

WYDZIAŁY POLITECHNICZNE KRAKÓW

BIBLIOTEKA GŁÓWNA

L. inw.

324

er,

# Die Sauerkeit der Gebrauchswässer

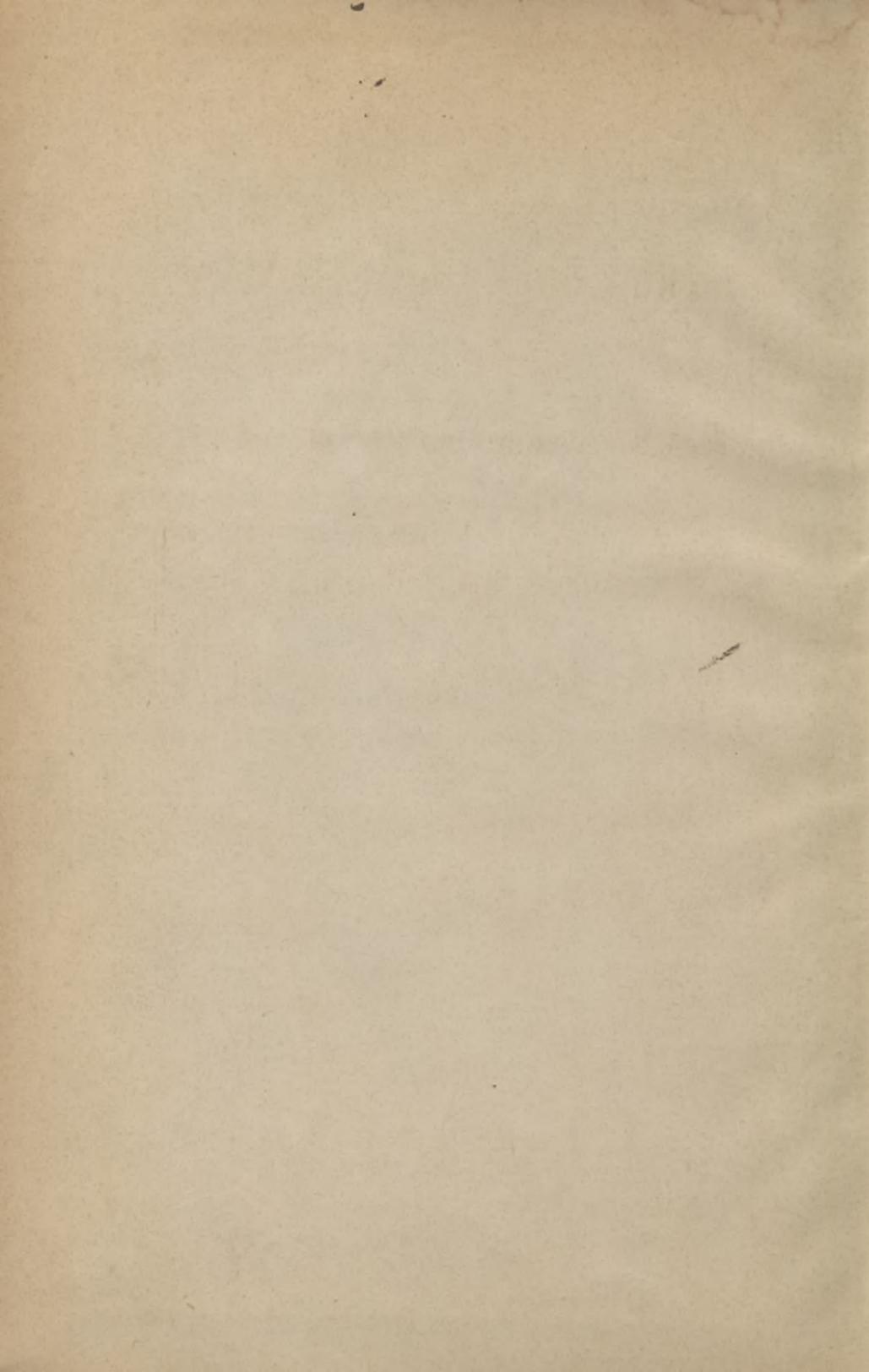


Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000295895





Die  
**Sauerkeit der Gebrauchswässer**  
als Ursache der  
**Rostlust, Bleilösung und Mörtelzerstörung**  
und  
**die Vakuumrieslung.**

Mit 6 Abbildungen.

Von

**Heinrich Wehner.**



Frankfurt am Main  
Verlag von Jean Rohm, G. m. b. H.  
1904.

x  
1516

g 55.135

F. No. 33321.

Alle Rechte vorbehalten.

**BIBLIOTEKA POLITECHNICZNA  
KRAKÓW**

1324

Akc. Nr.

2897 149

Im Jahre 1902 beschäftigten mich die in den folgenden Blättern niedergelegten Untersuchungen in intensivem Maße. Schon damals wollte ich den Anregungen zur Publikation folgen, die mir von mehreren Seiten zukamen, aber dringliche anderweite Geschäfte und Krankheit haben die Veröffentlichung verzögert. Doch hoffe ich, auch jetzt noch manchem Fachgenossen mit einigen nicht unwillkommenen neuen Aufschlüssen dienen zu können, die sich in dem hier folgenden Texte finden; anderenteils dürften die Berufschemiker zu der Einsicht gelangen, dass die scheinbar von mir angestrebte Loslösung von ihrer Hülfe nur ein allgemeines nützliches, umso engeres Fühlungnehmen mit ihnen zur Folge haben muss. Die wenigen Einzelnen aber, denen ich nach ihrem Geschmacke vielleicht etwas zuviel aus der Schule geplaudert haben sollte, mögen wegen dessen hiermit höflichst um Verzeihung gebeten sein.

Meinen besonderen Dank für vielerlei Förderungen spreche ich an diesem Platze namentlich aus den Herren Professoren Dr. M. Freund und Dr. M. Neisser, Herrn Dr. E. Fritzmann, meinem einstigen eifrigen Mitarbeiter Herrn A. Mündlein, sowie den Herren Professor Dr. B. Proskauer, Dr. G. Popp und Dr. F. Lübbert.

Kissingen, Juli 1904.

Akitag.

H. W.

# Inhalt.

---

	Seite
I. Korrosionlust der Wässer im allgemeinen . . . . .	1
II. Neutrale und aggressive Wässer . . . . .	9
III. Die chemischen Vorgänge bei den Kohlensäurekorrosionen . . . . .	13
IV. Direkte Korrosion durch Sauerstoff . . . . .	30
V. Die Korrosionerscheinungen in der Praxis . . . . .	34
VI. Bindung der freien Kohlensäure. