers nicht beizumessen ist.“ Diese Sätze werden in den der „Anleitung“ beigegebenen „Erläuterungen“ noch näher begründet.

Als wichtigster Grundsatz bei der gesamten bakteriologischen Beurteilung der Quell- und Grundwässer erscheint mir, daß von dem Gebrauch jeglicher Grenzzahl abzusehen ist, daß also vor allem — worauf auch B. Proskauer¹⁾ ausdrücklich hinwies — nicht die für die Überwachung der Sandfilterwerke gültige, ebensowenig aber auch die durch einige Kommissionsbeschlüsse²⁾ empfohlene Zahl von 250 bis 300 Keimen einseitig herangezogen werden darf. Nach meiner Auffassung sollte man von Quellwässern und von Grundwässern jeder Art — also einschließlich künstlichen Grundwassers und natürlich filtrierten Flußwassers — zunächst verlangen, daß sie praktisch keimfrei sind, d. h. daß ihre durch Koloniezählung auf Nährgelatine ermittelte Keimzahl, wenn auch nicht geradezu gleich Null ist, so doch den Wert Null nur um wenige Einheiten überschreitet. Ist diese Forderung nicht mehr erfüllt, so hängt die Beurteilung des Wassers von der Erörterung der Frage ab, die die zitierte Bundesratsanleitung in den Vordergrund rückt, von der Frage nämlich, ob die durch das Vorkommen von Keimen erwiesene unzureichende Bodenfiltration die Gefahr einer Verunreinigung mit Schmutzstoffen bedingt.

Entscheidung hierüber wird man in erster Linie an Hand der Ergebnisse der Ortsbesichtigung treffen müssen; außerdem wird für dieselbe eine Heranziehung der bei der chemischen Analyse gefundenen Resultate vielfach nützlich sein. Die maßgebenden Gesichtspunkte für eine derartige Kombination bakteriologischer und chemischer Befunde sind bereits in den Vereinbarungen deutscher Nahrungsmittelchemiker³⁾ enthalten; ich gebe die betreffenden Sätze, der Vollständigkeit halber, hier wieder.

„Trifft bei einem Wasser hohe Keimzahl mit dem Vorhandensein von Ammoniumion, Nitrition, großen Mengen gelöster organischer Stoffe (hohem Permanganatverbrauch, Schwärzen des Abdampfungsrückstandes beim Erhitzen, Albuminoidammoniak usw.) zusammen, so muß das Wasser unbedingt verworfen werden. Liegt hoher Keimgehalt einerseits und liegen andererseits keinerlei belastende Umstände hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung vor, so ist die Vermutung berechtigt, daß das Wasser rein ist. Die hohe Keimzahl kann dann bedingt sein durch Fehler in der Wassergewinnungsanlage. In einem solchen Falle muß zunächst die Wassergewinnungsanlage einer genauen Musterung unterworfen werden.“

„Ist ein Wasser verhältnismäßig reich an gelösten Bestandteilen im Gesamten, und weist es hohe Gehalte an Nitraten und Chloriden auf bei gleichzeitigem Vorhandensein von Ammoniumion und mittleren Mengen von gelösten organischen Stoffen, so entstammt das Wasser einem verunreinigten Boden, wie er sich als Untergrund von Städten, Gehöften usw. häufig findet. Ein solches Wasser kann bei einer einzelnen Untersuchung niedrige Keimzellen geben, aber bei einer Wiederholung nach Wochen hohe, ja auch sehr hohe Keimzahlen. Wenn man bei niedrigem Keimgehalt auf Grund

¹⁾ Journal f. Gasbeleuchtung u. Wasserversorgung 51, 865 (1908).

²⁾ Vergl. E. Hintz, Zeitschr. f. öffentl. Chemie 4, 114 u. 372 (1898).

³⁾ Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- u. Genußmitteln, sowie Gebrauchsgegenständen für das deutsche Reich. Heft II, S. 177 (1899). — Vergl. auch E. Hintz, Zeitschr. f. öffentl. Chemie 4, 114 u. 372 (1898).

einer einmaligen Untersuchung ein solches Wasser auch nicht geradezu beanstanden muß, so dürfte es doch stets geraten sein, darauf hinzuweisen, daß ein solches Wasser unter anderen Verhältnissen verunreinigt werden kann. Denn während zu einer Zeit die Filtrationsfähigkeit des Bodens noch eine genügende war, kann sie unter anderen meteorologischen Verhältnissen nicht mehr ausreichen, und dann kann eine Verunreinigung des Wassers eintreten.“

Die letzten Sätze erweisen bereits die Unzulänglichkeit einer einmaligen Feststellung der Keimzahl; aber auch noch aus anderen Gründen müssen wir die regelmäßige Wiederholung der bakteriologischen Untersuchung als dringend notwendig anerkennen. Vermag doch sie allein, uns ausreichend über die Konstanz der Keimarmut einer Wassergewinnungsanlage zu unterrichten, die wir unbedingt fordern müssen. Erfährt ein sonst keimarmes Wasser eine praktisch in Betracht kommende Zunahme der Keimzahl, so wird diese immer zu Bedenken Anlaß geben, und zwar — wie ich bereits ausführte (S. 517) — auch dann, wenn die schließlich erreichten Keimzahlen noch relativ niedrig sind. Jede derartige Wahrnehmung, so unbedeutend der beobachtete Ausschlag nach oben auch sein mag, weist auf ungünstige Veränderungen im Zuflußgebiet des vielleicht seither als brauchbar befundenen Wassers hin und fordert gebieterisch, daß es wenigstens während der Dauer des abweichenden Zustandes von der Verwendung als Trinkwasser ausgeschlossen wird. Die hierzu nötigen Maßnahmen rechtzeitig zu ergreifen, ermöglicht aber nur die regelmäßig wiederholte bakteriologische Überwachung, indem sie vorbeugende Maßregeln zu treffen erlaubt und damit Gefahr verhütet.

Das letzte bezieht sich vorwiegend auf Wasserversorgungen, die natürlich filtriertes Flußwasser oder sogenanntes künstliches Grundwasser¹⁾ — d. h. Wasser aus Brunnengalerien in der Nachbarschaft von Anreicherungsbecken oder Anreicherungsgräben — benutzen. Derartige Wasserwerke können durch Hochwasser der Flüsse bzw. der von diesen gespeisten Anreicherungsgräben vorübergehend nachteilig beeinflusst werden²⁾; solche Einflüsse erstrecken sich aber in der Regel nicht auf sämtliche Brunnen, sondern meistens nur auf einzelne derselben. Diese lehrt die regelmäßige bakteriologische Kontrolle leicht kennen, denn sie werden bei Hochwasser gesteigerte Keimzahlen aufweisen. Hat man sie aber erst einmal erkannt, so wird es ein leichtes sein, sie in kritischen Zeiten rechtzeitig, d. h. schon vor Eintritt der durch das Hochwasser bedingten Gefahr, von der Benutzung auszuschließen³⁾.

Meine letzten Ausführungen betrafen im wesentlichen Quell- und Grundwasserwerke; die etwas anders gelagerten Verhältnisse bei Talsperren bedürfen noch kurzer Erwähnung. Das Talsperrenwasser ist seiner Herkunft nach ein Oberflächenwasser und man ist deshalb zunächst vielleicht zu der Annahme geneigt, daß es in bakteriologischer Beziehung dem Flußwasser gleiche. Das gilt aber, wie einschlägige Untersuchungen namentlich W. Kruses⁴⁾ lehrten, nur für die Zuflüsse zu den Stauweihern, trifft aber für das Wasser der Stauweiher selbst in der Regel nicht mehr zu, weil dieses eine weitgehende Selbstreinigung erfährt. Durch den Monate lang dauernden Aufenthalt und den fast völligen Stillstand des Wassers im Staubecken sedimentieren die Bakterien so vollständig, daß das Wasser äußerst keimarm wird.

1) W. Kruse, Zeitschr. f. Hygiene u. Infektionskrankheiten 59, 23 (1908).

2) W. Kruse, Zentralbl. f. allgem. Gesundheitspflege 19, 113 (1900); Zeitschr. f. Hygiene u. Infektionskrankheiten 59, 23 (1908). — H. Hammerl, Zentralbl. f. allgem. Gesundheitspflege 19, 395 (1900). — W. Prausnitz, Zentralbl. f. allgem. Gesundheitspflege 27, 377 (1908); Zeitschr. f. Hygiene u. Infektionskrankheiten 59, 161 (1908).

3) C. Flügge, Offizieller Bericht über die 25. Hauptversammlung des preußischen Medizinalbeamten-Vereins S. 20 (1908).

4) Zentralbl. f. allgem. Gesundheitspflege 20, 145 (1901).

Nur bei Hochwasser kann diese Selbstreinigung vorübergehenden Störungen unterliegen. Dieselben fallen um so weniger ins Gewicht, je bedeutender die absolute Größe und Tiefe des Staubeckens, je günstiger das Verhältnis des Beckeninhaltes zu der Menge des zu- und abfließenden Wassers ist, und je weiter die Mündungsstellen der Zuflüsse von der Sperrmauer entfernt sind.

Diese Auseinandersetzungen lehren, daß man das Talsperrenwesen ebenso zu beurteilen hat, wie ein gereinigtes Flußwasser, daß man also für seine Begutachtung dieselben Gesichtspunkte heranziehen muß, wie für diejenige des durch Sandfiltration gereinigten Oberflächenwassers. Demnach wird der Grenzwert von 100 Keimen in 1 ccm anzuwenden sein und ein Talsperrenwasser, das demselben entspricht — sofern nicht sonstige Einwände bestehen —, dahin beurteilt werden können, daß es einer besonderen Reinigung durch Rieselung oder Filtration nicht bedarf. Die Erfahrungen bei der bakteriologischen Überwachung der Remscheider Talsperre rechtfertigen diesen Standpunkt.

Wenn wir noch einmal einen Blick auf das Gesamtergebnis unserer Betrachtungen über die bakteriologische Wasserbegutachtung werfen, so tritt uns die Tatsache besonders deutlich entgegen, daß unter Umständen auch keimhaltiges Wasser zur Verwendung zugelassen werden kann. Merkmale für diese Zulässigkeit fanden wir in den Ergebnissen der Ortsbesichtigung und der chemischen Untersuchung, aber es erwächst der Wunsch, sie weiter auszubauen, sobald wir uns die besondere Verantwortlichkeit vergegenwärtigen, die wir mit der Billigung des Gebrauches von Wässern übernehmen, deren Keimzahl merklich über Null hinausgeht. Aus diesem Gefühl heraus begann man nach weiteren Kennzeichen verschmutzten Wassers zu suchen und verfolgte hierbei den Gedanken, die Gegenwart oder Abwesenheit charakteristischer Darmbakterien als Kriterium heranzuziehen. Wenn sie im Wasser vorkommen, darf wohl eine Beimischung von Darminhalt, also eine Beeinflussung durch Ablagerungen menschlichen oder tierischen Unrates angenommen werden. Im Sinne solcher Erwägungen beschäftigte man sich insbesondere mit dem Nachweis des *Bacterium coli commune*, das ein regelmäßiger Bewohner des Warmblüterdarmes ist.

So einleuchtend dieser Gedankengang erscheint, so ist dennoch keine Frage heißer umstritten, als die nach der **Bedeutung des Koli-Nachweises** für die Trinkwasserbeurteilung. Eine umfangreiche Literatur über sie ist erwachsen, und wir müssen uns an der Hand derselben um so mehr über den gegenwärtigen Stand der Anschauungen unterrichten, als es sich um die Erörterung eines Hilfsmittels handelt, dessen Anwendung durchaus innerhalb der Zuständigkeit des Nahrungsmittelchemikers auf bakteriologischem Gebiete liegt.

Ich beginne diese Ausführungen mit der Erwähnung einer Arbeit von J. Weissenfeld¹⁾, deren Ergebnisse unsere Auffassung längere Zeit maßgebend beeinflussten. Weissenfeld hatte gefunden, daß man das *Bacterium coli* in Wässern jeder Herkunft, guten und schlechten, nachweisen könne, wenn man nur genügend große Mengen Wasser anwendet, daß es also ubiquitär sei und seine Gegenwart demnach nicht als Beweis einer Verunreinigung mit Fäkalbakterien gedeutet werden dürfe. Zu diesem Satze ist zunächst zu bemerken, daß seit Weissenfeld die Methodik zur Abgrenzung des *Bacterium coli* von ähnlichen Arten wesentlich vervollkommenet und zugleich der Begriff desselben viel enger gefaßt wurde, so daß vermutlich ein Teil der Organismen, die damals als Kolibakterien angesehen wurden, heute nicht mehr als solche anerkannt werden könnten.

In der Tat haben spätere Forscher, die sich dieses strengeren diagnostischen Maßstabes bedienten, die behauptete Ubiquität des *Bacterium coli* nicht mehr bestätigt. So

¹⁾ Zeitschr. f. Hygiene u. Infektionskrankheiten 35, 78 (1900).

z. B. J. Petruschky und H. Pusch¹⁾, die wiederholt Wasserproben untersuchten, in denen es in der ganzen verfügbaren Menge nicht enthalten war, so daß sie es z. B. in einigen reinen Brunnenwässern auch bei Verarbeitung von $\frac{3}{4}$ Liter nicht mehr nachzuweisen vermochten. Aber trotz derartiger Einschränkungen der anfangs verbreiteten Lehre wird man W. Kruse²⁾ beistimmen, wenn er sagt, daß auch heute noch dem Kolibakterium eine so weitgehende Verbreitung zugeschrieben werden müsse, daß sein qualitativer Nachweis gar keine Bedeutung für die Wasserbeurteilung besitze. Die Koliprobe kann demnach nur in quantitativer Ausgestaltung nützlich sein, d. h. in einer Form, in der sie uns über die Menge der vorhandenen Keime zu unterrichten vermag.

Die eben geforderte quantitative Kolibestimmung läßt sich nicht in der Art der uns geläufigen Koloniezählung nach Kultur aus gewissen Nährböden durchführen³⁾, weil solche, die in dieser Beziehung voll befriedigen, nicht bekannt sind. Dieses Urteil trifft auch die Nährsubstrate, die — wie von Drigalskis und Conradis Lakmus-Laktose-Nutrose-Kristallviolett-Agar oder Endos Fuchsin-Agar — dem Koliwachstum im übrigen günstig sind⁴⁾. Unter diesen Umständen wandte man sich einer Methodik zu, bei der man die kleinste Menge Wasser zu ermitteln trachtet, in der Kolibazillen nach geeigneter Bebrütung — also nach Anreicherung der primär vorhandenen — noch nachgewiesen werden können. Sie ist von Petruschky und Pusch begründet, die z. B. von dem zu untersuchenden Wasser je 100 ccm, 10 ccm, 1 ccm und 0,1 ccm steril abmaßen, mit steriler Bouillon versetzten und 24 Stunden in den Brutschrank stellten. Von allen Proben, die sich hierbei getrübt hatten, wurden sodann Platten ausgesät. Zeigt sich auf diesen, daß z. B. in der Aussaat aus 100 ccm Wasser *Bacterium coli* nachweisbar ist, in derjenigen aus 10 ccm jedoch nicht mehr, so sagt man, daß Wasser habe einen „Kolititer 100“. Kurzum, man versteht unter Kolititer die kleinste der zur Untersuchung gebrachten Wassermengen, in der — nach vorhergehender Anreicherung — *Bacterium coli* schon nachzuweisen ist. Leicht erkennt man, daß ein Wasser um so koliärmer ist, je höher sein Kolititer ist.

Die Feststellung des Kolititers ist die Grundlage aller heute üblichen Methoden geblieben. Sie unterscheiden sich im übrigen durch die Art der Nährlösung, in der die Anreicherung erfolgt, und ferner durch die Bebrütungstemperatur. Als die bestgeeigneten Nährlösungen für *Bacterium coli* erwiesen Versuche von W. Fromme⁵⁾ 1proz. Dextrosebouillon, dann Phenolbouillon und fast gleichwertig eine von Loeffler angegebene Pepton-Milchzucker-Nutrose-Malachitgrünlösung und weiterhin eine von Bulíř beschriebene, Neutralrot und Mannit enthaltende Bouillon. Zu gleichem Urteil über die Güte der Nährlösungen war auch K. Saito⁶⁾ gelangt; nur, daß er eine 5proz. Milchzuckerbouillon der 1proz. Dextrosebouillon noch überlegen fand.

Diese genannten Nährlösungen sind natürlich auch diejenigen, die bei der Ausarbeitung von Methoden zum Kolinachweis und zur Bestimmung des Kolititers in erster Linie empfohlen wurden. So versetzt G. Kabrheil⁷⁾ das zu untersuchende Wasser mit *Pariettis* salzsäurehaltiger Phenolbouillon, und auch H. Vincent⁸⁾ benutzt

1) Zeitschr. f. Hygiene u. Infektionskrankheiten 43, 304 (1903).

2) Zeitschr. f. Hygiene u. Infektionskrankheiten 59, 9 (1908).

3) Während des Druckes beschrieb übrigens J. Partiř, Archiv f. Hygiene 79, 301 (1913), Versuche zum Ausbau eines derartigen Zählverfahrens für Kolibakterien.

4) A. Gärtner, Zeitschr. f. Hygiene u. Infektionskrankheiten 67, 74 (1910).

5) Zeitschr. f. Hygiene u. Infektionskrankheiten 65, 255 (1910).

6) Archiv f. Hygiene 63, 231 (1907).

7) Archiv f. Hygiene 76, 271 (1912).

8) Annales de l'Institut Pasteur 19, 233 (1905); Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 12, 696 (1906).

Phenolbouillon, hingegen T. A. Venema¹⁾ gewöhnliche, jedoch nicht neutralisierte Bouillon, W. Fromme²⁾ 1proz. Dextrosebouillon, K. Saito³⁾ 5proz. Milchsuckerbouillon, und J. Petruschky und H. Pusch⁴⁾ verwenden wieder gewöhnliche Bouillon. Alle genannten Autoren führen die Bebrütung bei 37° aus, mit Ausnahme Vincents, der 41° vorschreibt; allen Verfahren ist ferner gemeinsam, daß nach erfolgter Anreicherung eine Aussaat auf geeignete Platten (meist Drigalski- oder Endo-Agar) vorgenommen wird, und daß die kulturellen und biologischen Merkmale der erhaltenen Kolonien mit denen des typischen *Bacterium coli* verglichen werden.

Ein von der so skizzierten Methodik abweichendes Verfahren beschrieb C. Eijkman⁵⁾, der schon mit der Anreicherung die Feststellung einiger wesentlicher biologischer Kennzeichen verbindet und deshalb auf die nachfolgende Plattenkultur verzichten zu können glaubt, derart die ganze Arbeit wesentlich vereinfachend und abkürzend. Um dieser Einfachheit willen hat denn auch Eijkmans Verfahren berechtigtes Aufsehen erregt, und ein wesentlicher Teil der neuesten einschlägigen Literatur ist seiner Kritik gewidmet. Eijkman versetzt in geeigneten sterilisierten Gefäßen — etwa solchen von der Gestalt der Einhornschen Gärungsaccharometer, nur größer⁶⁾ — die zu untersuchende Wassermenge mit $\frac{1}{9}$ ihres Volums einer sterilisierten Vorratslösung, die 10% Dextrose, 10% Pepton und 5% Kochsalz enthält. Diese Mischung bebrütet er bei 46°, einer Temperatur, die nach ihm geeignet ist, andere Mikroorganismen als *Bacterium coli* in ihrer Entwicklung zu hemmen, dieses selbst aber noch zu fördern. Bei seiner Gegenwart ist demnach die Flüssigkeit nach 24 Stunden diffus getrübt, und außerdem ist — wegen der Vergärbarkeit der Dextrose durch *Bacterium coli* — Gasbildung eingetreten. Das Auftreten beider Merkmale soll die Gegenwart des *Bacterium coli* in der untersuchten Wassermenge endgültig erweisen.

Dem Verfahren ist in dieser seiner ursprünglichen Form zunächst von Christian⁷⁾ und von J. Thomann⁸⁾ zugestimmt worden. J. Burliř⁹⁾ ergänzte es durch Hinzufügung weiterer diagnostischer Merkmale, indem er eine Neutralrot enthaltende Nährlösung verwendete, deren Entfärbung ein Anzeichen mehr zur Erkennung des *Bacterium coli* lieferte. Diese Abänderung scheint sich nicht sehr eingebürgert zu haben; die weitere Kritik erstreckte sich vielmehr auf die Zuverlässigkeit, nach der die ursprüngliche Eijkmansche Vorschrift den Nachweis der Kolibakterien im Wasser zu erbringen gestattet, und es sind insbesondere zwei Fragen, die man sich hierbei vorgelegt hat. Einerseits versuchte man festzustellen, ob ein positiver Ausfall der Eijkmanschen Gärprobe unter allen Umständen beweisend für die Gegenwart von *Bacterium coli* ist, oder ob er nicht auch durch andere Mikroorganismen bedingt sein kann, und zum andern fragte man umgekehrt nach dem Grade der Sicherheit, mit dem vorhandene Kolibakterien tatsächlich nach Eijkman aufgefunden werden können.

Zu dem ersten Punkte hat zunächst F. Worthmann¹⁰⁾ dargetan, daß es tatsächlich außer *Bacterium coli* noch andere Bazillenarten gibt, die aus Dextrose bei 46° Gas bilden. Da sie aber entweder auch Darmbakterien oder Bewohner von Abwässern sind, so können sie zu irrigem Schlußfolgerungen bei der Wasserbegutachtung nicht führen. Diese Einschränkung gilt hingegen nicht mehr für die Feststellung W. From-

1) Zentralbl. f. Bakteriologie, I. Abt., Orig. 40, 600 (1906).

2) a. a. O. S. 252.

3) a. a. O. S. 231.

4) a. a. O. S. 305.

5) Zentralbl. f. Bakteriologie, I. Abt., Orig. 37, 742 (1904).

6) Größere Wassermengen verteilt man auf mehrere solcher Gärrohrechen.

7) Archiv für Hygiene 54, 386 (1905).

8) Hygien. Rundschau 17, 857 (1907).

9) Archiv f. Hygiene 62, 1 (1907).

10) Mitteil. aus d. Kgl. Prüfungsanstalt f. Wasserversorgung u. Abwässerbeseitig. Heft 9, S. 190 (1907).

mes¹⁾, daß auch manche „atypische“ Kolibakterien die Eigenschaft der Dextrosevergärung bei 46° zeigen. Unter atypischen Koli versteht man solche, die in zahlreichen Eigenschaften mit dem echten — „typischen“ — Koli übereinstimmen, denen aber vielleicht eine oder zwei der für diese geforderten Merkmale fehlen; es sind das dieselben Organismen, die man vor der neuerdings vorgenommenen schärferen Abgrenzung des Kolibegriffes (vergl. S. 523) diesem noch hinzurechnete, heute aber nicht mehr als zugehörig anerkennen kann. Es waren speziell im Darm von kaltblütigen Tieren (Fischen) vorkommende atypische Organismen, sogenannte „Kaltblüterkoli“, von denen Fromme zeigte, daß manche von ihnen Eijkman-positiv sind. Diese Ergebnisse lassen erwarten, daß man unter Umständen ein Wasser zu Unrecht als koliverdächtig ansprechen könnte, wenn man es lediglich nach der Gärprobe bei 46° beurteilt, und diese Erwartung hat sich bei Wasseruntersuchungen auch tatsächlich bestätigt. Fromme fand unter 36 Elbwasserproben 5, unter 14 Trinkwasserproben 2, die bei der Prüfung nach Eijkmans Verfahren Gasbildung zeigten, ohne daß eine nähere Untersuchung den Nachweis des Kolibakteriums erbringen konnte. Danach ist es unzulässig, ausschließlich auf Grund des Ausfalls der Eijkmanschen Probe endgültige Entscheidung zu treffen, und es kann ihr nur der Wert einer Anreicherungs-methode und eines besonders geeigneten Vorprüfungsverfahrens zugeschrieben werden, dessen etwaige positive Ergebnisse noch durch weitere Untersuchungen befestigt werden müssen.

Einige Einschränkungen ergeben sich auch von seiten der zweiten der vorhin erwähnten Fragestellungen, d. h. mit Beziehung auf die Gewißheit, etwa vorhandene Koli-keime nach Eijkman in allen Fällen auffinden zu können. Da ist zunächst zu erwähnen, daß Konrich²⁾ bei der Untersuchung von mehr als 2000 Kolistämmen unter diesen eine ganze Anzahl fand, denen die Fähigkeit der Dextrosevergärung bei 46° abging³⁾. Diesem Ergebnis gegenüber werden wir freilich fragen dürfen, ob solche Stämme nicht als atypische, also für die Wasseruntersuchung belanglose, angesehen werden müssen, und wir können sogleich hinzufügen, daß eine solche Auffassung in der Tat durch die Resultate einer Arbeit von R. Hilgermann⁴⁾ unterstützt wird. Weiter hat F. Worthmann⁵⁾ zwar gleichfalls aus Stühlen Eijkman-negative Kolistämme herausgezüchtet; da sie aber in den Stühlen immer mit anderen Stämmen zusammen vorkamen, für die die Probe positiv ausfiel, so vermag er dieser Wahrnehmung keine abschwächende Bedeutung für die Prüfung von Wasser auf fäkalische Verunreinigung mittels der Gärprobe beizumessen.

Zu allem diesem kommt noch hinzu, daß K. Nowack⁶⁾ nachweisen konnte, daß der negative Ausfall der Probe öfter nur dadurch bedingt ist, daß die Zahl der in der angewandten Wassermenge vorhandenen Kolibakterien besonders gering ist. Bebrütet man in solchen Fällen eine Mischung des betreffenden Wassers mit steriler Bouillon bei 37° und benutzt dann diese Vorkultur zur Anstellung der Gärprobe bei 46°, so erhält man nunmehr häufig noch das zuvor vermißte positive Ergebnis. Eine derartige Ausführungsform des Verfahrens, die gegebenenfalls empfehlenswert erscheint, bezeichnet Nowack als „sekundäre Eijkmansche Probe“.

Schon aus dieser Abart der Methode geht hervor, daß 46° nicht die optimale Temperatur für das Koliwachstum ist, und es ist hierauf z. B. auch von Fromme und

¹⁾ Zeitschr. f. Hygiene u. Infektionskrankheiten 65, 269, 278 (1910).

²⁾ Klin. Jahrbuch 22, 1 (1909).

³⁾ Übereinstimmend hiermit teilte F. H. Hehewerth, Zentralbl. f. Bakteriologie, I. Abt., Orig. 65, 213 (1912), während des Druckes mit, daß nur bei $\frac{1}{3}$ der aus Fäkalien gezüchteten Kolistämme die Eijkmanische Probe positiv ausfiel.

⁴⁾ Klin. Jahrbuch 22, 315 (1909).

⁵⁾ Mitteil. aus d. Kgl. Prüfungsanstalt f. Wasserversorgung u. Abwässerbeseitig. Heft 9, S. 188 (1907).

⁶⁾ Mitteil. aus d. Kgl. Prüfungsanstalt f. Wasserversorgung u. Abwässerbeseitig. Heft 9, S. 197 (1907).

von W. Kruse¹⁾ hingewiesen worden. Nach letzterem wachsen aus Fäzes gezüchtete Kolibakterien bei 46° nur dann, wenn man sie in großer Menge verimpft. Hieraus ergibt sich nach ihm eine so geringe Empfindlichkeit der Eijkman'schen Probe, daß sie ihren Wert fast verliert. Es scheint, daß sich durch Herabsetzung der Temperatur auf 43° bis 45° dieser Übelstand vermindern läßt, aber dann vermehrt sich andererseits wieder der Kreis der sonstigen Bakterien, die auch zum Wachstum gelangen. Ich glaube, daß diese Einwände Kruses an Bedeutung verlieren, wenn man erwägt, daß die Probe nicht zum qualitativen Nachweis von Kolibakterien dienen soll, sondern zur Ermittlung eines Kolititers, für dessen Verwertung zur Wasserbeurteilung es ja doch gleichgültig ist, ob ihm absolute Richtigkeit oder der Wert einer relativen Vergleichszahl mit einer empirisch gefundenen Norm beizumessen ist.

Aus dem gleichen Grunde vermag ich auch dem von A. Gärtner²⁾ besonders betonten Umstand, daß die Ermittlung des Kolititers kein streng quantitatives Verfahren sei, keine ausschlaggebende Bedeutung beimessen. Es ist wahr, K. Nowak und auch G. Kabrheil³⁾ konnten zeigen, daß in der angewandten Wassermenge entschieden mehr als 1 Koli-keim vorhanden sein muß, damit die Eijkman'sche Probe positiv ausfällt, so daß also schon deshalb nicht aus dem Kolititer auf die Koli-keimzahl des Wassers geschlossen werden darf. Und zu dieser Unsicherheit der Berechnungsgrundlage tritt noch, wie ebenfalls Gärtner hervorhebt, die Ungenauigkeit, die dadurch in die Rechnung hineingetragen wird, daß die Abstufungen zwischen den zur Titerermittlung benutzten Wassermengen in großen Sprüngen auseinander liegen. Aber, wie gesagt, derartige Einwände verlieren an Gewicht, wenn man überhaupt auf die Berechnung der Anzahl Koli-keime im Liter Wasser verzichtet und der Beurteilung des Wassers einen empirisch festgestellten Kolititer als Grenzwert zugrunde legt, wie man ja auch für die bakteriologische Begutachtung der Sandfilterwerke nicht den wirklichen Keimgehalt, sondern einen dazu in Beziehung stehenden empirischen Wert, die Kolonienzahl auf Gelatine, heranzieht.

Bedenklicher erscheint mir hingegen die von W. Fromme⁴⁾ durch viele Versuche erhärtete, auch schon von K. Saito⁵⁾ bemerkte Tatsache, daß nicht selten der Kolinachweis in einer größeren Menge Wassers mißglückt, obwohl in einer kleineren Menge desselben Wassers Kolibakterien sich nachweisen ließen. Aber auch diese Schwierigkeit läßt sich besiegen, wenn man so verfährt, daß man nicht etwa nur jedesmal die Wassermenge zur Untersuchung ansetzt, die einem für die Beurteilung zugrunde zu legenden Grenz-Kolititer entspricht, sondern daß man jedesmal auch eine oder zwei geringere Mengen der Prüfung unterwirft. Im übrigen möchte ich empfehlen, auch immer noch eine den Grenzwert übertreffende Titerstufe in das Untersuchungsbereich einzubeziehen; man wird dann ein viel vollständigeres Bild von der Beschaffenheit des Wassers gewinnen.

Soll ich die Ergebnisse der hier angestellten Betrachtungen in wenige Leitsätze zusammenfassen, so hätte ich folgendes zu sagen:

Das typische Kolibakterium ist nicht so allgemein verbreitet, daß es nicht zur Beurteilung des Wassers auf fäkalische Verunreinigung dienen könnte⁶⁾, sobald die Prüfung auf dasselbe in angenähert quantitativer Weise, und zwar in Gestalt der Er-

1) Zeitschr. f. Hygiene u. Infektionskrankheiten 59, 9, (1908).

2) Zeitschr. f. Hygiene u. Infektionskrankheiten 67, 79 (1910).

3) Archiv f. Hygiene 76, 279 (1912).

4) Zeitschr. f. Hygiene u. Infektionskrankheiten 65, 258 (1910).

5) Archiv f. Hygiene 63, 235 (1907).

6) Der entgegengesetzte Standpunkt wurde neuerdings nur noch von Saito vertreten, und zwar deshalb, weil er in allen von ihm untersuchten Brunnenwässern verhältnismäßig niedrige Kolititer fand. Aber waren diese Brunnenwässer nicht vielleicht sämtlich unrein? Jedenfalls wiesen die meisten von ihnen hohe Keimzahlen auf.

mittlung des Kolliters ausgeführt wird. Hierzu eignet sich durchaus die Eijkman'sche Probe, gegebenenfalls ergänzt durch die sekundäre Probe. Doch darf man einen positiven Ausfall derselben noch nicht als endgültig entscheidend ansehen, muß denselben vielmehr durch Feststellung weiterer Merkmale bestätigen. Hierfür sind mindestens erforderlich: Anlage von Kulturen auf Lackmus-Kristallviolett-Agar¹⁾ oder Fuchsin-Agar²⁾ und Prüfung des Verhaltens gegen Neutralrot-Agar³⁾, gegen Lackmusmolke und gegenüber der Gram'schen Färbung.

Fragt man nach einem etwaigen, der Beurteilung zugrunde zu legenden Grenzkolliter, so wird man darauf heute nur schwer eine entscheidende Antwort geben können. Nach Eijkman's Methode fand Christian⁴⁾ in reinen Wässern einen Titer von mehr als 100 ccm, L. Lange⁵⁾ begnügte sich bei Trinkwässern mit der Feststellung, daß der Kolliter höher als 10 ccm ist. Man wird gut tun, zunächst den höheren Wert Christians zu bevorzugen.

Und nun noch ein Wort über die Benutzung dieser Ergebnisse für die Begutachtung des Wassers. Zweifellos darf man behaupten, daß der gelungene Nachweis von Kolibakterien in kleineren Wassermengen als Anzeichen einer erhöhten Infektionsgefahr gelten muß, ein ungünstiges Urteil über das betreffende Wasser also ausreichend begründet. Aber ebenso zweifellos muß man A. Gärtner⁶⁾ recht geben, wenn er darauf hinweist, daß ein negativer Kolibefund allein in keinem Fall gestattet, das Wasser darum als hygienisch einwandfrei zu bezeichnen. Eine Beurteilung auf Grund des Kolibefundes allein führt also unter Umständen zu Irrtümern und ist deshalb unzulässig. Die Koliprüfung spielt im Rahmen der Wasseruntersuchung dieselbe Rolle wie die Ortsbesichtigung, die Keimzählung und die chemische Analyse. Alle vier Hilfsmittel sind gegebenenfalls heranzuziehen; sie werden sich in ihren Ergebnissen stets auf das glücklichste ergänzen.

Untersuchung und Begutachtung des Abwassers.

Nicht minder wichtig als die Untersuchung und Beurteilung des Trinkwassers ist diejenige des Abwassers, und nicht minder reich als die Literatur des ersten Gebietes ist auch die hierzu erwachsene; eine Fülle praktischer Erfahrung und ihrer wissenschaftlichen Durcharbeitung ist in ihr niedergelegt. Aber die Frage ist hier viel schwieriger gelagert als dort; sie hat anderseits — weil es auf ihrem Gebiete zu einem Zusammenstoß verschiedener Interessen kommt — oft noch größere öffentliche Bedeutung als jene. Hygienische Forderungen widerstreiten hier einander und widerstreiten ferner wirtschaftlichen Notwendigkeiten. Hygienische Gesichtspunkte verlangen die Ableitung der städtischen Kanalisationswässer in die zunächst fließenden geeigneten Wasserläufe, und wiederum hygienische Gründe sind es, die die möglichste Reinhaltung eben derselben Wasserläufe dringend begehren. Wirtschaftliche Gründe machen die Zuführung der Industrie-Abwässer zu nahe gelegenen Vorflutern zur unabweisbaren Notwendigkeit, und dieser Notwendigkeit stehen wieder die allgemeinen hygienischen Forderungen entgegen, und daneben noch die wirtschaftlichen Interessen der Untertanlieger. In diesem Widerstreit der Ansprüche von Fall zu Fall die richtige Entscheidung zu treffen, war

¹⁾ v. Drigalski und H. Conradi, Zeitschr. f. Hygiene u. Infektionskrankheiten 39, 283 (1902).

²⁾ S. Endo, Zentralbl. f. Bakteriologie, I. Abt., Orig. 35, 109 (1904).

³⁾ C. J. Rothberger, Zentralbl. f. Bakteriologie, I. Abt. 24, 513 (1898).

⁴⁾ Archiv. f. Hygiene 54, 386 (1905).

⁵⁾ Verhandlungen d. Gesellschaft deutscher Naturforscher u. Ärzte. 79. Versammlung. zu Dresden 1907. Zweiter Teil, zweite Hälfte, S. 513 (1908).

⁶⁾ Zeitschr. f. Hygiene u. Infektionskrankheiten 67, 104 (1910).

keine leichte Aufgabe für die Verwaltungsbehörden; ihre Schwierigkeit zeigt sich auch besonders deutlich bei den jetzt sich abspielenden Beratungen über ein preußisches Wassergesetz, das allgemeine gesetzliche Grundlagen für die Regelung der Frage bringen will¹⁾.

Die Mitwirkung des Chemikers bei der Untersuchung und Begutachtung bestimmter Einzelfälle wird sich im wesentlichen auf die Aufklärung und Beantwortung dreier verschiedener Fragen zu richten haben. Es kann sich einmal darum handeln, den Effekt einer Abwasser-Reinigungsanlage festzustellen. Zum zweiten kann die Frage zur Erörterung stehen, ob ein Abwasser hinreichend gereinigt bzw. von Haus aus hinreichend rein ist, um dem Vorfluter zugeführt zu werden. Drittens endlich kann zu entscheiden sein, ob ein Vorfluter durch Einleitung von Abwässern bedenklich verunreinigt ist. Ich muß mich im Rahmen dieser Vorträge darauf beschränken, die Hilfsmittel zu erörtern, die uns zur Lösung dieser drei Fragen zur Verfügung stehen, und ich bitte von vornherein, nichts zu erwarten, was über die so begrenzte Aufgabe hinaus geht, vor allem also nicht die Besprechung der allgemeinen hygienischen und wirtschaftlichen Gesichtspunkte und auch nicht die Beschreibung der technischen Hilfsmittel zur Abwasserreinigung.

Die Begutachtung des Effektes einer Abwasserreinigungsanlage

geschieht in der Regel so, daß man das Abwasser vor und nach Durchgang durch die Reinigungsanlage chemisch analysiert und vielleicht auch bakteriologisch untersucht und die gefundenen Ergebnisse miteinander vergleicht. Wie weit dieser Weg wirklich zur Erreichung des gestellten Zieles geeignet ist, soll später noch kurz besprochen werden; jedenfalls ist er der nahezu ausschließlich begangene, und die meisten Begutachtungen — in Akten sich befindende und in der Literatur zugängliche — fußen auf seiner Beschreitung. Sie endigen in der Regel mit Angaben über die prozentische Verminderung, die die einzelnen Schmutzstoffe des Abwassers nach Durchgang durch die Stationen der Reinigungsanlage erfahren haben.

Für alle derartigen Arbeiten ist es von grundlegender Bedeutung, daß die Untersuchungen nicht nur einmal, sondern wiederholt — und zwar möglichst bei verschiedener Belastung der Anlage — durchgeführt werden, und ferner, daß die analysierten Proben einerseits zusammengehören und andererseits wirkliche Durchschnittsproben des zu- bzw. abfließenden Abwassers sind. Die mangelnde Zusammengehörigkeit von Proben, die dann trotzdem miteinander verglichen wurden, hat namentlich F. Fischer²⁾ in kritischen Besprechungen älterer Arbeiten wiederholt gerügt und dabei immer wieder auf ein Merkmal hingewiesen, das eine gewisse Gewähr gibt, daß jener Fehler vermieden wurde. Die chemischen Analysen der einzelnen, miteinander zu vergleichenden Proben müssen nämlich für jene Stoffe, deren Konzentration durch die Reinigungsanlage nicht beeinflusst wird, übereinstimmende Werte aufweisen; in der Regel wird der Gehalt an Chlorion in diesem Sinne unverändert bleiben und deshalb ein geeignetes Anzeichen für die Zusammengehörigkeit der Proben abgeben.

Diese Zusammengehörigkeit wird natürlich schon von vornherein durch geeignete Maßregeln bei der **Probenahme** sicher zu stellen sein, am besten, indem man mittels Schwimmer oder mittels geeigneter färbender Zusätze zum Abwasser die Durchflußgeschwindigkeit desselben durch die Reinigungsanlage feststellt und die Proben an den

¹⁾ Das preußische Wassergesetz ist während des Druckes dieser Vorträge, unter dem 7. April 1913, erlassen worden.

²⁾ F. Fischer, Das Wasser, seine Verwendung, Reinigung u. Beurteilung, mit besond. Berücksichtigung der gewerblichen Abwässer und der Flußverunreinigung. 3. Aufl. S. 263 (1902).

einzelnen Stationen in den so ermittelten zeitlichen Zwischenräumen entnimmt. Daß im übrigen die Proben wahre Durchschnittsproben — bezogen auf den Zeitpunkt der Entnahme — werden, das bereitet bei langsam fließenden, geringen Abwassermengen keine Schwierigkeiten. Bei schnell fließenden reichlichen Abwässern besteht hingegen die Gefahr, daß durch einzelne abweichende Stromstöße Ungleichmäßigkeiten veranlaßt werden. In solchen Fällen wird man zweckmäßig zunächst eine sehr große Probe erheben, vielleicht durch mehrfach wiederholtes Schöpfen in ganz kurzen Zwischenräumen, und dann aus dem in einem großen Gefäß vereinigten und sorgfältig durchgemischten Schöpfgut eine Teilprobe entnehmen. Besonders wichtig ist es, darauf zu achten, daß Schwebestoffe und Sinkstoffe beim Schöpfen weder zurückbleiben, noch auch angereichert werden, daß sie also in unveränderter Menge in die Probe eingehen. Die zu verschiedenen Tageszeiten bei verschiedener Beanspruchung der Anlage erhaltenen Proben werden entweder gesondert untersucht oder — minder gut — zu einer Mischprobe vereinigt, in diesem Falle natürlich in demselben Verhältnis, in dem die zu den Entnahmezeiten die Anlage durchlaufenden Wassermengen standen. Mit der Probenahme ist jeweils auch eine Messung der Temperatur zu verbinden; sie geschieht — sofern es sich um Wärmegrade handelt, die höher sind als die gleichzeitig in der Atmosphäre herrschenden — am bequemsten mittels eines Maximumthermometers mit abreißendem Quecksilberfaden. Ferner bestimmt man immer auch die Durchsichtigkeit mittels des früher (S. 477) beschriebenen Durchsichtigkeitszylinders.

Mit Beziehung auf die Methoden zur **chemischen Analyse** kann ich zu einem guten Teil auf das verweisen, was ich zur Trinkwasseruntersuchung ausführte, weiter aber auch vor allem auf den bekannten Leitfaden von K. Farnsteiner, P. Buttner und O. Korn¹⁾. Einige Punkte möchte ich aber meinerseits auch an dieser Stelle ausführlicher besprechen.

Ich erwähne da zunächst die Ermittlung des Gehaltes an **Sink- und Schwebestoffen**, dem man mit Recht einige Bedeutung beizumessen hat. Die Verminderung der Menge dieser Stoffe durch die zur Reinigung des Abwassers bestimmte Vorrichtung befriedigt zunächst einmal schon ein ästhetisches Interesse; sie verhilft zum mindesten rein äußerlich zu einem besseren Eindruck, vor allem auch des Vorfluters, der das gereinigte Abwasser aufgenommen hat. Aber über diese, eigentlich nur an unser Gefühl sich wendenden Erwägungen hinausgehend, dürfen wir in der möglichsten Beseitigung der Sink- und Schwebestoffe auch eine Erfüllung hygienischer Anforderungen und damit einen wirklichen Erfolg der Anlage erblicken, wenn wir uns erinnern, daß nach O. Spittas²⁾ Untersuchungen die organischen Schwebestoffe des Wassers in besonderem Maße Träger der Bakterien sind.

Zur quantitativen Ermittlung der Sink- und Schwebestoffe wird man eine bestimmte Wassermenge, und zwar am besten — um keine Entmischung durch Entnahme einer Teilprobe herbeizuführen — den Inhalt einer ganzen Flasche durch einen gewogenen Neubauertiegel filtrieren. Zweckmäßig ist es, die Sinkstoffe zunächst absitzen zu lassen und sie erst, nachdem das überstehende Wasser abgesaugt ist, in den Tiegel zu bringen³⁾. Ein anderes, sehr schnell zu Ergebnissen führendes Verfahren rührt von K. Dost⁴⁾ her. Bei demselben wird das Abwasser in geeigneten Röhren zentrifugiert und die Menge des Schleuderbodensatzes, entweder der Raumerfüllung oder dem Gewichte nach, bestimmt. Leider werden bei dieser Arbeitsweise nur 50 ccm Abwasser der Untersuchung zugeführt, was für manche Fälle als zu wenig für die Gewinnung eines richtigen Durchschnittswertes erscheint. Als Trockentemperatur für die, nach

¹⁾ Leitfaden f. d. chemische Unters. von Abwasser (1902).

²⁾ Archiv f. Hygiene 46, 64 (1903).

³⁾ F. U t z, Chemikerzeitung 30, 299 (1906).

⁴⁾ Mitteil. aus d. Kgl. Prüfungsanstalt f. Wasserversorgung u. Abwässerbeseitigung Heft 8 (1907).

dem einen oder anderen Verfahren, zur Wägung zu bringenden Stoffe, habe ich immer 120° bevorzugt; andere Verfasser empfehlen die Trocknung bei 100°.

In manchen Fällen wird man genötigt sein, die Schwebstoffbestimmung nach dem Filtrationsverfahren zu einer Differenzmethode umzugestalten, nämlich immer dann, wenn infolge der Gegenwart reichlicher Mengen kolloidaler Stoffe die Filterschicht des Neubauertiegels sich verstopft und der Tiegel schließlich nicht mehr leer läuft. Dann wird nichts anderes übrig bleiben, als bestimmte Mengen unfiltrierten Abwassers und bestimmte Mengen Filtrat einzudampfen und den Trockenrückstand beider zu wägen. Ich halte eine solche Arbeitsweise aber nur für einen Notbehelf, der für den angegebenen Fall vorbehalten bleiben soll.

Wegen der bereits erwähnten besonderen Bedeutung der organischen Schwebstoffe nimmt man gern deren analytische Trennung von den mineralischen vor. Dazu steht leider als einzige Methode die Ermittlung des Glühverlustes der Gesamtschwebstoffe zur Verfügung, und man wird deshalb, trotz aller bekannten Bedenken gegen die Gleichsetzung seiner Menge mit der der organischen Stoffe, doch darauf zurückgreifen müssen. Verfahren zur Bestimmung des organisch gebundenen Kohlenstoffs und des Stickstoffs in den Sink- und Schwebstoffen werden wir später noch in anderem Zusammenhange besprechen (S. 533 und 534).

Bei städtischen Kanalwässern wird die Hauptmenge der groben Sinkstoffe durch Sandfänge und Grobrechen abgefangen. Selbstverständlich kann man die Wirkung eines solchen Sandfanges oder Rechens nicht durch Sinkstoffbestimmung im Wasser oberhalb und unterhalb derselben ermitteln. Hier hat vielmehr der technische Versuch einzusetzen, der die innerhalb einer bestimmten, längeren Zeit durchfließenden Abwassermengen mißt und die zurückgelassenen Mengen Sand und Rechengut, nach vorheriger Trocknung, wiegt¹⁾.

Für die **analytische Ermittlung der im Abwasser gelösten Stoffe** werden verschiedene Gesichtspunkte in Frage kommen, je nachdem es sich um vorwiegend organisch oder um vorwiegend mineralisch verschmutzte Wässer handelt. Zu ersteren gehören vor allem die städtischen Kanalwässer, ferner z. B. die Abwässer der Schlachthöfe, Lohgerbereien, Zellulosefabriken, Stärkefabriken, Zuckerfabriken, Brauereien und Molkereien; die wichtigsten Vertreter der letzteren sind wohl die Endlaugen der Chloralkaliumfabriken, doch sind ihnen z. B. auch die Abwässer aus Metallbeizereien zuzurechnen. Andere Abwässer, wie z. B. die der Teerfarbstoff- und der Textilindustrie oder der Chromgerbereien, können sowohl organisch als auch mineralisch verunreinigt sein.

Für die organisch verschmutzten Abwässer kommt natürlich vor allem die **Bestimmung der gelösten organischen Stoffe** in Betracht, die in der Regel in Wasser aufzuführen ist, das durch einen Neubauertiegel filtriert ist. Da diese Stoffe leicht zersetzlich sind und deshalb auch schon bei kurzer Aufbewahrung des Wassers ihrer Beschaffenheit und Menge nach wesentlich verändert werden, ist es erforderlich, die für ihre Ermittlung bestimmten Abwasserproben — sofern sie nicht sofort bei der Entnahme analysiert werden können — mit Erhaltungsmitteln zu versetzen. In diesem Sinne wurde bekanntlich von B. Proskauer und H. Thiesing²⁾ der Zusatz von Chloroform empfohlen, von dem man in der Regel 1 bis 3 ccm auf 1 Liter Abwasser verwendet. H. Große-Bohle³⁾, der diesen Vorschlag in größeren Versuchsreihen nachprüfte, kam zu einem äußerst günstigen Urteil; der Permanganatverbrauch des Wassers, sowie der Glühverlust des Trockenrückstandes, ferner der Gehalt an

¹⁾ H. Uhlfelder u. J. Tillmans, *Mitteil. aus. d. Kgl. Prüfungsanstalt f. Wasserversorgung u. Abwässerbeseitigung* Heft 10, S. 224 (1908). — Vergl. auch Monti, *Archiv f. Hygiene* 46, 121 (1903).

²⁾ *Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Medizin* [3], 21, Suppl., S. 225 (1901).

³⁾ *Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel* 6, 969 (1903).

Ammoniumion, Nitrition und Nitration blieben tagelang praktisch unverändert. Nur ist es erforderlich, bei der Permanganattitrierung den Einfluß des zugesetzten Chloroforms durch einen blinden Versuch zu ermitteln und entsprechend zu berücksichtigen; A. Segin¹⁾ fand das übrigens bei konzentrierten Abwässern mit hohem Permanganatverbrauch überflüssig. Segin prüfte auch den Einfluß einer Erhaltung mit Formalin; sie wirkt auf den Permanganatverbrauch so ungünstig ein, daß sie im allgemeinen nicht empfohlen werden kann. Für bestimmte Zwecke mag indessen auch sie brauchbar sein; so benutzten sie H. Uhlfelder und J. Tillmans²⁾ zur Erhaltung der Proben, in denen die Sink- und Schwebestoffe nach der direkten Methode ermittelt werden sollten. Endlich hat M. Pleißner³⁾ als ein weiteres Erhaltungsmittel den Zusatz von 5 Proz. Schwefelsäure für die zur Permanganattitrierung bestimmten Proben bewährt befunden; er eignet sich natürlich nur für den Fall, daß man diese Titrierung bei saurer Reaktion nach Kubels Vorschrift vornehmen will.

Wir haben bei diesen Betrachtungen schon wiederholt die Ermittlung des Permanganatverbrauches nennen müssen; sie wird in der Tat auch bei der Abwasseruntersuchung in gleicher Weise als Maßstab für den Gehalt an organischen Stoffen herangezogen, wie bei der Trinkwasseranalyse. Aus den gleichen Gründen wie dort (S. 478), gebe ich auch hier dem bei alkalischer Reaktion arbeitenden Verfahren von Schulze-Trommsdorff den Vorzug vor demjenigen von Kubel. Daß die beiden Verfahren nicht zu identischen Ergebnissen führen, darf man von vornherein erwarten, und man findet diese Erwartung z. B. durch folgende Ergebnisse einiger vergleichenden Untersuchungen von R. Wollny und E. Baier⁴⁾ bestätigt, die sich auf Kanalwässer aus dem Oxydier- und Faulraum einer Schwederschen Versuchsanlage in Großlichterfelde beziehen. Sie fanden in 6 verschiedenen Proben für den Permanganatverbrauch⁵⁾:

		1.	2.	3.	4.	5.	6.
nach Kubel	mg in 1 Liter	142	47	158	47	138	47
nach Schulze-Trommsdorff	„ „ „	194	51	194	47	194	59

Weiteres reichliches Vergleichsmaterial findet man in einer Arbeit von J. König, E. Haselhoff und R. Großmann⁶⁾.

Im übrigen haben beide Methoden für das jetzt von uns zu besprechende Arbeitsgebiet insofern etwas Unzulängliches, als bei ihnen nur sehr geringe Mengen Permanganat, 10 ccm 0,01-Normallösung, verwendet werden, also nur 0,1 mg-Äq. Sauerstoff für die Oxydation zur Verfügung steht. Das bringt natürlich mit sich, daß stark verschmutzte Abwässer vor der Analyse sehr weitgehend — oft auf das 500- bis 1000fache — mit reinem Wasser verdünnt und die direkten Ergebnisse der Titrierung dann — bei der Berechnung des Endresultates — im selben Verhältnisse wieder hinaufmultipliziert werden müssen. Dadurch vergrößert sich die Fehlergröße der Schlußergebnisse ganz außerordentlich. Ich begrüße es in diesem Sinne als einen merkwürdigen Fortschritt, daß Farnsteiner, Buttenberg und Korn in ihrem Leitfaden die Vorschriften dahin abänderten, daß 0,15 mg-Äq. Sauerstoff zur Wirkung gelangen. Noch vorteilhafter in dieser Beziehung sind die gleichfalls von den genannten Verfassern wiedergegebenen englischen Methoden, die „Vierstundenprobe“ und die „Dreiminutenprobe“⁷⁾.

1) Pharmazeut. Zentralhalle 46, 809 (1905).

2) Mittel. a. d. Kgl. Prüfungsanstalt f. Wasserversorgung u. Abwässerbesetitg. Heft 10, S. 216 (1908).

3) Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte 34, 232 (1910).

4) Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Medizin [3], 16, Suppl., 122 (1898).

5) Umgerechnet aus den im Original enthaltenen Werten für Sauerstoffverbrauch.

6) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 1, 176, 184, 189 (1898).

7) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 1, 589 (1898).

Bei ihnen werden der zu analysierenden Wassermenge 50 ccm 0,0125-Normal-Chamäleonlösung zugesetzt, also 0,625 mg-Äq. wirksamer Sauerstoff, d. h. mehr als die sechsfache Menge wie nach Kubel oder Schulze-Trommsdorff. Eine allgemeine Einbürgerung dieser oder entsprechender bei alkalischer Reaktion arbeitender Verfahren scheint mir deshalb dringend empfehlenswert, nur darf man nicht vergessen, daß man hier wegen der auch sonst völlig anderen Arbeitsbedingungen — Einwirkung in der Kälte statt bei Siedehitze — andere Resultate zu erwarten hat als nach den seitherigen Methoden, daß also für die Beurteilung der absoluten Zahlenwerte neue Vergleichsgrundlagen gefunden werden müssen.

Die Bestimmung der Oxydierbarkeit des unfiltrierten Abwassers, und damit die Ermittlung der Oxydierbarkeit der organischen Sink- und Schwebestoffe aus der Differenz gegen den beim filtrierten Wasser gefundenen Wert, bezeichnet H. Große-Bohle¹⁾ mit Recht als unzuverlässig. Doch empfiehlt er — wir greifen damit freilich auf ein späteres Kapitel über — eine derartige Arbeitsweise für Flußwasseruntersuchungen. Beim Rhein ergab sich ihm, daß 1 mg schwebender organischer Stoffe auch ungefähr 1 mg Kaliumpermanganat verbraucht.

Bei der Wichtigkeit, die in zahlreichen Abwässern den gelösten organischen Stoffen zukommt, wird man nach einem unmittelbareren Maß für dieselben suchen, als es die quantitative Feststellung der Oxydierbarkeit gewährt, und man greift in diesem Sinne auch hier auf die Bestimmung des Glühverlustes des Trockenrückstandes zurück. Das geschieht, trotz aller bekannten Bedenken, an dieser Stelle doch mit etwas mehr Recht als bei der Trinkwasseruntersuchung, denn von dem Glühverlust entfällt bei Abwässern ein weitaus größerer Anteil auf die zerstörten organischen Stoffe und ein weitaus kleinerer auf Entweichen von Kristallwasser, Kohlendioxyd und Zerfallsprodukten der Nitrate und Erdalkalichloride als bei Trinkwässern²⁾.

Die Bestimmung der Gesamtmenge der organischen Stoffe und ihres Oxydationswertes ergänzt man bei Abwasseranalysen gern durch die Ermittlung des organisch gebundenen Kohlenstoffs, sowie des organischen Stickstoffs. Für erstere kommt wohl heute ausschließlich das Verfahren von J. König³⁾ in Betracht, das auf dem Prinzip der sogenannten „nassen Verbrennung“ beruht. Das Wasser wird dabei zunächst durch einen Goochtiiegel filtriert und das erhaltene Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert und bis zum Austreiben allen Kohlendioxyds am Rückflußkühler gekocht. Dann fügt man Merkurisulfat und Kaliumpermanganat hinzu und bringt das bei erneutem Kochen als Oxydationsprodukt entstehende Kohlendioxyd in Natronkalkröhren zur Wägung. In gleicher Weise kann durch Oxydation des im Goochtiiegel verbleibenden Rückstandes der Gehalt der Sink- und Schwebestoffe an organisch gebundenem Kohlenstoff bestimmt werden; für diese Ermittlung bedient man sich nach König jedoch der Chromsäure, neben Merkurisulfat, als Oxydationsmittel.

Eine gewisse Vereinfachung der Arbeit würde ein Vorschlag von N. P o p o w s k y⁴⁾ mit sich bringen. Dieser Verfasser will die Verbrennungsprodukte — statt durch Natronkalkröhren — durch phenolphthaleinhaltige Natriumkarbonatlösung hindurchleiten, die sich in Pettenkoferschen Röhren befindet. Je nach der Menge des hierbei absorbierten Kohlendioxyds gehen kleinere oder größere Mengen Karbonation in Hydrokarbonation über, dessen Konzentration alsdann entweder kolorimetrisch aus der veränderten Farbe der Lösung oder maßanalytisch durch Zurücktitrieren mit kohlendioxyd-

¹⁾ Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 12, 54 (1906).

²⁾ H. Große-Bohle, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 12, 55 (1906).

³⁾ Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 4, 193 (1901).

⁴⁾ Arch. f. Hygiene 65, 1 (1908); Zeitschr. f. analyt. Chemie 48, 327 (1909).

haltigem, destilliertem Wasser ermittelt wird. Eine Nachprüfung des Verfahrens habe ich nicht vorgenommen, auch von anderer Seite ist mir keine solche bekannt geworden.

Für die Bestimmung des organischen Stickstoffs zieht M. Rubner¹⁾ das Kjeldahlsche Verfahren heran, das den Gesamtstickstoff mit Ausschluß des Nitrat- und Nitrit-, aber einschließlich des Ammoniumstickstoffs zu finden erlaubt. 20 Liter unfiltriertes Wasser werden unter Schwefelsäurezusatz eingedampft; der Rückstand ist dann nur der üblichen Arbeitsweise nach Kjeldahl zu unterwerfen. In einem zweiten Versuch kann man alle Sink- und Schwebestoffe (einschließlich kleiner Mengen gelöster Kotanteile) aus dem Wasser gewinnen, indem man 20 Liter mit Natriumazetat und Ferri-chlorid aufkocht und den entstehenden Niederschlag, der alle Sink- und Schwebestoffe mitreißt, abfiltriert. Man unterwirft auch ihn der Kjeldahl-Bestimmung und findet so den organischen gebundenen Stickstoff der Sink- und Schwebestoffe.

Auf Rubners Veranlassung vereinfachte S. W. Korschun²⁾ die Methode, indem er das am Schluß der Kjeldahl-Bestimmung erhaltene Ammonium nicht maß-analytisch, sondern durch Farbenvergleichung mittels Neblers Reagens ermittelte. Dann braucht man z. B. für die Gesamtstickstoffbestimmung nur 200 bis 1000 ccm unfiltriertes Wasser unter Zusatz von Schwefelsäure auf ein geringes Volum einzudampfen und dann nach Kjeldahl aufzuschließen. Die aufgeschlossene Masse wird in einen 200 ccm-Meßkolben gebracht, darin mit Natronlauge und Natriumkarbonatlösung alkalisch gemacht, zur Marke aufgefüllt und dann direkt zur kolorimetrischen Ammoniumionbestimmung benutzt. So erspart man Destillieren und Titrierung; außerdem kommt man mit viel geringeren Mengen Wasser aus. In gleicher Weise läßt sich der organisch gebundene Stickstoff der Sink- und Schwebestoffe finden, wenn man den aus 4 bis 5 Litern Wasser nach Rubners Vorschrift gefällten Ferrihydroxydniederschlag analysiert.

Daß neben diesen neueren Methoden auch die ältere von J. A. Wanklyn, E. T. Chapman und M. Smith³⁾ zur Ermittlung des „Albuminoid-Ammoniak“ — d. h. der Menge des durch alkalische Kaliumpermanganatlösung in der Siedehitze abspaltbaren Ammoniaks — für die in Rede stehenden Untersuchungen herangezogen werden kann, ist selbstverständlich. Vor allem aber wird man diese Bestimmungen der stickstoffhaltigen Stoffe noch durch diejenige des **Nitrations** und **Nitritions** ergänzen. Der qualitative Nachweis des letzteren erfolgt hierbei am besten nach dem zweiten der beiden bei Farnsteiner, Buttenberg und Korn⁴⁾ beschriebenen Verfahren.

Die quantitative Bestimmung führt man zunächst für beide Bestandteile gemeinschaftlich aus. Hierzu ist das bei der Trinkwasseruntersuchung (S. 487) empfohlene kolorimetrische Verfahren von Noll in vielen Fällen brauchbar; doch kann es nach Farnsteiner, Buttenberg und Korn dann nicht angewendet werden, wenn das Wasser beim Vermischen mit konzentrierter Schwefelsäure sich verfärbt oder wenn fremde oxydierende Stoffe zugegen sind. Für solche Fälle ist dann — da auch die Benutzung der Verfahren von Ulsch und von Devarda bei Gegenwart organischer Stoffe nicht in allen Fällen sicher ist⁵⁾ — auf die gasvolumetrische Methode Schlösing zurückzugreifen, für die vielleicht die von W. Stüber⁶⁾ angegebene Ausführungsform besonders geeignet erscheint, die auch E. Polenske und O. Köpke⁷⁾ empfehlen.

1) Archiv f. Hygiene 62, 83 (1907).

2) Archiv f. Hygiene 62, 92 (1907); Zeitschr. f. analyt. Chemie 49, 130 (1910).

3) Journal of the chemical society [2] 5, 445, 591 (1867); Zeitschr. f. analyt. Chemie 8, 487 (1869). — Die Vorschrift zur heute üblichen Arbeitsweise siehe bei G. Walter und A. Gärtner, Tiemann-Gärtners Handbuch d. Untersuchung u. Beurteilung d. Wässer. 4. Aufl. S. 263 (1895).

4) Leitfaden f. d. chemische Untersuchung von Abwasser, S. 23 (1902).

5) K. Farnsteiner, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 10, 329 (1905).

6) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 10, 332 (1905).

7) Arbeiten aus d. Kaiserl. Gesundheitsamte 36, 291 (1911).

Ist die Gegenwart von Nitrition qualitativ erwiesen, so ermittelt man seine Menge nach meiner Auffassung am besten durch ein indirektes Verfahren, indem man es nach der bei der Trinkwasseranalyse erwähnten Vorschrift von K. B. Lehmann (S. 487) zerstört und dann das zurückbleibende Nitration — sei es nach Noll, sei es nach Schlösing-Stüber — bestimmt. Der Unterschied gegen die vorangegangene gemeinschaftliche Bestimmung ergibt den Gehalt an Nitrition.

In organisch verschmutzten Abwässern ist bei der Untersuchung öfter auf die Anionen des **Schwefelwasserstoffs** Rücksicht zu nehmen. Für ihren qualitativen Nachweis kommen dieselben Methoden in Betracht, die wir im nächsten Abschnitt noch in anderem Zusammenhang näher zu besprechen haben; ihre quantitative Bestimmung wird in den meisten Fällen durch Titrierung mittels 0,01-Normal-Jodlösung erfolgen können.

Damit wären im wesentlichen die Bemerkungen erschöpft, die ich zum Analysengange bei der Abwasseruntersuchung an dieser Stelle zu machen hätte. Zu allem übrigen kann ich mich kurz fassen. Es genügt der Hinweis, daß **Alkalität** bzw. **Azidität** des Abwassers quantitativ zu ermitteln sind und daß hierbei als Indikatoren aus den früher beim Trinkwasser auseinandergesetzten Gründen in erster Linie **Phenolphthalein** und **Methylorange** zu benutzen sind.

Was schließlich den Nachweis und die **Bestimmung der einzelnen Mineralstoffe** betrifft, so sind diese nicht nur für die Untersuchung mineralisch verschmutzter Abwässer wichtig, sondern auch für diejenige der organisch verschmutzten, weil bei deren Reinigung Mineralstoffe (z. B. Kalk, Chlorkalk, Ferri- und Aluminiumsalze) verwendet werden. Für die Ermittlung der gewöhnlich vorkommenden Ionen kann die Benutzung der bei der Trinkwasseranalyse bevorzugten Verfahren auch innerhalb des jetzt besprochenen Arbeitsgebietes empfohlen werden; sie werden nur in einzelnen Fällen sinngemäßer Abänderung bedürfen. So empfiehlt es sich, bei der maÑanalytischen Bestimmung des **Chlorions** nach Mohr bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff und organischen Stoffen zuvor eine Fällung mittels geringer Mengen Bleiazetat vorzunehmen¹⁾. Ferner könnten die organischen Stoffe bei der maÑanalytischen Ermittlung des **Kalziumions** stören, und man wird dann genötigt sein, die Bestimmung in Wasser auszuführen, das zuvor in der Wärme bei schwefelsaurer Reaktion mit Kaliumpermanganat autitriert wurde. Endlich wird in einzelnen Fällen die Anwendung gewisser Verfahren ganz unmöglich gemacht werden; so die maÑanalytische Bestimmung des **Sulfations** durch größere Mengen organischer Stoffe, die Benutzung anderer maÑanalytischer Verfahren durch starke Färbung des Abwassers, die eine Erkennung des Indikatorumschlages stört. Man wird dann zweckmäßig die üblichen gewichtsanalytischen Methoden an Stelle der maÑanalytischen heranziehen.

Vor allem muß aber daran erinnert werden, daß die Abwasseranalyse, je nach Lage des besonderen Falles, die Berücksichtigung einer ganzen Anzahl von Stoffen fordern kann, die das Schema der üblichen Trinkwasseranalyse — auch der vollständigen — mit Recht außer acht läßt. In diesem Sinne ist bei Industrieabwässern natürlich das ganze Bereich der in der betreffenden Fabrik benutzten oder erzeugten Stoffe zu beachten, also — um Beispiele zu nennen — bei Chromlederfabriken Chromate, bei Gasfabriken Zyanverbindungen. Ferner kommt die analytische Ermittlung der Stoffe in Betracht, die in der zu begutachtenden Anlage als Reinigungszusätze verwendet werden, beispielsweise also bei Abwasserreinigungsanlagen, die mit Chlorkalk arbeiten, die Ermittlung des freien Chlors. Selbstverständlich ist es unmöglich, für alle praktisch vorkommenden Mannigfaltigkeiten einen umfassenden Gang der Untersuchung zu entwerfen oder bestimmte Einzelschriften auszuarbeiten; vielmehr kann

¹⁾ R. Wollny und E. Baier, Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Medizin [3], 16, Suppl., 124 (1898).

da nur auf die allgemeinen Regeln der Analyse und ihre sinngemäße Anwendung hingewiesen werden.

Auch über die **bakteriologische Untersuchung** kann ich mich kurz fassen; denn, soweit sie zur Zuständigkeit des Chemikers gehört, wird sie sich auf die einfache Keimzählung beschränken müssen, und über diese habe ich dem früher Gesagten nichts hinzuzufügen. Handelt es sich in besonderen Fällen um den Nachweis spezifischer, vielleicht pathogener Mikroorganismen, so ist die Lösung dieser Aufgabe im allgemeinen dem Bakteriologen zu überlassen.

Am Schlusse dieses Abschnittes habe ich noch einige Worte über die **Verwertung der Ergebnisse** zu sagen, die nach dem skizzierten Gange der Untersuchung gewonnen werden. Ich habe schon früher daran erinnert, daß diese Verwertung meist die Gestalt einer Vergleichung der analytischen Zusammensetzung bzw. der Keimzahl des Abwassers vor und nach der Reinigung annimmt. Am Schluß solcher Gutachten konnte man dann — namentlich in früherer Zeit — z. B. lesen, daß etwa der Permanganatverbrauch um 60%, der organische Stickstoff um 87% abgenommen, der Ammoniumstickstoff hingegen um 83% zugenommen habe und daß die Keimzahl im Durchschnitt von 400 000 auf 70 herabgegangen sei. Wir müssen es an dieser Stelle aussprechen, daß wir heute in solchen Angaben im allgemeinen keinen Wertmesser für die Güte der Reinigungsanlagen erblicken können, daß sie vielmehr nur ein Ausdruck für die chemischen und bakteriologischen Leistungen derselben sind. Bei der Abwasserreinigung kommt es uns aber gar nicht auf die Quantität dieser Leistungen, sondern nur auf das **qualitative Endergebnis** an. Das Abwasser soll soweit gereinigt werden, daß es ohne Bedenken dem Vorfluter zugeführt werden kann; darauf allein wollen wir hinaus. Wir müssen demnach nicht das Reinigungsverfahren für das beste halten, das die vorhandenen Verunreinigungen am stärksten prozentisch herabsetzt, sondern dasjenige, das uns das angegebene Ziel am sichersten und wohlfeilsten zu erreichen gestattet. Vergleiche, wie die angezogenen, können mit Beziehung auf diese Hauptfrage unter Umständen geradezu ein falsches Bild geben. Ein Verfahren, das den Permanganatverbrauch um 80% herabsetzt, kann z. B. unter Umständen ein den Hygieniker weniger befriedigendes Endprodukt liefern, als ein anderes, das in Abwässern gleicher Art den betreffenden Wert nur um vielleicht 60% vermindert. Denn es handelt sich eben darum, welche oxydierbaren Stoffe zerstört oder ausgeschieden werden, aber durchaus nicht immer nur darum, wie viele aus dem mannigfaltigen Komplex betroffen werden.

Von diesem Standpunkt aus hat die ganze vergleichende Untersuchung wenig Zweck; sie kommt eigentlich nur dann noch in Betracht, wenn etwa festzustellen wäre, ob die ganze Anlage oder eine bestimmte Station derselben überhaupt einen meßbaren Effekt ausübt. Für die Bearbeitung aller sonstigen Probleme, die den Techniker, den Hygieniker, den Verwaltungsbeamten interessieren, genügt — soweit sie überhaupt durch chemische und bakteriologische Prüfungen ihrer Lösung zugeführt werden können — jedenfalls die **Untersuchung des fertig gereinigten Abwassers**. Von ihr erwarten wir zunächst die Gewinnung von Unterlagen für die Beantwortung der zweiten vorhin formulierten Frage:

Ist das Abwasser rein genug, um dem Vorfluter zugeführt zu werden?

Bei der Erörterung derartiger Fragen muß sich der Sachverständige vor allem darüber Rechenschaft ablegen, was eigentlich zu bekunden ist. Unter Umständen wird von ihm vielleicht ein Gutachten nur darüber gefordert, ob die Beschaffenheit des Abwassers bestimmten, von Fall zu Fall bei der Konzessionierung gemachten Auflagen entspricht; er kann aber auch gefragt werden, ob der Ableitung des Ab-

wassers in den Vorfluter weder allgemeine gesundheitliche Bedenken, noch auch die besonderen wirtschaftlichen Interessen der Unteranlieger entgegenstehen.

Die erste Aufgabe ist natürlich viel einfacher zu lösen als die zweite; denn dem Sachverständigen ergeben sich Zahl und Art der vorzunehmenden Prüfungen ohne weiteres aus den Anforderungen der Konzessionsurkunde an die chemische und bakteriologische Beschaffenheit des Abwassers, und es bedarf demnach für die Aufstellung des Untersuchungsplanes keiner speziellen Erfahrungen. Vielmehr handelt es sich lediglich um sachgemäße Anpassung der allgemeinen Regeln der qualitativen und quantitativen Analyse an die Besonderheiten des Einzelfalles. Und ebenso einfach ist die Begutachtung, die sich auf die Untersuchungsergebnisse aufzubauen hat! Sie entscheidet mit einem dürren Ja oder Nein, ob die Konzessionsbedingungen erfüllt sind.

Solche Gutachten werden freilich nur da gefordert und erstattet, wo man sich mit einer rein schematischen Behandlung der Abwasserfrage zufrieden gibt; demgegenüber kann und darf eine wahrhaft gründliche Bearbeitung nicht an der Erörterung der gesundheitlichen und wirtschaftlichen Gesichtspunkte vorbeigehen. Niemals aber lassen sich diese auf eine allgemeine, unter allen Umständen gültige Formel bringen, und so bleibt vielleicht auf keinem Gebiete dem subjektiven Können und Ermessen des Sachverständigen ein so großer Spielraum, wie auf diesem.

Früher hatte man allerdings in Preußen versucht, wenigstens für geklärte Kanalwässer, mit einer derartigen allgemeinen Formel auszukommen, wobei die Forderung der Aufsichtsbehörde, entsprechend den Ministerialerlassen vom 1. September 1877, 8. September 1886 und 30. März 1896, lautete ¹⁾: Die Wässer müssen von allen sinnfälligen Verunreinigungen, von Fäkal- oder belästigendem Geruch frei sein, während 10 Tagen, im offenen Zylinder aufbewahrt, nicht faulen und in 1 ccm nicht mehr als 300 entwicklungsfähige Keime haben. In einem späteren Erlasse wurde ausgesprochen, daß, ohne Rücksicht auf die Anzahl der Keime, die Desinfektion der geklärten Wässer dann als ausreichend anzusehen sei, wenn durch die mikroskopische Musterung der Platten nach einem 48stündigen Kulturverfahren bei einer Temperatur von 20° bis 23° auf Kaliumjodidkartoffelgelatine ²⁾ nachgewiesen wird, daß die koliartigen Bakterien vernichtet sind.

Schmidtmann, Thumm und Reichle zeigen am angeführten Orte, wie die Verhältnisse ganz von selbst dazu drängen mußten, derartige allgemeine Regeln preiszugeben und immer mehr zu einer die Einzelheiten des Sonderfalles berücksichtigenden Begutachtung überzugehen. Den Niederschlag solch veränderter Anschauung finden wir bereits in den „Grundsätzen für die Einleitung von Abwässern in Vorfluter“ ³⁾, die als Anlage II der preußischen Ministerialverfügung, betr. die Fürsorge für die Reinhaltung der Gewässer (vom 20. Februar 1901), beigegeben sind. Dort heißt es unter Ziffer 3: „Bei der Beurteilung der Zulässigkeit oder Unzulässigkeit der Einführung von Abwässern in die Vorfluter sind an erster Stelle maßgebend die Menge und Beschaffenheit der Abwässer einerseits und die Wasserführung und Beschaffenheit des Vorfluters andererseits. Allgemein gültige feste Verhältniszahlen für die Mengen gibt es nicht und können der Entscheidung nicht zugrunde gelegt werden. Die Entscheidung muß unter Berücksichtigung aller Umstände, insbesondere der größten Abwässermenge und der geringsten Wassermenge des Vorfluters, für den gegebenen Fall getroffen

¹⁾ A. Schmidtmann, K. Thumm und C. Reichle im Handbuch d. Hygiene von M. Rubner, M. v. Gruber und M. Ficker, II, 2, 157 (1911).

²⁾ M. Elsner, Zeitschr. f. Hygiene u. Infektionskrankheiten 21, 25 (1896); B. Proskauer und M. Elsner, Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Medizin [3], 16, Suppl., S. 164 (1898).

³⁾ Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Medizin [3], 21, Suppl., S. XXXIX (1901); Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 4, 1005 (1901); Zeitschr. f. öffentl. Chemie 7, 244 (1901).

werden.“ Hand in Hand mit der zunehmenden Anerkennung solch individualisierender Behandlung der Abwasserfrage mußte naturgemäß auch das Bedürfnis nach gründlicher und tiefer eindringender wissenschaftlicher Bearbeitung steigen. Ihm ist man bekanntlich in Preußen im Jahre 1901 durch die Begründung der königlichen Prüfungsanstalt für Wasserversorgung und Abwässerbeseitigung (der heutigen Landesanstalt für Wasserhygiene) nachgekommen, einer Anstalt, die seither gleich anderen Organisationen — z. B. dem Reichsgesundheitsrat, dem Hamburger hygienischen Institut — bedeutendes zum Fortschritt und Ausbau unserer Kenntnisse beigetragen hat.

Sieht man von der das Zuständigkeitsgebiet des Chemikers nicht berührenden Forderung ab, daß ein Abwasser frei von pathogenen Keimen sein müsse, so ist unter den erörterten Umständen von all den festen Regeln, nach denen man früher vielleicht Anlagen beurteilen zu können vermeinte, nur eine übrig geblieben, die aber natürlich auch nicht als einzige herangezogen werden darf, sondern die nur eine Forderung formuliert, die neben den anderen, aus den Besonderheiten des Falles sich ergebenden, immer erfüllt sein soll. Es ist dies die Anforderung an biologisch gereinigte Abwässer, daß sie, bei Zimmertemperatur oder auch bei 22° in offener oder geschlossener Flasche aufbewahrt, auch nach Verlauf von 10 Tagen noch nicht der stinkenden Fäulnis verfallen.

Diese sogenannte **Faulprobe** war in den letzten Jahren mehrfach Gegenstand wissenschaftlicher Bearbeitung, über deren Ergebnisse wir uns kurz orientieren müssen. In ihrer einfachsten Form wird die Prüfung derart ausgeführt, daß man den etwaigen Eintritt der Fäulnis am Auftreten des charakteristischen üblen Geruches oder durch Anstellen einer Reaktion auf Schwefelwasserstoff zu erkennen sucht, und zwar im letzteren Falle durch die Schwärzung von Bleipapierstreifen, die in die Flasche mit der Faulprobe eingehängt werden. Man suchte dieses Verfahren in der Richtung zu verbessern, daß die zum Teil recht beträchtliche, bis zu 10 Tagen währende Versuchsdauer vermindert und die Merkmale eingetretener Fäulnis verschärft wurden.

Im letzteren Sinne hat man in England¹⁾ die sogenannte **Bebrütungsprobe** („Incubator test“) herangezogen²⁾. Bei derselben wird der Kaliumpermanganatverbrauch des Abwassers nach einer bestimmten, näher vereinbarten Methode — der Dreiminutenprobe — ermittelt. Hierauf wird eine vollständig mit der zu untersuchenden Wasserprobe gefüllte Flasche verschlossen 6 bis 7 Tage im Brutschrank bei 27° aufbewahrt und dann ihr Inhalt nach dem gleichen Verfahren auf seinen Kaliumpermanganatverbrauch untersucht. Bei eingetretener Fäulnis hat dieser zugenommen; ist die Abwasserprobe jedoch frisch geblieben, so ist ihr Permanganatverbrauch entweder unverändert oder aber etwas kleiner geworden. — Auch die **Sauerstoffzehrung** (S. 545), hat man für solche Untersuchungen herangezogen³⁾, indem man das Abwasser in einem bestimmten Verhältnis mit reinem Wasser mischte, die Mischung durch Schütteln mit Luft sättigte und alsdann den Gehalt an gelöstem gasförmigen Sauerstoff sofort, sowie nach 24stündiger Aufbewahrung ermittelte. Betrag letzterer noch 50 bis 60 % der zuerst gefundenen Menge, so sollte das Wasser dem Vorfluter unbedenklich zugeführt werden können. O. Spitta und R. Weldert⁴⁾ konnten zeigen, daß diese Forderung weit über die Anforderungen der üblichen Faulprobe hinausgeht.

1) G. J. Fowler, Sewage works analyses, S. 34 (1902).

2) K. Farnsteiner, P. Buttenberg und O. Korn, Leitfaden f. d. chemische Untersuchung von Abwasser, S. 13 (1902).

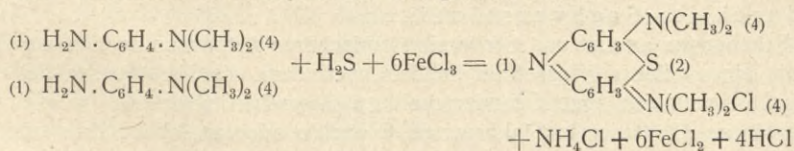
3) G. J. Fowler, The application of chemical analysis to the study of the biological processes of sewage, S. 21 (1904).

4) Mitteil. aus d. Kgl. Prüfungsanstalt f. Wasserversorgung u. Abwässerbeseit. Heft 6, S. 160 (1906).

Spitta und Weldert fanden ihrerseits, daß Faulfähigkeit eines Abwassers zusammentritt mit der Eigenschaft, Methylenblau unter gewissen Bedingungen zu Leukomethylenblau zu reduzieren, und gründeten hierauf eine Abänderung der Faulprobe. Sie benutzen eine 0,05proz. wässrige Lösung von Methylenblau B extra, die durch Verdünnen einer konzentrierten alkoholischen Lösung bereitet wird. Von diesem Reagens bringt man mittels genau kalibrierter Pipette 0,3 ccm auf den Boden eines 50 ccm fassenden, mit Glasstopfen verschließbaren Fläschchens, füllt dieses mit dem zu prüfenden Abwasser soweit, daß beim Aufsetzen des Glasstopfens keine Luftblasen zurückbleiben, und setzt es in den auf 37° geheizten Thermostat. Behält das Abfließwasser eines biologischen Körpers unter diesen Bedingungen länger als 6 Stunden die blaue Farbe, so kann man im allgemeinen annehmen, daß ein Nachfaulen unter Schwefelwasserstoffbildung auch bei tagelanger Aufbewahrung nicht eintreten wird.

War hier ein Reduktionsvorgang das Merkmal der Fäulnis oder der Faulfähigkeit, so ist bei anderen Verfahren wiederum auf die Schwefelwasserstoffbildung zurückgegriffen worden. O. Korn und Kamman¹⁾ führen die erwünschte Beschleunigung der Prüfung dadurch herbei, daß sie nicht erst warten, ob Schwefelwasserstoff entsteht, sie erschließen vielmehr die Möglichkeit bzw. Unmöglichkeit dieser Entstehung aus der Gegenwart oder Abwesenheit organisch gebundenen Schwefels. Auf dieser Grundlage ergab sich ihnen der sogenannte „Hamburger Test“ auf Fäulnisfähigkeit. Danach wird aus 100 ccm Abwasser zunächst etwa vorhandenes Sulfation mittels Baryumchlorid vollständig ausgefällt, die vom entstandenen Baryumsulfat abfiltrierte Flüssigkeit zur Trockne gebracht und der verbleibende Rückstand mit metallischem Kalium geschmolzen. Der organische Schwefel des Abwassers ist dann als Kaliumsulfid in der Schmelze enthalten; löst man diese in Wasser und säuert mit Salzsäure an, so tritt also gegebenenfalls Schwefelwasserstoff auf, dessen Gegenwart mittels der sehr empfindlichen Reaktion von H. Caro und E. Fischer²⁾ dargetan werden kann. In allen Fällen, in denen biologisch gereinigte Abwässer nachfaulten, fanden Korn und Kamman mittels des Hamburger Testes eine positive Reaktion; umgekehrt trat aber auch in mehreren Fällen, in denen das Verfahren der Verfasser die Anwesenheit organisch gebundenen Schwefels anzeigte, kein Nachfaulen des Wassers auf.

Die eben erwähnte Reaktion von Caro und Fischer beruht bekanntlich darauf, daß p-Amidodimethylanilin in salzsaurer Lösung bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff durch Ferrichlorid in Methylenblau übergeführt wird:



Die Reaktion wurde von R. Weldert und K. Röhlich³⁾ dadurch vereinfacht, daß sie die erforderlichen Reagentien nicht — wie seither üblich — gesondert, sondern gemeinschaftlich, in Form einer haltbaren Lösung, zusetzen. In dieser bequemerer Ausführungsform benutzten sie sie für die Faulprobe, und zwar zum Nachweis des bei der Fäulnis entstehenden Schwefelwasserstoffes. Gleichzeitig zeigten sie, daß der zeitliche Verlauf der Fäulniserscheinungen bei biologisch gereinigten Abwässern durch Bebrütung bei höherer Temperatur erheblich beschleunigt werden kann. Hier-

¹⁾ Gesundheits-Ingenieur 30, 165 (1907); Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 18, 490 (1909).

²⁾ Berichte d. deutschen chemischen Gesellschaft 16, 2234 (1883); Zeitschr. f. analyt. Chemie 23, 226 (1884).

³⁾ Mittel. aus d. Kgl. Prüfungsanstalt f. Wasserversorgung u. Abwässerbeseitig. Heft 10, S. 26 (1908).

nach gestaltet sich die Prüfung auf Fäulnisfähigkeit derart, daß die Abwasserproben in mit Glasstopfen verschlossenen Flaschen von 250 ccm Inhalt zunächst 24 Stunden bei 37° bebrütet werden. Nach Umschütteln entnimmt man alsdann 10 ccm davon und prüft sie, durch Zusatz von 2 bis 3 ccm einer Lösung von 1 g p-Amidodimethylanilin in einer Mischung von 300 ccm Salzsäure vom spez. Gewicht 1,19 und 100 ccm Iproz. Ferrichloridlösung, auf Schwefelwasserstoff. Auftreten einer gelblichgrünen bis blauen Färbung spricht für Fäulnisfähigkeit des Abwassers, und die Versuche der Verfasser lehrten, daß die so gewonnenen Ergebnisse in 93% der beobachteten Fälle mit den nach der seither üblichen Methode erhaltenen übereinstimmen.

Dieses Verfahren bewährte sich G. Fendler und W. Stüber¹⁾ im wesentlichen; doch machen sie darauf aufmerksam, daß die Caro-Fischersche Reaktion bei Anwesenheit größerer Mengen von Nitritum im Abwasser versagen kann. Sie ziehen deshalb die Prüfung mittels Bleipapierstreifen vor. Der Hamburger Test liefert nach ihnen keine zuverlässigen Ergebnisse²⁾, ein Resultat, zu dem auch F. Guth³⁾ gelangte.

Mag man immerhin der Faulprobe in der einen oder anderen der beschriebenen Formen eine Bedeutung für die Beurteilung biologisch gereinigter Abwässer beimessen, ein endgültiges Urteil wird man doch erst abgeben können, wenn man auch die sonstige Beschaffenheit des Abwassers sowie seine Menge, und ferner Beschaffenheit und Wassermenge des Vorfluters gebührend heranzieht. Und wie für die biologisch gereinigten, so gilt das auch für alle anderen Abwässer: wir können ihren Reinheitsgrad nicht an der Hand absoluter Maßstäbe beurteilen, sondern müssen das Kriterium ausreichender Reinheit in der Beschaffenheit suchen, die sie im besonderen Fall dem Vorfluter erteilen. Folgerichtig hat deshalb auch das preußische Wassergesetz vom 7. April 1913 von bestimmten Normen für die Reinigung der Abwässer und die Reinhaltung der Flüsse abgesehen.

Eine individualisierende Beurteilung bedarf als Grundlage der Kenntnis der hydrologischen Beziehungen zwischen Abwasser und Vorfluter. Diese aber läßt sich nur an Ort und Stelle gewinnen, und das gleiche gilt für die Erlangung eines Urteils über Aussehen, Geruch usw. des Abwassers und Vorfluterwassers. Somit gelangen wir für die Abwasserbegutachtung in erhöhtem Maße zu der Forderung, die wir bereits für die Trinkwasserbegutachtung als berechtigt anerkannten, zu der Forderung der wiederholten Ortsbesichtigung und der persönlichen Probenahme durch den Sachverständigen.

Die Erhebungen an Ort und Stelle sind einfacherer Art, wenn es sich um direkte Einleitung in einen offenen Wasserlauf handelt, weil dann die Verhältnisse bei einiger Aufmerksamkeit meistens ohne Schwierigkeit zu übersehen sind; sie werden mühsamer, sobald das Abwasser in Sinkbrunnen, Schächte oder natürliche Erdspalten versickert. Solchenfalls müssen besondere Arbeiten durchgeführt werden, die über das weitere Schicksal des versenkten Wassers Klarheit zu bringen haben, insbesondere über seinen unterirdischen Verlauf und über die Stellen, an denen es schließlich wieder als Beimischung zu Grundwasser oder Oberflächenwasser zum Vorschein kommt. Für Feststellungen dieser letzten Art werden bekanntlich dem Abwasser leicht erkennbare Zusätze hinzugefügt und alsdann die Brunnen und Wasserläufe der Nachbarschaft auf das Wiedererscheinen dieser Merkmale geprüft; insbesondere sind Färbungsversuche hierfür sehr beliebt.

¹⁾ Gesundheits-Ingenieur 32, 333 (1909); Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 22, 195 (1911).

²⁾ Vergl. auch O. Korn und Kammann, Gesundheits-Ingenieur 32, 521, 617 (1909); G. Fendler und W. Stüber, Gesundheits-Ingenieur 32, 559 (1909).

³⁾ Gesundheits-Ingenieur 33, 586 (1910).

Für derartige **Färbungsversuche** bedient man sich meistens des **Fluoreszeins**, für das A. Forster¹⁾ angibt, daß es noch bei einer Konzentration von 1:670 Millionen in wässriger Lösung ohne weiteres erkannt werden kann. Andere Farbstoffe, wie Eosin GGF (Alkalisalz des Tetrabromfluoreszeins) sowie Phenolphthalein, fand er schon etwas weniger empfindlich, die Grenze ihrer Erkennbarkeit liegt bei 1:200 Millionen bzw. 1:160 Millionen. Säurefuchsin und Fuchsin, die man gleichfalls für solche Versuche benutzt hat, sind nach W. Ohlmüller²⁾ minder empfehlenswert, weil sie sich unter gewissen Bedingungen entfärben können.

Das Fluoreszein wird in der Regel in Gestalt seiner Lösung in Kalilauge dem Wasser zugesetzt, dessen unterirdische Zusammenhänge man verfolgen will; Forster benutzte statt dessen eine wässrige Lösung des **Uranins**, das ist das Fluoreszeinnatriums. Seine Wiedererkennung in den Wasserproben, in denen es — natürlich nach erheblicher Herabsetzung seiner Konzentration infolge Verdünnung — wieder zum Vorschein kommt, kann durch einfache Hilfsmittel verschärft werden. So empfiehlt A. Trillat³⁾ die Benutzung eines „Fluoroskops“, das aus zwei Schauröhren von je 120 cm Länge und 2 cm Durchmesser besteht, deren eine mit dem zu prüfenden, deren andere mit gewöhnlichem Wasser gefüllt wird. Erscheint ersteres im Gegensatz zu letzterem in der Durchsicht hellgrün, so kann die Gegenwart von Fluoreszein darin als erwiesen gelten. Bei noch einfacherer Versuchsanordnung, nämlich bei Benutzung eines konvergierenden Lichtbündels im sonst dunklen Raum, vermochte W. Ohlmüller⁴⁾ Fluoreszein in einer Verdünnung von 1:1 Milliarde nachzuweisen und schließlich die Genauigkeit der Ermittlungen durch folgende Versuchsanordnung noch weiter zu steigern. 300 bis 400 ccm des zu prüfenden Wassers werden mit Essigsäure schwach angesäuert und in einer Platinschale auf ungefähr 50 ccm eingedampft und sodann mit Äther, dem etwas Salzsäure zugesetzt ist, ausgeschüttelt. Die im Scheidetrichter abgetrennte Ätherphase wird mit alkalisch gemachtem destillierten Wasser geschüttelt und in letzterem die Fluoreszenz durch das eben geschilderte optische Verfahren nachgewiesen.

In manchen Fällen führten derartige Versuche wegen der starken Färbung, die unvermutet in entfernten Brunnen sich zeigte, zu Beschwerden seitens der Wasserverbraucher, und das hat einige Autoren veranlaßt, statt eines Farbstoffes dem versickernden Abwasser andere leicht erkennbare Chemikalien als Kennzeichnungsmittel zuzusetzen. In diesem Sinne empfahl z. B. J. C. Thresh⁵⁾ die Verwendung von Kochsalz, von Ammoniumchlorid oder von Lithiumsalzen, und benutzte schon zuvor L. Janke⁶⁾ Kaliumrhodanid. Alle diese Stoffe sollen durch ihre charakteristischen Reaktionen — die Lithiumsalze spektralanalytisch — widererkannt werden; ein anderer hingegen, das von H. Nördlinger⁷⁾ vorgeschlagene **Saprol**, ein Kresolpräparat, besitzt in seinem eigenartigen Geruch ein Erkennungsmerkmal, das seine Gegenwart noch in einer Verdünnung von 1:1 Million verraten soll. H. Haupt⁸⁾ wies mit Recht darauf hin, daß Saprol namentlich in den Fällen von Nutzen sein wird, in denen mit der Möglichkeit gerechnet werden muß, daß zugesetzte Farbstoffe durch Adsorption aus dem Wasser niedergeschlagen werden. Das kann z. B. bei stark verunreinigten Kanalwässern eintreten, die viel fäulnisfähige Schwebstoffe enthalten.

Mit der Feststellung der hydrologischen Beziehungen des Abwassers zu dem Vorfluter, der es schließlich — sei es nach direkter Zuleitung, sei es nach Versickerung

1) Zeitschr. f. öffentl. Chemie 4, 172 (1898).

2) Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte 18, 184 (1902).

3) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 3, 137 (1900).

4) Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte 18, 184 (1902).

5) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 16, 484 (1908).

6) Forschungsberichte über Lebensmittel 4, 227 (1897).

7) Pharmazeut. Zentralhalle 35, 109 (1894).

8) Pharmazeut. Zentralhalle 47, 907 (1906).

und Zurücklegung eines entsprechenden unterirdischen Weges — aufnehmen soll, ist die erste Aufgabe des Gutachters erfüllt. Aber mit ihrer Lösung ist nur eine Vorstufe erklimmen, ist nur die Grundlage gewonnen für die Bearbeitung der wesentlichen Frage, ob das Abwasser ohne weiteres oder unter gewissen einschränkenden Bedingungen abgeleitet werden darf. Suchen wir jetzt nach den Merkmalen, die für die Entscheidung dieser Hauptfrage maßgebend sind, so werden wir sie nicht in der Beschaffenheit des Abwassers selbst, sondern — im Sinne des zuvor schon festgelegten Standpunktes — in derjenigen finden, die der Vorfluter (im weitesten Sinne) nach seiner Aufnahme aufweist. Hierbei sind nicht nur die direkten Rezipienten des Abwassers zu berücksichtigen, es müssen vielmehr auch noch die von ihnen abhängigen Wasseradern beachtet werden, beispielsweise bei offenen Wasserläufen das Grundwasser der Kiesbetten ihrer Ufer, also die Brunnen ihrer näheren Umgebung.

Somit spitzt sich die Abwasserbegutachtung auf die **Erörterung des Einflusses des Abwassers auf den Vorfluter** zu, an dessen Reinhaltung ein öffentliches Interesse vorliegt. Dieses öffentliche Interesse steigert sich natürlich fast niemals bis zu dem Verlangen, dem Vorfluter die volle Reinheit, die er von Natur aus besitzt, unter allen Umständen zu erhalten. Ihm geschieht vielmehr Genüge, wenn der Vorfluter dauernd in einem Zustande verbleibt, der billigen ästhetischen Anforderungen entspricht und den Untertanigen die Benutzung seines Wassers zu gewerblichen Zwecken und — erforderlichenfalls — auch zur Trinkwasserversorgung noch ermöglicht ¹⁾.

In voller Übereinstimmung mit den vorgetragenen Grundsätzen, zu denen sich u. a. auch K. Kießkalt ²⁾ in einem Bericht an den 14. internationalen Hygienekongreß bekannte, finden sich in neueren maßgebenden Gutachten die Bedingungen für die Ableitung von Abwässern so formuliert, daß lediglich auf den Zustand des Vorfluters Bezug genommen wird. So fordert das Gutachten des Reichsgesundheitsrates über den Einfluß der Ableitung von Abwässern aus Chlorkaliumfabriken auf die Schunter, Oker und Aller ³⁾ als oberste Grenze der zulässigen Verunreinigung einen Zustand, bei dem die Härte des Flußwassers um nicht mehr als rund 11 bis 12,5 mg-Äq. (30 bis 35 deutsche Grade) und sein Gehalt an Chlorion um nicht mehr als 350 bis 400 mg in 1 Liter erhöht wird. Und ein anderes Gutachten derselben Körperschaft, betr. die Versalzung des Wassers von Wipper und Unstrut durch Endlaugen aus Chlorkaliumfabriken ⁴⁾ setzt fest, daß die Härte von Wipper- und Unstrutwasser durch Zufuhr der Endlaugen nicht über rund 18 mg-Äq. (50 deutsche Grade) steigen dürfe. Es ist bemerkenswert, daß die für den Sonderfall aufgestellten Grenzwerte im ersten Beispiele auf den **Zuwachs** der Mineralbestandteile des Vorfluterwassers bezogen sind, während im zweiten Beispiel lediglich der **Endzustand** ins Auge gefaßt ist. Es hängt von den jeweiligen besonderen Verhältnissen ab, welche dieser beiden Arten der Formulierung zweckmäßiger ist ⁵⁾.

Alles was ich zu dem Gegenstande, der uns beschäftigt, sagen konnte, führt also immer wieder zu demselben Ergebnis, führt zu dem Schluß, daß die beste Grundlage für Gutachten in Abwasserfragen durch **Untersuchung des unreinigten Vorfluters** gewonnen wird. Daneben sind aber auch Erhebungen am Vorfluter oberhalb des Abwassereinflusses oder am Abwasser selbst nicht zu entbehren. Sie sind erforderlich, um zu entscheiden, ob unterhalb festgestellte bedenk-

¹⁾ Vergl. hierzu §§ 49, 50, 52, 58, 87 des mittlerweile erlassenen preußischen Wassergesetzes vom 7. April 1913.

²⁾ Bericht über den 14. internat. Kongreß f. Hygiene u. Demographie, Berlin 23.—29. Sept. 1907, 3, 146 (1908).

³⁾ W. Ohlmüller, C. Fränkel, G. Gaffky, H. Keller, A. Orth und B. Hofer, Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte 25, 259 (1907).

⁴⁾ H. Beckurts, A. Orth und O. Spitta, Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte 38, 1 (1912).

⁵⁾ W. Kerp, Zeitschr. f. öffentl. Chemie 18, 457 (1912).

liche Verunreinigungen wirklich durch die Abwasserzufuhr bedingt sind und nicht schon vom Vorfluter von oben her mitgebracht werden.

Es sind nur Ausnahmen, in denen die Gewinnung einer solchen Grundlage, d. h. die direkte Untersuchung des verunreinigten Vorfluters, unmöglich ist; doch kommen sie immerhin vor. Ich denke dabei an Fälle, in denen es sich nicht um fertige, in normalem Betriebe stehende Anlagen handelt, in denen also erst zu schaffende, nicht schon bestehende, Verhältnisse Gegenstand der sachverständigen Erörterung sein sollen. Das trifft z. B. auf Projekte einer veränderten Ableitung des Abwassers zu, oder auf die Ausdehnung bestehender Anlagen auf das mehrfache ihres bisherigen Umfanges, oder auf Versuchsanlagen, bei denen mehrere, im Parallelbetriebe stehende Reinigungsverfahren ihre Abläufe demselben Vorfluter zusenden.

In allen solchen Fällen muß man die gestellte Aufgabe indirekt zu lösen versuchen, derart daß man das Abwasser unter wechselnden Betriebsverhältnissen und das Vorfluterwasser oberhalb der Anlage bei wechselnder Wasserführung und unter verschiedenen Witterungsverhältnissen nach Menge und Beschaffenheit untersucht, um aus den Ergebnissen eine Vorstellung von dem quantitativen Einfluß des ersteren auf das letztere zu gewinnen. Dieser Weg ist immer mühsam und weitläufig, und dabei ist das Resultat nicht einmal sehr sicher, weil der Effekt eines ungleichmäßig verlaufenden Dauervorganges aus den Resultaten der Untersuchung einzelner herausgegriffener Phasen erschlossen wird. Dieser Einwand trifft übrigens auch die direkte Untersuchung des verunreinigten Vorfluters, aber er macht sich im zuletzt erörterten Falle stärker geltend als dort; denn es sind ja noch nicht einmal die Phasen des eigentlichen Vorganges, sondern nur diejenigen seiner Komponenten, auf die sich hier das abzugebende Urteil aufbauen soll. Im übrigen ergibt sich aus dieser Betrachtung, daß durch Vermehrung der Zahl der Einzeluntersuchungen die Sicherheit des Ergebnisses erhöht werden kann.

Gegen das indirekte Verfahren müssen wir ferner das Bedenken erheben, daß es eine Voraussetzung unterstellt, die öfter nicht zutrifft. Bei ihm wird der Einfluß des Abwassers auf den Vorfluter endgültig erst durch eine Berechnung gefunden, die sich auf die einzelnen qualitativen und quantitativen Erhebungen aufbaut und dabei die Annahme einer homogenen Vermischung von Abwasser und Vorfluter zugrunde legt. Diese Voraussetzung ist jedoch bei mächtigen, sehr wasserreichen Vorflutern nicht erfüllt, weil sich bei ihnen das Abwasser nicht dem ganzen Querprofil beimischt. Seine Einwirkung bleibt vielmehr zunächst auf lange Strecken auf das eine Ufer beschränkt, und erst mit wachsender Entfernung von der Einmündung greift sein Einfluß, stetig zunehmend, auf die Strommitte und schließlich auf das andere Ufer hinüber. Bekannte Beispiele hierfür bieten die Abwässer der badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen, die sich als breiter Farbstreifen mehrere Kilometer weit am linken Ufer des Rheines hinziehen¹⁾, ferner die salzhaltigen Abwässer, die dem Elbstrom mit der Saale zufließen und deren hoher Gehalt an Chloriden in dem Elbwasser des linken Ufers noch bei Magdeburg, etwa 30 km unterhalb der Saalemündung, viel stärker in Erscheinung tritt, als in demjenigen des rechten Ufers²⁾. Unter diesem Gesichtspunkt verlieren unter anderem auch die Betrachtungen an Wert, die C. Weigelt³⁾ über das Säurebindungsvermögen der deutschen Ströme angestellt

¹⁾ R. Lauterborn, Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte 25, 126 (1907).

²⁾ K. Kraut und W. Launhardt, Der Staßfurt-Magdeburger Laugenkanal. Eine Denkschrift. S. 13 (1888). — R. Kolkwitz und F. Ehrlich, Mitteil. aus d. Kgl. Prüfungsanstalt f. Wasserversorgung u. Abwässerbeseitigung Heft 9, S. 1 (1907). — O. Wendel, Zeitschr. f. öffentl. Chemie 18, 2, 20, 122, 141, 452 (1912).

³⁾ Die chemische Industrie 28, 525 (1905). — Vergl. auch C. Duisberg, Zeitschr. f. angew. Chemie 25, 836 (1912).

hat, d. h. über die Fähigkeit der in ihnen fließenden Wassermengen auf Grund ihres Hydrokarbonatgehaltes saure Abwässer zu neutralisieren, oder auch vermöge ihres Gehaltes an Hydrokarbonation und an freiem Kohlendioxyd die Hydroxylionen alkalischer Abwässer zu binden. Weigel¹⁾ hat übrigens in Verbindung mit seinen Erörterungen die Bedeutung einer vollständigen Vermischung von Abwasser und Vorfluter selbst betont.

Die methodischen Einwände, die wir der zuletzt besprochenen Art der Abwasserbegutachtung entgegenstellen mußten, mahnen zu einer möglichst weitgehenden Einschränkung ihrer Anwendung und zugleich zu größter Vorsicht bei Benutzung der Ergebnisse. Wo irgend die direkte Untersuchung des verunreinigten Vorfluters praktisch möglich ist, ist die indirekte Methode auszuschließen. Immer aber steht das eine fest: von den drei zuvor formulierten Fragen, die die chemisch Abwasserbegutachtung zu beantworten hat, ist zweifellos die dritte die wichtigste, nämlich die Frage:

Ist der Vorfluter in bedenklichem Maße verunreinigt?

Ehe ich nunmehr diese Frage näher bespreche, schicke ich die Bemerkung voraus, daß wir hier — ebenso wie bei der Trinkwasserbegutachtung — jede Erörterung epidemiologischer Beziehungen, also beispielsweise der Zusammenhänge zwischen Kanalabwässern und Typhusausbreitung oder zwischen Gerbereiabwässern und dem Auftreten des Milzbrandes unter dem Rindvieh²⁾, als außerhalb der Zuständigkeit des Chemikers liegend, ausschließen müssen. Unsere Gutachten haben sich, sofern nicht durch besondere Studien erlangte, über die Ausbildung der meisten Fachgenossen hinausgehende Befähigung eines Einzelnen vorliegt, auf die Würdigung der allgemeinen gesundheitlichen sowie der technisch-wirtschaftlichen Verhältnisse zu beschränken. Als Grundlage derselben dienen zunächst physikalische, chemische und einfachere bakteriologische Untersuchungen des Vorfluterwassers, deren Methodik nur in zweifacher, sogleich zu erwähnender Beziehung von derjenigen abweicht, die zuvor bei der Besprechung der Trinkwasser- und Abwasseranalyse empfohlen wurde.

Da ist zunächst die Bestimmung des **Durchsichtigkeitsgrades**, für die man ein abweichendes Verfahren wählt; an Stelle des Durchsichtigkeitszylinders (S. 477) tritt die sogenannte **Sichtscheibe**. Sie ist eine weiße Porzellanscheibe von 15 × 21 cm Größe, die an einer Schnur unter den Wasserspiegel des Vorfluters versenkt wird. Die Tiefe, in welcher sie eben dem Auge nicht mehr erkennbar ist, bezeichnet man als „Sichttiefe“; sie ist das Maß für die Durchsichtigkeit des Wassers. Ich gebe im folgenden als Beispiel einige Angaben über Sichttiefen wieder, die R. Kolkwitz³⁾ anführt:

Genfer See	21 m
Barner Talsperre	9—10 m
Tegeler See	3 m
städtisches Abwasser	5—6 cm
desgl., mittelgut gereinigt	20—30 cm
desgl., gut gereinigt	meist über 1 m

Zahlreiche weitere Beispiele findet man u. a. in den Berichten von H. Lauterborn und M. Marsson⁴⁾ über die Ergebnisse der achten biologischen Untersuchung

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 16, 565 (1903).

²⁾ A. Gärtner und K. Dammann, Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte 25, 416 (1907).

³⁾ Im Handbuch d. Hygiene von M. Rubner, M. v. Gruber und M. Ficker II, 2, 344, 347 (1911).

⁴⁾ Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte 36, 238, 260 (1910).

des Rheines. Sie belehren trefflich über die Unterschiede im Durchsichtigkeitsgrade eines Vorfluters und deren Beziehungen zu seinem Reinheitszustande.

Bei der Untersuchung von flachen Vorflutern kann das beschriebene Verfahren öfter nicht benutzt werden, weil die Wassertiefe geringer ist als die Sichttiefe. K. K iß k a l t¹⁾ bediente sich in solchen Fällen einer von ihm²⁾ angegebenen Methode, die auf der Bestimmung der Lichtabsorption beruht. Er mißt photometrisch den Prozentsatz des durchfallenden Lichtes, der von einer 5 cm dicken Schicht des Wassers zurückgehalten wird. Vielfach wird auch die Verwendung der von C. W e i g e l t³⁾ empfohlenen weißen Scheibe mit schwarzem Ring und Kreuz oder der von O. K u r p j u w e i t⁴⁾ beschriebenen, mit schwarzen Ziffern in Snellen-Schrift versehenen, genügen. Bei ihnen ergibt sich der Durchsichtigkeitsgrad aus der Tiefe, bis zu der sie versenkt werden müssen, damit die angebrachten Zeichen nicht mehr erkannt werden; ihre Anwendung entspricht also derjenigen des Durchsichtigkeitszylinders. Kurpjuweit weist mit Recht darauf hin, daß bei Ausführung aller derartigen Untersuchungen das kurzsichtige oder weitsichtige Auge des Beobachters auf normale Sehschärfe korrigiert sein müsse.

Handelte es sich im vorstehenden nur um den Ersatz eines in der Trinkwasseranalyse gebrauchten Untersuchungsverfahrens durch ein anderes, den besonderen Bedürfnissen angepaßtes, so habe ich nun, zum zweiten, noch über eine Arbeitsweise zu berichten, die zur Erforschung der Verhältnisse bei Vorflutern gänzlich neue Gesichtspunkte herbeizieht. Zur Erkennung der organischen Verschmutzung eines Flußwassers und zur Bemessung ihres Grades ist uns im letzten Jahrzehnt eine Methode geschenkt worden, die vielleicht mit den größten Fortschritt bedeutet, den wir auf unserem Arbeitsgebiete gemacht haben, die aber, nach meinem Gefühl, noch nicht von allen Chemikern in dem verdienten Umfange herangezogen wird und deshalb eine nähere Besprechnug fordert. Ich meine die Bestimmung der „Sauerstoffzehrung“ nach O. S p i t t a⁵⁾.

Spitta hatte gelegentlich seiner Untersuchungen über die Verunreinigung und Selbstreinigung der Flüsse zunächst den Gehalt des Flußwassers an gelöstem Sauerstoff ermittelt und gefunden, daß derselbe nur in vereinzelt Fällen erheblich ist. In reinen Wässern kann er allerdings sogar über die Sättigungsgrenze des Wassers unter dem Partialdruck der atmosphärischen Luft hinausgehen, weil durch die in solchen Wässern lebenden, Kohlendioxid assimilierenden und Sauerstoff abgebenden Algen und Diatomeen sein Partialdruck erhöht wird. Anders aber in verschmutzten Wässern. Bei ihnen bleibt der Sauerstoffgehalt meist wesentlich hinter jener Sättigungsgrenze zurück: ein Beweis dafür, daß er, trotz ständiger Neuaufnahme an der Wasseroberfläche aus der Luft, alsbald verbraucht wird. Und in der Tat, bewährt man derartige Wasserproben in vollgefüllten verschlossenen Flaschen im Laboratorium vor direktem Sonnenlicht geschützt auf, so läßt sich die Verminderung des Sauerstoffgehaltes experimentell verfolgen. Der nach bestimmter, gleich zu beschreibender Methode ermittelte Sauerstoffrückgang, bezogen auf 1 Stunde und 1 Liter Wasser, wird von Spitta als Sauerstoffzehrung bezeichnet.

Im Spree-Havel-Gebiet wurden von Spitta sehr erhebliche Unterschiede im Betrage der Sauerstoffzehrung gefunden; sie schwankte von 0,005 bis 0,076 ccm (0,007 bis 0,11 mg). Dabei zeigten sich die niedrigen Werte an den Stellen des Flußgebietes, die als wenig verschmutzt gelten dürfen, z. B. im Tegeler See und Müggelsee und auch in der Havel; die hohen Zahlen wurden dagegen besonders an nachweislich stärker verun-

1) Zeitschr. f. Hygiene u. Infektionskrankheiten 53, 309, 330 (1906).

2) Hygien. Rundschau 14, 1036 (1904).

3) Die chemische Industrie 27, 413 (1904).

4) Offizieller Bericht über d. 26. Hauptversammlg. d. preuß. Medizinalbeamten-Vereins, S. 80 (1910).

5) Archiv f. Hygiene 38, 215 (1900); 46, 64 (1903).

reinigten Punkten der Spree und des Landwehrkanals gefunden. Im Gegensatz hierzu, erwies sich in Spitta's Untersuchungen die Sauerstoffzehrung beim Rhein als viel gleichmäßiger; die Werte lagen nur zwischen 0,011 und 0,048 ccm (0,016 bis 0,069 mg).

Fragt man nach der Bedeutung der Sauerstoffzehrung, so ergibt sich folgendes. Sie ist nach Spitta in hervorragendem Maße abhängig von der Temperatur, in geringerem von der Belichtung und dem Luftdruck. Zu dem Keimgehalt steht sie in naher Beziehung; sie hängt aber nicht direkt von den vorhandenen Mikroorganismen ab, sondern von den im Wasser sich findenden organischen Stoffen, die jenen als Nährstoffe dienen und damit — indirekt — auch deren Anzahl bedingen. Die Mikroorganismen übertragen den gelösten Sauerstoff an die organischen Stoffe und verursachen damit seine Zehrung; in geringerem Maße kommt in gleicher Weise auch die Lebenstätigkeit der im Wasser sonst lebenden niederen und höheren Tiere in Betracht. Die Kenntnis der Sauerstoffzehrung ist in diesem Sinne also nicht nur eine wichtige Ergänzung der quantitativen bakteriologischen Untersuchung, sie dient vielmehr — darüber hinaus — als Maßstab für die Menge der vorhandenen oxydierbaren Stoffe. Als solcher ist sie der Kaliumpermanganattitrierung überlegen, da diese die organischen Stoffe in ganz anderer Weise angreift als die Bakterien es tun, mithin in ihren Ergebnissen sich viel weiter von den praktisch vorliegenden Zuständen entfernt. Und weiter setzt sie an Stelle der Ermittlung der Zahl der Bakterien die Ermittlung von deren Wirkung, und zwar unter den natürlich gegebenen Verhältnissen, im Gegensatz zur Keimzählung, die mit ihrer Züchtung auf Nährböden abweichende, künstliche Lebensbedingungen schafft und benutzt. Besondere Untersuchungen haben dann noch ergeben, daß die Sauerstoffzehrung hauptsächlich durch die gelösten organischen Stoffe bedingt ist, daß die sedimentierten organischen Schwebestoffe des Wassers hingegen nur langsam der Oxydation durch gasförmigen Sauerstoff anheimfallen.

Diese Anschauungen werden durch die Ergebnisse einer von Spitta veranlaßten Arbeit von A. Müller¹⁾ befestigt und insofern erweitert, als die schon von Spitta betonte Abhängigkeit der Sauerstoffzehrung von den im Wasser dargebotenen Lebensbedingungen der Bakterien schärfer gefaßt wird. Müller konnte zeigen, daß, mehr noch als von der absoluten Keimzahl, die Zehrung bedingt ist von der „Generationsdauer“ der vorhandenen Keime. Unter „Generationsdauer“ ist hierbei die Zeit zu verstehen, die vergeht, bis infolge Vermehrung der Keime deren Anzahl auf das Doppelte angewachsen ist; sie ist ein Maß für den relativen Keimzuwachs in der Zeiteinheit. Je niedriger ihr Wert ist, d. h. je schneller sich die Bakterien vermehren, um so größer ist, unter sonst gleichen Bedingungen, die Sauerstoffzehrung. Wenn man also in zwei Wässern nach einer bestimmten Versuchszeit die gleiche Keimzahl findet und diese in einem Falle durch schnelles Anwachsen eines geringen Anfangskeimgehaltes erreicht wurde (kurze Generationsdauer), während sie sich im anderen Falle schon von Anbeginn auf derselben Höhe gehalten hatte, so wird die Sauerstoffzehrung im zweiten Fall geringer sein als im ersten. Kurzum: ruhende Keime verbrauchen erheblich weniger — bei Versuchen mit Reinkulturen von *Bacillus fluorescens liquefaciens* z. B. nur $\frac{1}{25}$ bis $\frac{1}{5}$ — Sauerstoff als die gleiche Anzahl sich lebhaft vermehrender.

Auf Grund dieser Ergebnisse kann man annehmen, daß in natürlichen Wässern mit lebhafter Sauerstoffzehrung die nicht zur Vermehrung kommenden Bakterienarten an der Zehrung nur wenig beteiligt sind, und daß in Wässern mit geringer Sauerstoffzehrung überhaupt kein wesentliches Bakterienwachstum stattfindet. Hierin liegen nach Müller für die Praxis der Wasseruntersuchung die Vorzüge der Bestimmung der Sauerstoffzehrung gegenüber der Bestimmung des Keimgehaltes, und er erweist das an

¹⁾ Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte 38, 294 (1912).

folgendem Beispiel. Das Wasser des Rheinstroms hat häufig einen Keimgehalt von so bedeutender Höhe, daß man geneigt sein könnte, zunächst an eine starke Belastung mit organischen Schmutzstoffen zu denken. Seine Sauerstoffzehrung ist aber gewöhnlich verhältnismäßig gering, ein Zeichen dafür, daß die mittels Keimzählung festgestellten Bakterien sich infolge Mangels an Nährmaterial nicht mehr vermehren, sondern sich im Ruhezustande befinden. Die Keime sind größtenteils eingeschwemmt, also nicht an Ort und Stelle entstanden, und das Wasser ist bei weitem nicht so verunreinigt (im chemischen Sinne), wie es nach dem bakteriologischen Befunde erscheint.

Den Wert der Methode konnten auch andere Forscher, z. B. H. Große-Bohle¹⁾, S. W. Korschun²⁾, K. Kibkalt³⁾ und E. Brezina⁴⁾ bestätigen. Aus den vorliegenden Beobachtungen, insbesondere denen von Spitta selbst, lassen sich etwa folgende Regeln ableiten: Lokale Verschiedenheiten der Sauerstoffzehrung an einem Flußlauf weisen auf stellenweise Verschmutzungen hin; gleichmäßige Sauerstoffzehrung oder nur geringe Schwankungen zeigen, daß lokale Verunreinigungen nicht vorhanden sind oder daß die Unterschiede durch starke Verdünnung verwischt werden. Die Verunreinigung eines Wassers überschreitet erst dann das zulässige Maß, wenn dasselbe in hoher Schicht, offen bei erhöhter Temperatur aufgestellt, seinen Sauerstoffgehalt durch Diffusion aus der Luft nicht mehr zu decken vermag; Aufstellung genauerer Normen ist hier noch nötig.

Über die Versuchsanordnung bei der Ermittlung der Sauerstoffzehrung habe ich nur wenig hinzuzufügen. Man schöpfe die Wasserproben mit all der Vorsicht, die erforderlich ist, um den Sauerstoffgehalt unverändert zu erhalten; besonders für diese Arbeiten empfehle ich die Benutzung des von mir schon erwähnten und von seinen Urhebern auch speziell hierfür bestimmten Apparates von Behre und Thimme (S. 476), der noch den besonderen Vorzug hat, zwei identische Proben gleichzeitig zu liefern⁵⁾. In einer Probe ermittelt man sofort den Sauerstoffgehalt, die andere bewahrt man — wohl verschlossen — vor direktem Tageslicht geschützt, 48 Stunden bei Zimmertemperatur (16 bis 20°) auf; dann nimmt man in ihr die zweite Sauerstoffbestimmung vor. Die Differenz beider Werte ist auf 1 Liter und 1 Stunde umzurechnen. Die Festsetzung: „bei Zimmertemperatur“ reicht nach Spitta meistens aus, um genügend gleichmäßige und vergleichbare Resultate zu gewinnen, doch hält er für genaue vergleichende Untersuchungen die Einhaltung bestimmter Temperaturgrade für wünschenswert. — Die Sauerstoffbestimmung selbst erfolgt nach dem bekannten Verfahren von L. W. Winkler⁶⁾, das auf der Oxydation eines im Wasser hervorgerufenen Niederschlages von Manganhydroxyd und der jodometrischen Ermittlung der entstehenden höheren Oxydationsstufe des Mangans beruht. Spitta hat die Erfahrung gemacht, daß die bei dieser Versuchsanordnung nötige Zugabe von Natronlauge zum Wasser die Sauerstoffzehrung aufhebt. Man kann also, falls man verhindert ist, die erste Probe sofort nach der Entnahme zu analysieren, ihre Untersuchung auf später aufschieben, wenn man sie nur gleich mit Lauge versetzt.

¹⁾ Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 12, 55 (1906); Mittel. aus der Kgl. Prüfungsanstalt f. Wasserversorgung u. Abwässerbeseitigung Heft 7, S. 172 (1906).

²⁾ Archiv f. Hygiene 61, 324 (1907).

³⁾ Zeitschr. f. Hygiene u. Infektionskrankheiten 53, 356 (1906).

⁴⁾ Zeitschr. f. Hygiene u. Infektionskrankheiten 53, 481, 494 (1906); Wiener klin. Wochenschr. 21, 1525 (1908).

⁵⁾ Auch O. Spitta und K. Imhoff, Mittel. aus der Kgl. Prüfungsanstalt f. Wasserversorgung u. Abwässerbeseitigung Heft 6, S. 75 u. 87 (1906), beschrieben geeignete, allerdings wesentlich teurere Apparate.

⁶⁾ Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft 21, 2843 (1888); Zeitschr. f. analyt. Chemie 28, 366 (1889). — Vergl. auch W. Cronheim, Zeitschr. f. angew. Chemie 20, 1939 (1907).

Für die feinere Ausgestaltung der Methode bedürfen schließlich noch einige von M. Pleißner¹⁾ gewonnene Ergebnisse der Beachtung. Pleißner zeigte vor allem, daß die Sauerstoffzehrung nicht der abgelaufenen Zeit proportional ist. Nach Ablauf von 48 Stunden ist also nicht in jeder einzelnen dieser Stunden der 48. Teil der Gesamtzehrung in Erscheinung getreten, sondern die „Stundenzehrung“ war anfangs größer und nimmt stetig ab²⁾. Folglich ist also der 24. Teil der 24stündigen Zehrung nicht dem 48. Teil der 48stündigen Zehrung gleich, und hieraus ergibt sich, daß man zur Umrechnung auf einstündige Zehrung entweder die von Spitta ursprünglich empfohlene 48stündige Versuchsdauer ganz genau einhalten muß oder daß man bei anderer Versuchsdauer mittels eines empirischen Divisors, statt mittels der wirklichen Stundenzahl, auf einstündige Zehrung umzurechnen hat. Man hätte z. B. den Sauerstoffrückgang bei 36stündiger Beobachtung nicht durch 36, sondern — erfahrungsgemäß — durch 40,3 zu dividieren. Diese empirischen Divisoren hat Pleißner ermittelt; ich gebe folgenden Auszug aus seiner Tabelle:

Hilfstabelle zur Berechnung der „Normal-Sauerstoffzehrung“ aus einer anderen Versuchsdauer als der Normalzeit von 48 Stunden.

$$\frac{x_{48}}{48} = \frac{x_t}{m}$$

Versuchsdauer t	Divisor m
24 Stunden	31,5
30 "	36,2
36 "	40,3
42 "	44,3
48 "	48,0
54 "	51,3
60 "	54,3
66 "	57,2
72 "	59,9
84 "	63,9
96 "	67,3
120 "	73,5

Auch den Temperaturkoeffizienten, mit dem sich die Sauerstoffzehrung ändert, bestimmte Pleißner; er fand ihn für das Intervall von 7° bis 37° für jeden Grad zu 0,04 des Betrages bei 20°. Aus der bei t° ermittelten Zehrung x_t ergibt sich folglich die Zehrung bei 20° mittels der Formel:

$$x_{20^{\circ}} = \frac{x_t}{1 + 0,04 (t - 20)}$$

Auf Grund aller dieser Feststellungen und Betrachtungen stellt dann Pleißner eine Definition für die „Normal-Sauerstoffzehrung natürlicher Wässer“ auf. Er versteht darunter „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 Liter und 1 Stunde“.

¹⁾ Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte 34, 230 (1910).

²⁾ Im Gegensatz zu diesem Verhalten natürlicher Wässer fand A. Müller, Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte 38, 310 u. 316 (1912), bei Reinkulturen von Bakterien in Nährlösungen eine ständige Zunahme der Stundenzehrung.

Die chemische Analyse und die einfachere bakteriologische Prüfung des Vorfluters vermag zweifellos in gleicher Weise wie beim Trinkwasser Anhaltspunkte zur Beurteilung des Reinheitszustandes zu geben; dennoch müssen wir bei Verwertung der auf sie aufgebauten Schlüsse in diesem Falle noch größere Vorsicht walten lassen, wie in jenem. Die zur Trinkwasserversorgung heranzuziehenden Wasseradern sind in ihrer Mehrheit von so gleichmäßiger Beschaffenheit, daß eine verhältnismäßig geringe Zahl unter wechselnden äußeren Bedingungen ausgeführter Untersuchungen ein ausreichendes Bild zu gewinnen erlaubt. Für verunreinigte Vorfluter trifft das erheblich seltener zu; zu ihrer mit den meteorologischen Verhältnissen rasch ab- und zunehmenden Wasserführung und dem damit zusammenhängenden Wechsel ihrer ursprünglichen Zusammensetzung kommt vor allem der Umstand hinzu, daß ihnen Industrie-Abwässer häufig stoßweise, und nicht in gleichbleibendem Zufluß, zugeführt werden, was äußerst unregelmäßig und oft sehr schnell eintretende Veränderungen bedingt. Schon vorhin (S. 543) habe ich darauf hingewiesen, wie sehr diese Tatsache die Beweiskraft der an einzelnen Proben gewonnenen Untersuchungsergebnisse schmälert, und erwähnt, daß diese Unzulänglichkeit durch Vermehrung der Proben zwar gemindert, nicht aber behoben werden kann.

Die praktischen Folgen, die sich hieraus ergeben, sind kürzlich von O. Spitta und M. Pleißner¹⁾ näher gewürdigt worden. Der Chemiker und der Bakteriologe, so führen sie aus, schafft mit seinen Untersuchungsergebnissen nur Bilder eines augenblicklichen Zustandes. Weit besser als sie, ist der Biologe daran, da er seine Untersuchung auf die im Vorfluter lebende Tier- und Pflanzenwelt richten kann. Diese paßt sich nach Auslese der Arten und Zahl der Einzelwesen dem Zustande des Wassers an und hängt in ihrer Zusammensetzung von der spezifischen Beschaffenheit der Abwässer ab, von den von ihnen mitgebrachten Nährstoffen, aber auch von den in ihnen enthaltenen schädigenden Stoffen²⁾. Am deutlichsten zeigt sich das bei jenen Gewässern, denen stark organisch verschmutzte Abwässer regelmäßig zufließen. Die an ein reines, sauerstoffreiches Wasser angepaßten Lebensformen, die Katarhobien, verschwinden; dagegen erfahren die Fäulnisorganismen, die man mit Kolkwitz und Marsson jetzt als Saprobien bezeichnet, eine außerordentlich massenhafte Entwicklung. Unter ihnen kennen wir eine Anzahl niederer Wasserpilze, wie Sphaerotilus, Leptomitus, Beggiatoa, die — in größerer Zahl auftretend — geradezu als Leitpflanzen für das Vorhandensein organischer, zersetzungsfähiger Stoffe dienen können, und kennen ferner alle möglichen Übergänge von den faunistischen und floristischen Gemeinschaften stark verschmutzter zu denen schwach verschmutzter Gewässer. Im Sinne dieser letzten Tatsache unterscheiden wir die Formenkreise des Schmutzwassers näher in Poly-, Meso- und Oligosaprobien. Und in gleichfalls charakteristischer Art wirkt die ständig wiederholte Zufuhr kleinster Mengen giftiger Stoffe, wie sie in Gestalt mineralisch verschmutzter Abwässer sich einstellt, auf die Lebewelt des Vorfluters ein. Auch hier treten, wenigstens zuweilen, charakteristische Leitformen auf, so z. B. der Krebs *Artemia* und die Larven der Fliegengattung *Ephydra* im Salzwasser. Hauptsächlich handelt es sich aber nicht so sehr um eine Veränderung des vorkommenden Formenkreises als vielmehr um eine solche der Individuen, die sich in einem Verkümmern und Veröden der Tier- und Pflanzenwelt kundgibt.

Natürlich hat all die geschilderte Anpassung ihre Grenzen. Wir dürfen sie keineswegs als einen leicht beweglichen Faktor im Naturhaushalt ansehen, der etwa in unserem

¹⁾ Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte 30, 463 (1909).

²⁾ Für das folgende vergl. B. Hofer, Bericht über d. 14. internat. Kongreß f. Hygiene u. Demographie Berlin, 23.—29. Sept. 1907, 3, 134 (1908).

Fälle die in kurzen zeitlichen Zwischenräumen auftretenden Veränderungen des Vorfluters mit einer entsprechend schnell einsetzenden Veränderung seinerseits zu beantworten vermöchte. Im Gegenteil: sofern der Grad der Verunreinigung nicht zu den sogleich zu besprechenden akuten Störungen führen muß, streben Fauna und Flora der Herausbildung eines Dauerzustandes zu, der im allgemeinen den mittleren gebotenen Lebensbedingungen entsprechen, aber auch im Stande sein wird, die ungünstigsten unter den auftretenden äußeren Bedingungen noch zu ertragen.

Mit diesen Erörterungen haben wir in großen Zügen die Folgen der chronischen Wasserverunreinigung geschildert. Neben dieser ist aber auch eine akute zu beachten, d. h. eine solche, bei der es sich nicht um regelmäßige, sondern nur um gelegentliche — vielleicht sogar nur um einmalige — Zufuhr von Abwässern zum Vorfluter handelt. Dann ist natürlich an die Herausbildung solcher Dauerzustände nicht zu denken, aber die Folgen sind deshalb zuweilen nicht minder deutlich. Geringe Mengen mineralischer Stoffe werden vorübergehend das gleiche Bild hervorrufen, das wir bei der chronischen Schädigung kennen lernten. Geraten jedoch mit den Abwässern z. B. Mineralsäuren, Ätzalkalien, Metallsalze, Phenole und andere direkt lebenswidrige Stoffe in größerer Menge in den Vorfluter, so stirbt entweder die gesamte Fauna ab, oder es geht doch der empfindlichere Teil derselben zugrunde. Dabei ist die Reaktion tierischer Organismen gegen akute Wasservergiftungen vielfach so einheitlich und bezeichnend, und die Tierleichen verbleiben oft so lange an Ort und Stelle, daß sich mit Hilfe solcher Befunde Ursprung und Grund der Verunreinigung noch nach Tagen, Wochen und Monaten sicher bestimmen lassen. Das ist um so wichtiger, als gerade bei den akuten Verunreinigungen die Begutachtung auf Grund der chemischen Analyse vielfach versagen muß, insofern längst wieder reines Wasser zu Tal läuft, ehe der Chemiker gerufen ist und zur Probenahme kommen kann.

Die vorgeführten Gedankenreihen lassen die Abhängigkeit der Organismenwelt von dem Reinheitsgrade des Wassers und damit die hervorragende Bedeutung der **biologischen Wasseruntersuchung** erkennen, die, an Stelle des vom Chemiker und Bakteriologen gewonnenen Augenblicksbildes, das echte Bild der Verunreinigung — der chronischen, wie der akuten — zu zeichnen gestattet. Mit Planktonnetz und Dredsche, mit Pfahlkratzer und Schilfmesser muß der Abwasserforscher ausziehen, um der Lebewesen des Vorfluters, der frei lebenden wie der sesshaften, der makroskopischen und der mikroskopischen, habhaft zu werden; er muß den Fang sichten und bestimmen, um auf das Ergebnis dann seine Schlüsse aufzubauen. Es besteht kein Zweifel, daß ohne derartige Hilfsmittel gegenwärtig eine ausreichende Begutachtung des Zustandes eines Vorfluters nicht mehr möglich ist. Wie wir aber schon mehrmals im Verlaufe unserer gemeinsamen Betrachtungen uns der Grenzen unserer Zuständigkeit bewußt werden mußten, so sind wir auch an dieser Stelle dazu genötigt. Untersuchungen, wie die hier angedeuteten, fordern zu ihrer Ausführung die volle Fachausbildung des Zoologen und Botanikers; der Chemiker, der sich nicht auch diese zu eigen machen konnte, der möge sich klug zurückhalten.

Wenn er somit in der Regel auf persönliche Tätigkeit auf dem umschriebenen Gebiete verzichten muß, so soll er darum nicht versäumen, sich erforderlichenfalls mit dem Biologen zu gemeinsamer Arbeit zu verbinden. Daß diese um so ersprießlicher ausfallen wird, je mehr der Chemiker der Tätigkeit seines Gefährten ein Verständnis, wenigstens der Grundlagen, entgegenbringt, darüber besteht natürlich kein Zweifel. Und so muß ich in demselben Atem, in dem ich den Fachgenossen den Verzicht auf selbständige Erstattung biologischer Wassergutachten nahelegte, empfehlen, die Kenntnis eben jener Grundlagen zu suchen. Sie im Rahmen dieser Vorlesungen zu vermitteln, hieße die gesetzten Grenzen überschreiten; ich begnüge mich, einige Literaturstellen nachzuweisen, an denen das erstrebte zu finden ist.

In diesem Sinne nenne ich zunächst die zusammenfassenden Arbeiten von R. Kolkwitz und M. Marsson¹⁾ über die biologische Wasserbeurteilung nach Flora und Fauna und von R. Kolkwitz²⁾ über die erforderlichen Entnahme- und Beobachtungsgeräte. Dann verweise ich auf die Veröffentlichung über die ersten ausführlichen, hierher zu zählenden Untersuchungen, die seitens einer staatlichen Kommission an vier Vorflutersystemen der Umgegend Berlins, an der Bäke, Nuthe, Panke und Schwärze, auf Veranlassung von A. Schmidtman angestellt wurden³⁾. Dieser ersten größeren Arbeit sind später zahlreiche andere gefolgt, als deren wichtigste ich die Berichte über die systematischen alljährlichen Bereisungen des Rheines nenne, die von R. Lauterborn und M. Marsson⁴⁾ erstattet wurden, und zwar von ersterem für die Strecke Basel—Mainz, von letzterem für die Strecke Mainz—Koblenz. Weiter erwähne ich die „Hamburgischen Elbuntersuchungen“ von R. Volk und seinen Mitarbeitern⁵⁾, denen sich eine zusammenfassende Mitteilung über die Ergebnisse mehrerer Bereisungen der Elbe und Saale von R. Kolkwitz und F. Ehrlich⁶⁾ anreihet. Man könnte die aufgezählten Abhandlungen leicht um viele, gleichfalls sehr wichtige vermehren; für die Gewinnung eines ersten Überblickes dürften sie genügen, und wer tiefer einzudringen wünscht, wird leicht die weitere Literatur ausfindig machen.

Bei aller Bedeutung, die wir der biologischen Untersuchung des Vorfluters willig zuerkennen, muß doch vor ihrer einseitigen Überschätzung gewarnt werden. Daß neben ihr die bakteriologische und chemische Prüfung nicht zu entbehren ist, darauf weisen die Führer auf diesem neuen Gebiete selbst hin⁷⁾, das ergibt sich ferner aus einer inhaltreichen Arbeit von J. König, J. Kuhlmann und A. Thienemann⁸⁾. Vor allem aber erinnern O. Spitta und M. Pleißner⁹⁾ — deren Ausführungen wir uns nunmehr wieder zuwenden — daran, daß die chemische Analyse allen anderen Untersuchungsmethoden in einer Beziehung unbedingt überlegen bleibt: sie allein liefert verhältnismäßig bequem quantitative Ergebnisse. Auch die biologische Untersuchung hat ja den Quantitätsbegriff eingeführt, nachdem sie erkannt hat, daß das Vorkommen einzelner Exemplare einer Art von Organismen häufig nichts für den Zustand des Wassers beweist, sondern nur ihr Auftreten in größerer Zahl. „Die Zahlengrenze aber anzugeben, von der an der betreffende Organismus als Indikator für einen bestimmten Zustand des Wassers anzusehen ist, dürfte nicht immer leicht sein, und der erfahrene Biologe wird häufig sein Urteil über das Wasser lieber aus dem sich darbietenden Gesamtbilde schöpfen, als etwa durch Auszählung der in einer gemessenen Wassermenge vorkommenden Individuenzahl eines Organismus.“ Im allgemeinen wird man sagen müssen, daß die biologische Prüfung für die qualitative, die chemische für die quantitative Beurteilung maßgebend ist, darf aber dabei nicht vergessen, daß die quantitative chemische Analyse erst nach Überschreitung eines gewissen Maßes der Verunreinigung kenntliche Ausschläge geben kann. Die weiter unten (S. 557) folgende Analysentafel wird letzteres besonders deutlich erweisen.

1) Mitteil. aus d. Kgl. Prüfungsanstalt f. Wasserversorgung u. Abwässerbeseitig. Heft 1, S. 32 (1907).

2) Mitteil. aus d. Kgl. Prüfungsanstalt f. Wasserversorgung u. Abwässerbeseitig. Heft 9, S. 111 (1907).

3) G. Lindau, P. Schiemenz, M. Marsson, M. Eisner, B. Proskauer und H. Thiesing, Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Medizin [3], 21, Suppl., S. 1 (1901).

4) Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte 22, 630 (1905); 25, 99, 140 (1907); 28, 1, 29, 62, 92, 532, 549 (1908); 30, 523, 543 (1909); 32, 35, 59 (1909); 33, 453, 473 (1910); 36, 238, 260 (1910).

5) Mitteil. aus d. naturhistor. Museum in Hamburg 19, 65 (1903); 20, 279 (1903); 22, 227 (1904); 23, 1 (1906); 26, 249 (1909).

6) Mitteil. aus d. Kgl. Prüfungsanstalt f. Wasserversorgung u. Abwässerbeseitig. Heft 9, S. 1 (1907).

7) R. Kolkwitz, Berichte d. deutschen pharmazent. Gesellschaft 12, 97 (1902).

8) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 22, 137 (1911).

9) Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte 30, 463 (1909).

Gewinnt im Sinne dieser Betrachtungen unsere, d. h. der Chemiker, Arbeit eine erhöhte Bedeutung, so erwächst damit die Notwendigkeit, jenen Fundamentalfehler abzustellen, den auch wir bei unseren gegenwärtigen Betrachtungen darin erkennen mußten, daß die Untersuchung selbst zahlreicher Einzelproben kein ausreichendes Bild von den Zuständen im Vorfluter schaffen kann (S. 543). Abhilfe hiervon ist nach Spitta und Pleißner nur in zweifacher Weise möglich: entweder durch kontinuierliche automatische Probenahme oder durch kontinuierliche automatische Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle auf gewisse Bestandteile mit Hilfe von Registrierapparaten. Beide Wege sind gangbar; ja der erste scheint es zunächst leichter zu sein als der zweite. Spitta und Pleißner skizzieren eine Anordnung, die sich bei weiterer Ausarbeitung als brauchbar für den ersten erweisen könnte; sie haben ihn zunächst deshalb nicht weiter verfolgt, weil sie bei Begehung des zween bereits zu abschließenden Resultaten gelangten.

Bei der automatischen chemischen Untersuchung des Wassers wurde nicht die quantitative Bestimmung einzelner Bestandteile ins Auge gefaßt, sondern die Ermittlung eines physikalischen Wertes, der als Gesamtausdruck der Zusammensetzung des Wassers dienen kann. So entstand im Laboratorium des Kaiserlichen Gesundheitsamtes der **Registrierapparat zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit des Wassers** von M. Pleißner¹⁾, den zu sehen bei der Besichtigung jener Arbeitsstätte Gelegenheit war. Er war auf einer ganz anderen Grundlage aufzubauen als der sonst bei Leitfähigkeitsmessungen benutzten, von F. Kohlrausch herrührenden. Wir haben dessen Verfahren bei der Trinkwasseranalyse erwähnt; es verwendet Wechselstrom und ist eine sogenannte Nullmethode. Beides war für den vorliegenden Zweck auszuschließen, das Nullmethoden-Prinzip, weil es sich für selbsttätige und fortlaufende Aufzeichnungen nicht eignet, die Verwendung von Wechselströmen, weil geeignete Instrumente zur Messung der in Frage kommenden Stromstärken — und auf dieser beruht die Leitfähigkeitsbestimmung — nicht vorliegen. Demgegenüber verfügen wir über Registrierapparate zur Messung von Gleichstrom, die Milliampère noch sicher aufzeichnen, und die Schätzung von 0,5 Milliampère erlauben.

Hiernach erwies es sich als notwendig, die Messung und Registrierung des elektrischen Leitvermögens mit Hilfe von Gleichstrom durchzuführen. Dabei waren zunächst von den Erscheinungen der Polarisation Schwierigkeiten zu erwarten, d. h. von jenen elektromotorischen Gegenkräften, die beim Durchgang eines elektrischen Gleichstromes durch einen Elektrolyten auftreten und seine Intensität herabsetzen. Gerade um diese Schwierigkeit auszuschließen, hatte ja Kohlrausch zum Wechselstrom gegriffen. Die Untersuchungen Pleißners führten zu dem überraschenden Ergebnis, daß für den Spezialfall der Wasseruntersuchung die praktisch in Betracht kommenden Elektrolyte für gleiche Stromstärken auch gleiche Polarisationswerte zeigten, daß diese sonach für jede Stromstärke aus einer empirisch abgeleiteten Kurve entnommen und als Korrekturwert bei der Berechnung des Ergebnisses berücksichtigt werden können. Die Kurve stimmt im größten Teil ihres Verlaufes mit der für Magnesiumchloridlösungen gefundenen überein. Es genügt offenbar schon ein geringer Gehalt der natürlichen Wässer an Magnesiumion, um die den Magnesiumsalzen eigentümlichen, wahrscheinlich auf der Schwerlöslichkeit des Magnesiumoxydes beruhenden Polarisationswerte hervorzurufen.

Nachdem durch diese Erkenntnis die Hauptschwierigkeit beseitigt war, konnte der Apparat auf folgender Grundlage konstruiert werden. Zwei als Elektroden dienende Graphitstäbe von 12 cm Länge und 2 cm Dicke sind in einen Schwimmer aus paraffiniertem Kork eingesetzt (vergl. Fig. 24), und schwimmen frei beweglich in dem zu

¹⁾ Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte 30, 483 (1909).

untersuchenden Vorfluter. Von ihnen führen zwei starke isolierte Drähte zu einem an Land oder über dem Wasser befindlichen geschützten Raum, der die übrigen Teile der Vorrichtung enthält. Diese sind vor allem zwei Stromquellen: eine Akkumulatorenbatterie von sechs Zellen, die — hintereinander geschaltet — den Meßstrom bei nahezu konstanter Spannung von etwa 12,5 Volt liefern, und vier Trockenelemente zur Bedienung der vier Relais, die die Ein- und Ausschaltungen am Registrierapparat bewirken. In den Meßstromkreis sind zunächst die Graphitelektroden und ein Rapsches registrierendes

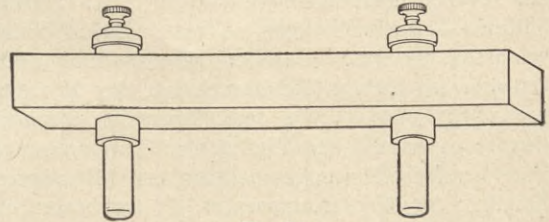


Fig. 24

Milliampèremeter eingeschaltet, dessen Nadelablenkung durch einen von Zeit zu Zeit sich senkenden Fallbügel auf einem vorbeibewegten, mit Zeitangaben versehenen Papierstreifen aufgezeichnet wird. Das erste Relais sorgt dafür, daß nach 83 Sekunden Stromdurchgang — diese Zeit ist erforderlich, damit die Polarisation sich bis zur Höhe ihres endgültigen Betrages entwickelt — in den nächsten 17 Sekunden drei Bügelsenkungen erfolgen. Nach einer kleinen, drei Sekunden währenden Pause schaltet ein mit Relais verbundenes Schaltrad an Stelle des Wassers einen konstanten Drahtwiderstand von 200 Ohm in den Stromkreis und nun werden sofort innerhalb 17 Sekunden drei weitere Aufzeichnungen der Stromstärke gemacht. Diese Messungen dienen zur fortlaufenden Kontrolle der Spannung der Akkumulatorenbatterie.

Nach Ablauf dieser Aufzeichnungen tritt ein anderes Schaltrad in Tätigkeit und wendet den Stromkreis. Zugleich wird auch wieder das Wasser in denselben eingeschaltet, und dieselben Vorgänge wie vorher wiederholen sich, nur bei umgekehrter Stromrichtung, um nach Ablauf der zwei Minuten nach abermaliger Stromwendung von neuem zu beginnen. Der ständige Stromwechsel ist erforderlich, um eine einseitige Beanspruchung der Elektroden zu vermeiden, wie es bei Durchleitung des Meßstromes in immer gleicher Richtung der Fall sein würde. Durch das Ampèremeter geht der Strom stets in gleicher Richtung.

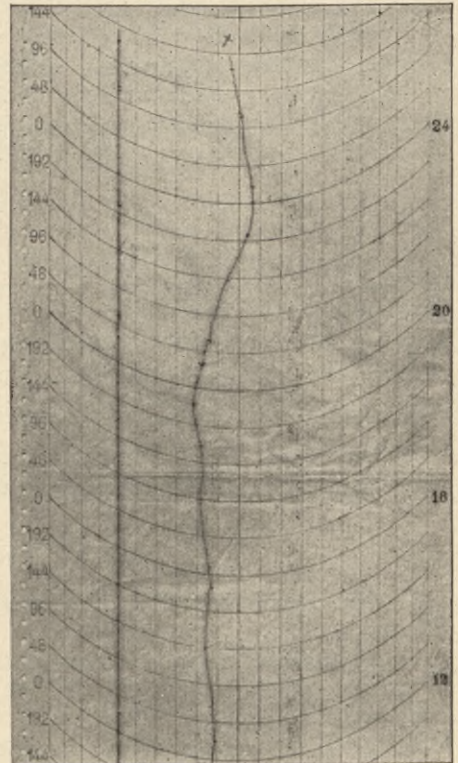


Fig. 25

Innerhalb des Turnus von 4 Minuten macht der Apparat also zweimal je drei Aufzeichnungen der im Wasserstromkreis, sowie der im Stromkreis des Drahtwiderstandes gemessenen Stromstärken; es können demnach selbst sehr schnell vorübergehende Schwankungen der Leitfähigkeit des Wassers der Registrierung nicht entgehen. Die durch die Fallhebel aufgezeichneten Markierungspunkte vereinigen sich auf dem Papierstreifen zu zwei Linien (Fig. 25), deren eine — in

der Figur rechts gelegen — die Stromstärke im Wasser, deren andere die Stromstärke im Drahtwiderstand erkennen läßt.

Schon aus dem Anblick des Kurvenverlaufes lassen sich gewisse qualitative Schlüsse ziehen. Zeigt nämlich die Wasserkurve, bei gleichzeitig geradlinigem Verlauf der Drahtwiderstandskurve — also bei konstanter Spannung der Akkumulatoren-batterie — Ausbuchtungen, so kann auf den Eintritt von Veränderungen im Wasser geschlossen werden. Darüber hinausgehend gestatten aber die Ablesungen an den registrierten Kurven die Berechnung der Momentanwerte der elektrischen Leitfähigkeit, die dann ihrerseits graphisch aufgetragen werden können. Um den recht erheblichen Einfluß der Temperatur auszuschalten, müssen die gefundenen Werte auf die Normaltemperatur von 18° umgerechnet werden. Hierzu bedarf es der Kenntnis der Wassertemperatur, die am besten mit Hilfe eines registrierenden Thermometers, eines Thermographen, ermittelt wird.

Die Berechnung ist sehr einfach; sie geschieht — zunächst abgesehen von der Temperaturkorrektur — mittels einer Formel von folgender Gestalt:

$$x = \frac{C_1}{i_2 (w + w_0) - p - i_1 w_0}$$

Hierin bedeutet x das gesuchte spezifische Leitvermögen des Wassers, C die Kapazität des Elektrodenpaares, i_1 die Stromstärke im Wasserstromkreis, i_2 diejenige im Drahtwiderstand, p die Polarisation (in Ampère), ferner w und w_0 die Widerstände (in Ohm) im Draht bzw. in den leitenden Teilen der Apparatur. Da beim Bau des Apparates $w = 200$ Ohm und $w_0 = 1$ Ohm gewählt ist, vereinfacht sich die Formel in:

$$x = \frac{C_1}{201 i_2 - p - i_1}$$

Von den hierin vorkommenden Werten ist C durch, von Zeit zu Zeit zu kontrollierende, Eichung des Apparates bestimmt; gewöhnlich beträgt es 0,100. i_1 und i_2 sind durch Messung gefunden; p ist — wie vorhin ausgeführt — von i_1 abhängig und demnach aus einer empirischen Tafel zu entnehmen. Im übrigen hat Pleißner eine Tafel berechnet, die fast die ganze Rechnung erspart und für je zwei zusammengehörende Werte von i_1 und i_2 den Wert $\frac{x}{C}$ zu entnehmen gestattet, der dann also nur noch mit C zu multiplizieren ist. Die noch fehlende Umrechnung auf die Normaltemperatur 18° kann allgemein mittels des Temperaturkoeffizienten $c = 0,023$ erfolgen, also nach der Formel:

$$x_{18} = \frac{x_t}{1 + 0,023 (t - 18^\circ)}$$

Auch hierfür hat Pleißner zur Ersparung der Rechnung eine geeignete Tafel mitgeteilt.

Die Aufzeichnungen des Apparates geben somit ohne weiteres die Werte für die elektrische Leitfähigkeit bei 18°. Für die Praxis wäre es von erheblichem Werte, wenn damit zugleich auch ein Maßstab für die Menge der im Wasser gelösten Salze gegeben wäre. Theoretisch erscheint das nur für reine wässrige Lösungen eines einzigen Salzes möglich; aber wir hatten schon im ersten Teile unserer Betrachtungen (S. 496) gesehen, daß sich für gemischte Salzlösungen von der Art unserer gewöhnlichen Trinkwässer dennoch brauchbare empirische Beziehungen zum Gesamttrockenrückstand ergeben. Ähnliches trifft auch, wie H. Beckurts, A. Orth und O. Spitta¹⁾ zeigen konnten, für die durch Endlaugen aus Chlorkaliumfabriken versalzene Flußläufe, beispielsweise für die Unstrut und Wipper, zu. Bei ihnen verändert sich das Mengenverhältnis der

1) Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte 38, 92 (1912).

einzelnen Bestandteile nicht regellos nach jeder denkbaren Richtung, sondern nur in bestimmter, einigermaßen gleichmäßiger Weise; denn sie werden in ihrer Zusammensetzung nur durch den wechselnden Grad der Wasserführung — also mit Beziehung auf alle gelösten Stoffe gleichmäßig — und andererseits durch den, im wesentlichen nur seiner Menge, nicht seiner Art nach wechselnden, Zufluß der Endlaugen beeinflusst. Diese verhältnismäßig einfachen Beziehungen ermöglichten, für den Sonderfall eine empirische Tafel aufzustellen, aus der für jeden beobachteten Wert des Leitvermögens die zugehörigen Werte nicht nur für den Trockenrückstand des Wassers, sondern auch für seinen Gehalt an Chlorion, an Gesamthärte und an bleibender Härte entnommen werden können. Die Tafel gilt natürlich nur so lange, als die erwähnten Bedingungen keine wesentliche Änderung erfahren; und sie zeigt z. B., daß dem, im

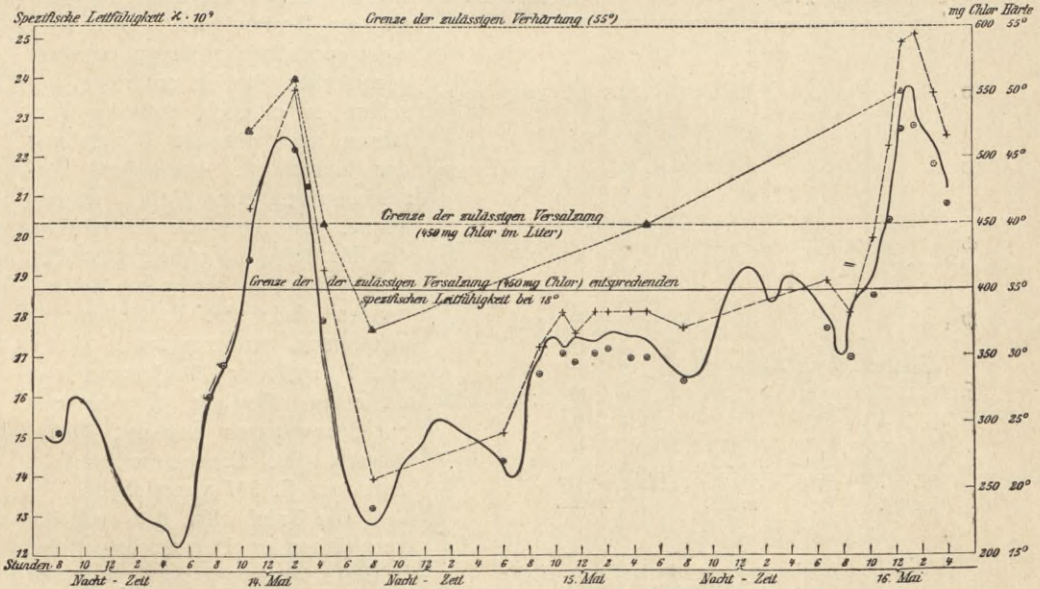


Fig. 26

Elektrische Leitfähigkeit, Chlorgehalt und Härte des Schunterwassers bei Querum.

Zeichenerklärung:

- Kurve des Registrierapparates.
- Einzelbestimmungen des elektrischen Leitvermögens mittels Wechselstrommethode.
- +—+— Chlorbestimmungen.
- ▲—▲— Härtebestimmungen.

Sonderfall, für zulässig erkannten Höchstgehalt des Flußwassers von rund 18 mg-Äq. Gesamthärte (vergl. S. 542) und der entsprechenden Chlorionmenge von 300 mg in 1 Liter ein spezifisches Leitvermögen von 18.10⁻⁴ entspricht.

Ähnliche empirische Beziehungen werden sich auch in anderen, ähnlich gelagerten Fällen auffinden lassen. Damit ergibt sich zugleich die wichtigste praktische Leistung des Registrierapparates: er wird bei versalzenen Vorflutern jede einzelne Überschreitung der für zulässig erachteten Höchstgrenze durch Überschreitung des entsprechenden Wertes für das Leitvermögen anzeigen. Das erweist ein Blick auf Fig. 26, die ich der mehrfach erwähnten Abhandlung von O. Spitta und

M. Pleißner¹⁾ entnehme und die ohne weiteres die mehrmalige Verletzung der erlassenen Vorschrift ablesen läßt. Die Figur läßt ferner die nahe Übereinstimmung der Registriermessungen mit den nach der Wechselstrommethode ausgeführten Kontrollmessungen der Leitfähigkeit erkennen. Endlich zeigen die gleichfalls in der Figur aufgetragenen Ergebnisse der quantitativen chemischen Bestimmungen, wie diese sich zwar im großen und ganzen dem Gang der Leitfähigkeitskurve anschließen, aber trotz sehr häufiger Probenahme — in 54 Stunden wurde der Chlorionengehalt 21mal festgestellt — nicht alle Einzelheiten des Verlaufes zur Kenntnis bringen können.

Ihrer ganzen Grundlage nach wird die Leitfähigkeitsmethode in erster Linie der Untersuchung und laufenden Kontrolle mineralisch verschmutzter Vorfluter dienen.

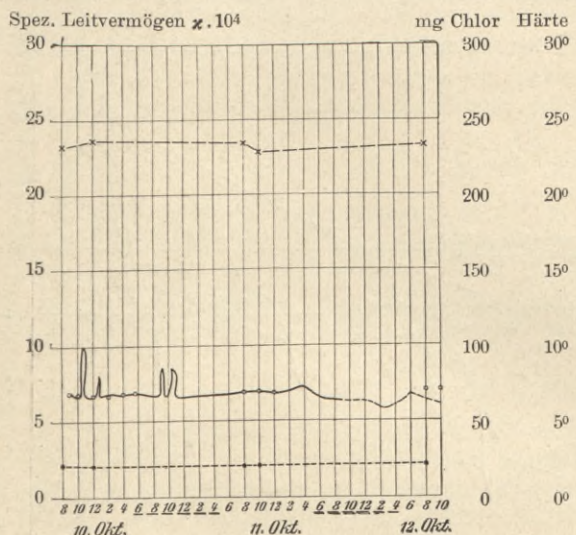


Fig. 27

Daueruntersuchungen am Oberlauf der Wipper bei Bernterode.

- Kurve des Registrierapparates.
- • • Einzelbestimmungen des Leitvermögens mittels Wechselstrommethode.
- - - Chlorbestimmungen.
- x-x Härtebestimmungen.

nicht unter $1/100$ herabgeht; es sei denn, daß besondere Ausnahmefälle vorliegen, wie beim Rheinwasser, das — von Haus aus frei von Ammoniumion — an dem Auftreten dieses Bestandteiles schon $1/1000$ Abwasserbeimischung erkennen ließ. Bemerken wir somit, wie schwierig der chemische Nachweis städtischer Kanalwässer in wasserreichen Vorflutern ist, so zeigt doch die letzte Spalte der Tafel, daß für die Leistungsfähigkeit der Registriermethode immerhin keine engeren Grenzen gezogen sind, als für diejenige der quantitativen Analyse. Und welche Dienste sie beim Nachweis von Schmutzwässern in kleineren Vorflutern tatsächlich leisten kann, das möge schließlich die Fig. 27 beweisen, die nach H. Beckurts, A. Orth und O. Spitta²⁾ die Ergebnisse von Dauer-

Da aber auch die meisten Abwässer mit vorwiegend organischen Bestandteilen gewöhnlich nicht unerhebliche Mengen von anorganischen Stoffen enthalten, erschien es möglich, daß das Verfahren auch für die Beurteilung der durch sie bedingten Verschmutzung eine Rolle spielen könne. Um über die Ausschläge, die hierbei im Vergleich zu den sonst üblichen Methoden zu erwarten sind, eine Vorstellung zu bekommen, untersuchten Spitta und Pleißner Mischungen von filtriertem Berliner Kanalwasser mit Spreewasser und mit Rheinwasser. Die Ergebnisse sind in Tafel auf S. 557 verzeichnet.

Die Tafel lehrt, daß auch bei vergleichender Untersuchung des Vorfluterwassers oberhalb und unterhalb der Zufuhr städtischer Kanalwässer der Einfluß der letzteren mit den Hilfsmitteln der chemischen Analyse im allgemeinen nur dann erwiesen werden kann, wenn das Verhältnis der Wassermengen von Abwasser zu Vorfluter-

¹⁾ Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte 30, 476 (1909).

²⁾ Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte 38, 89 (1911).

Mischungsverhältnis	Spezifisches Leitvermögen bei 18° × 10 ⁴	Trocken- rückstand bei 110°	Glüh- rückstand	Chlorion (Cl')	Ammo- niumion (NH ₄)	Verbrauch an Kalium- permanganat (KMn O ₄)	Normal- Sauerstoff- zehrung	Der Registrier- apparat würde bei einem Werte i ₃ = 63 Milliampère anzeigen: Milliampère
Spreewasser	3,59	260	216	39	0,707	33	0,026	34
+ ¹ / ₁₀₀₀ Abwasser	3,63	258	218	39	0,707	32	0,030	34
+ ¹ / ₅₀₀ "	3,63	258	218	39	0,726	34	0,038	34
+ ¹ / ₂₅₀ "	3,71	262	214	39,5	1,06	36	0,060	35
+ ¹ / ₁₀₀ "	3,78	262	213	39,5	1,49	38	0,112	36
+ ¹ / ₅₀ "	3,89	278	231	41	2,46	43	0,170	37,5
Abwasser	16,54	1144	640	96	77,9	569	—	141
Rheinwasser	2,90	208	195	9,5	0	9,1	0,007	28
+ ¹ / ₁₀₀₀ Abwasser	2,90	212	191	10,0	0,169	9,1	0,015	28
+ ¹ / ₅₀₀ "	2,91	210	196	11,5	0,271	9,9	0,014	28
+ ¹ / ₂₅₀ "	2,90	217	205	11,5	0,471	11	0,027	28
+ ¹ / ₁₀₀ "	3,00	211	198	12,5	0,842	13	0,052	28,5
+ ¹ / ₅₀ "	3,14	226	203	15,0	1,71	18	0,114	30
Abwasser	15,43	1072	789	152	78,9	411	—	133

versuchen am Oberlauf der Wipper bei Bernterode wiedergibt. Die mehrfach auftretende, plötzlich einsetzende erhebliche Zunahme des Leitvermögens ist durch die Abwässer aus den am Samstag in Bernterode stattfindenden Hausreinigungen hervorgerufen.

Mit diesen Erörterungen möchte ich die Besprechung der Methoden zur Untersuchung von Vorflutern abschließen und nur noch wenige Worte der Frage widmen, wie die Gesamtheit aller Ergebnisse, wie also äußere Beschaffenheit, qualitative und quantitative Zusammensetzung, Sauerstoffzehrung und das sonstige chemische Verhalten, ferner Keimzahl, Kolititer, Fauna und Flora für die **Beurteilung der Abwasserfrage** zu verwerten sind. Die maßgebenden Gesichtspunkte lassen sich in zwei Sätze zusammenfassen, deren einer, nächstliegender lautet: **Der Vorfluter ist in gebrauchsfähigem Zustande zu erhalten.** Aber damit allein ist es nicht getan; es genügt nicht, derart gewissermaßen eine obere Grenze der zulässigen Verunreinigung festzusetzen, vielmehr muß jeder einzelne, der den Vorfluter verunreinigt, sich bemühen, die Verunreinigung auf das möglichst geringe Maß einzuschränken. Dem angeführten Satz ist also ein anderer voranzustellen: **Der Vorfluter ist so rein als irgend möglich zu erhalten.**

Auf diesen Satz gründet sich die anerkannte Forderung, daß Kommunen und Industrielle ihre Abwässer nach Möglichkeit klären und reinigen sollen, ehe sie sie dem Vorfluter übergeben. Ihm widerspricht dagegen vielfach die Art, wie die Ableitung bewirkt wird. So wirkt das stoßweise Ablassen größerer Abwassermengen ungünstig, und ebenso ein unvermindertes Ablassen bei niedrigem Wasserstand des Vorfluters. Gegenüber diesen Unzuträglichkeiten ist zu fordern, daß mehr als bisher die Zusendung der Abwässer zum Vorfluter nicht davon abhängen sollte, wann und in welcher Menge sie im Betriebe fallen, als vielmehr davon, wann und in welcher Menge sie vom Vorfluter vertragen werden. In die Praxis übersetzt heißt das: die Abwässer sind zunächst **Sammelbecken** zuzuführen und gelangen von diesen aus, nicht stoßweise, sondern in ununterbrochenem Abfluß, in einem zur jeweiligen Wasserführung passenden Verhältnis in den Vorfluter.

Und nun zu dem schwierigen Thema, zu den Gesichtspunkten, nach denen die Frage zu beantworten ist, ob der Vorfluter nach Aufnahme des Abwassers noch gebrauchsfähiges Wasser enthält! Was heißt in diesem Sinne „gebrauchsfähig“? Soll das Wasser noch als Trinkwasser dienen können, soll es als Haushaltwasser, z. B. beim Waschen, oder soll es als Viehtränkwasser gebrauchsfähig sein, muß es für Fische aller Art unschädlich sein, muß es sich noch zur Wiesenberieselung, oder zum Speisen von Dampfkesseln oder sonst als Betriebswasser für die Technik eignen, vielleicht in Brauereien, Färbereien, Bleichereien, Gerbereien, Papierfabriken usw. Es ergibt sich: soviel Beispiele wir nannten, so vielerlei Anforderungen müßten wir formulieren, und ein verunreinigter Vorfluter, der auf seiner ganzen Strecke ihnen allen entspräche, wäre kaum aufzufinden. Auch hier heißt es also wieder: individualisieren, d. h. von Fall zu Fall die mittlere Linie suchen. Die wohlverworbenen Rechte der Untertanigen auf den Gebrauch des Vorfluterwassers im Hause, in der Landwirtschaft, im technischen Betriebe müssen geschützt werden; aber soll darum der oberhalb Ansässige gar kein Recht auf den „Gebrauch“ des Vorfluters in seinem Sinne, d. h. auf seine Benutzung als Abwasser-Rezipienten haben? Wenn irgendwo, so müssen bei der Entscheidung solcher Fragen historische Zustände berücksichtigt werden, die einmal dem Wasserverschmutzer, das andere Mal dem Wasserbenutzer Vorrechte einräumen. Im allgemeinen muß es der Sachverständige als seine Aufgabe betrachten, Verhältnisse zu schaffen, unter denen beide Teile bestehen können. Vor allem soll er Abwasser-Ableitungen, gegen die ihm Bedenken erwachsen, nicht schlankweg verbieten lassen, sondern vielmehr die Bedingungen ausfindig machen, unter denen ihre Schädlichkeit auf das zu ertragende Maß herabgesetzt wird.

Bei all diesen Entscheidungen ist nicht zu vergessen, daß der Zustand des Vorfluters unmittelbar unterhalb der Verunreinigungsstelle nicht dauernd derselbe bleibt, daß er vielmehr durch Verdünnung infolge Einfließens von Nebenflüssen oder von Grundwasser, sowie durch den Vorgang der Selbstreinigung besser werden kann. Von letzterer werden die mineralischen Stoffe nicht erheblich betroffen. Freilich können mineralische Sinkstoffe zum Absitzen gelangen und gelöste freie Säuren oder freie Alkalien im Sinne C. Weigelts¹⁾ neutralisiert werden (vergl. S. 543). Alles andere aber, was über eine Entmineralisierung, insbesondere über eine Entfernung von Magnesiumchlorid unter der Einwirkung des Flußschlammes²⁾ angegeben wird, ist zweifelhaft³⁾.

Bedeutsamer rückt die Selbstreinigung den organischen Bestandteilen des Vorfluters zu Leibe, indem sie sie in reichlichem Betrage abbaut. Zu den Abbauprodukten zählen nicht bloß Ammoniumion, Nitrition und Nitration, sondern auch Stickstoff, Wasserstoff, Schwefelwasserstoff, Methan und Kohlendioxyd, also Gase, die in die Luft entweichen. Dadurch bedingt die Selbstreinigung, neben der Mineralisation, geradezu eine Verminderung der Gesamtmenge der im Wasser enthaltenen Stoffe. Während man bisher in diesen Vorgängen, die sich unter Mitwirkung der Bakterienwelt des Vorfluters abspielen, das wesentliche bei der Selbstreinigung erblickt hat, gewinnt zur Zeit eine andere Anschauung Boden⁴⁾. Ohne eine Mitwirkung der Bakterien zu leugnen, schreibt man doch die ausschlaggebende Tätigkeit bei der Selbstreinigung dem Heer der anderen niederen Pflanzen und namentlich der niederen Tiere zu, die die Gewässer bevölkern. „Durch ihre Lebenstätigkeit, d. h. ihre Ernährung und Massenentwicklung, muß naturgemäß die organische Substanz verzehrt und aufgebraucht werden, oder mit anderen Worten, die Selbstreinigung besteht danach im wesentlichen in der Überführung toter organischer Substanz in lebende Organismen. Diese entweichen entweder, wie die Insektenlarven nach der Verwandlung, in die Luft, oder es werden die kleineren Formen von den größeren verzehrt und aufgefressen, um schließlich in Fischfleisch übergeführt zu werden.“

Die Untersuchung des Vorfluters soll das Material liefern, ob sein Wasser — unter Berücksichtigung der Selbstreinigung — im Sinne der vorhin gegebenen Darlegungen noch „gebrauchsfähig“ ist, d. h. den notwendigen und berechtigten Erfordernissen der Unteranlieger noch entspricht. Wenn irgendwo, so ist es an dieser Stelle unangebracht, die Entscheidung an der Hand einer Vergleichung der quantitativen Untersuchungsergebnisse mit Grenzzahlen zu treffen; diese sind hier noch nicht einmal unter solch einschränkenden Bedingungen zu gebrauchen, wie bei der Trinkwasserbeurteilung. Ich hielt es für nötig, diese ausdrückliche Warnung auszusprechen, weil neuerdings vereinzelt Anzeichen für eine mißverständliche Heranziehung von Grenzzahlen auftreten, die für bestimmte Sonderfälle aufgestellt wurden, und nun nicht unberechtigterweise verallgemeinert werden dürfen. Ich meine jene Grenzwerte, die der Reichsgesundheitsrat für die Versalzung der Schunter, Oker und Aller, der Wipper und Unstrut aufgestellt hat (vergl. S. 542). Sie dürfen keineswegs in dem Sinne angewendet werden, daß man allüberall eine Verhärtung des Vorfluters bis zu rund 18 mg-Äq. (50 deutschen Graden) für unbedingt zulässig hält. Gerade die Art, wie der Reichsgesundheitsrat zu jenen Werten gelangte, beweist, wie sehr er bestrebt war, sie auf den Sonderfall zuzuschneiden, den Chlorkaliumfabriken nur das

1) Die chemische Industrie 28, 525 (1905).

2) H. Erdmann, Zeitschr. f. angew. Chemie 15, 449 (1902).

3) O. Pfeiffer, Zeitschr. f. angew. Chemie 15, 845 (1902).

4) B. Hofer, Bericht über d. 14. internat. Kongreß f. Hygiene u. Demographie Berlin, 23.—29. Sept. 1907, 3, 140 (1908).

Notwendige zu gewähren und die Untertanliger nicht über das Maß ihrer berechtigten Interessen hinaus unter Hintansetzung der Industrie zu schützen.

Also weder Grenzzahlen noch Regeln kann ich vorführen, ich kann nur nochmals zusammenfassend die Punkte aufzählen, auf die sich, unter Benutzung der früher geschilderten Methoden, die Untersuchung zu erstrecken hat, aus deren Ergebnissen dann von Fall zu Fall auf Grund der allgemeinen Erfahrungen die Schlüsse gezogen werden müssen. Da ist zunächst die Feststellung der äußeren Beschaffenheit an Ort und Stelle dringend erforderlich; sie muß über Aussehen, Geruch und Durchsichtigkeit des Wassers unterrichten. Die bakteriologische Keimzählung ist für sich allein ohne erhebliche Bedeutung; sie gewinnt eine solche aber unter Umständen dann, wenn sie größere Unterschiede zwischen dem Vorfluter oberhalb und unterhalb der Einflußstelle des Abwassers dartut. Im übrigen sollten ihre Ergebnisse stets in Verbindung mit den bei der Bestimmung der Sauerstoffzehrung gewonnenen beurteilt werden (vergl. S. 546). Von sonstigen durch den Chemiker auszuführenden bakteriologischen Untersuchungen ist häufig die Ermittlung des Kollititers (vergl. S. 524) nützlich; mit seiner Hilfe kann man — in der Art, wie J. Petruschky und H. Pusch¹⁾ vorgingen — zu einer Anschauung über den Grad der Verschmutzung durch Kanalwässer gelangen; nur darf man dabei nicht die von ihnen benutzte „Flußverunreinigungsskala“ unpassend verallgemeinern. Die Prüfung auf pathogene Keime bleibt dem Bakteriologen vorbehalten.

Für die Erkennung der Verschmutzung, ferner für die Entscheidung der Frage, ob chronisch oder akut wirkende Gifte im Vorfluter vorkommen, wird der Chemiker immer bestrebt sein müssen, von den Ergebnissen der biologischen Untersuchung Kenntnis zu erhalten.

Die quantitative Analyse hat vor allem die Schwebestoffe und die gelösten Bestandteile ihrer Menge nach zu ermitteln und beide in den anorganischen und den organischen Anteil zu trennen. Diese Bestimmungen sind wichtig, weil einerseits die Schwebestoffe in besonderem Maße als Bakterientransportmittel dienen, und weil andererseits von den gelösten und ungelösten Stoffen eines einfließenden Kanalwassers erstere den Reinheitsgrad eines Flusses am stärksten beeinflussen, die Schwebestoffe hingegen eine zwar minder intensive, dafür aber um so länger andauernde Quelle der Verunreinigung darstellen²⁾.

Je nachdem die zu erwartende Verunreinigung vorwiegend organischer oder mineralischer Natur ist, ist bei der weiteren Ausdehnung der Analyse bald die eine, bald die andere Klasse der Wasserbestandteile stärker zu berücksichtigen. Bei der Ermittlung der organischen Stoffe wird man gewohnheitsmäßig den Permanganatverbrauch in den Vordergrund stellen, man soll aber dabei nicht vergessen, daß er nur ein sehr einseitiges Bild vermittelt. Hohe Werte sind allerdings meistens belastend, niedrige nicht immer entlastend. Unentbehrlich bleibt deshalb die Bestimmung des organischen Kohlenstoffs, des Gesamt-Stickstoffs und seiner einzelnen Verbindungsformen, als da sind Albuminoid-ammoniak, Ammoniumion, Nitrition und Nitration. Endlich darf weder die Prüfung auf Schwefelwasserstoff, noch die Ermittlung der Sauerstoffzehrung fehlen. — Von mineralischen Bestandteilen sind Chlorion, Sulfation, Gesamthärte immer zu bestimmen und letztere in bleibende und vorübergehende Härte zu trennen. Je nach der besonderen Lage des Falles wird auch hier die Analyse weiter auszu-dehnen sein, beispielsweise bei Einleitung von Endlaugen aus Chlorkaliumfabriken auf die gesonderte Bestimmung von Magnesiumion. Überall, wo die biologische Unter-

¹⁾ Zeitschr. f. Hygiene u. Infektionskrankheiten 43, 304 (1903).

²⁾ O. Spitta, Archiv f. Hygiene 46, 71, 117 (1903).

suchung den Verdacht auf die Anwesenheit von bestimmten Giften geweckt hat, oder wo nach Herkunft des Abwassers mit der Gegenwart von solchen zu rechnen ist, muß versucht werden, sie auf analytisch-chemischem Wege aufzufinden und sie gegebenenfalls ihrer Menge nach zu ermitteln.

Dringend wünschenswert erscheint es endlich, Untersuchungen mittels des Registrierapparates anzustellen, doch wird man, mit Rücksicht auf den sehr hohen Preis desselben¹⁾, leider nicht immer dazu in der Lage sein.

Mit der Aufstellung dieses Arbeitsplanes muß ich meine Ausführungen beschließen. Wie sich auf die gefundenen Ergebnisse die Beurteilung aufbaut, darüber lassen sich nur die allgemeinen Gesichtspunkte aufstellen, die ich hier zusammenzufassen versucht habe. Sie im Einzelfalle zweckmäßig und sinngemäß anzuwenden, das gehört zur höchsten Kunst des chemischen Sachverständigen. Wer als Neuling an die Abwasserfrage herantritt, wird gut tun, jene ausgezeichneten und maßgebenden Gutachten im Original zu lesen, die in den Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte, in den Supplementheften zur Vierteljahrsschrift für gerichtliche Medizin und in den Mitteilungen aus der Königlichen Versuchsanstalt für Wasserversorgung und Abwässerbeseitigung bzw. der Königlichen Landesanstalt für Wasserhygiene in so großer Zahl zu finden sind.

So ausgerüstet heißt es dann, die Augen öffnen, die eigenen Erfahrungen herbeiziehen und endlich alle Fortschritte unseres großen Wissensgebietes verfolgen, um sie nach kritischer Prüfung in den Dienst der eigenen Arbeit stellen zu können.

¹⁾ Er wird von Siemens & Halske gebaut und kostet meines Wissens, ohne die Kosten für die Montage an Ort und Stelle, mindestens 1500 Mk.

BIBLIOTEKA POLITECHNICZNA
KRAKÓW

2-38

S - 96

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000297609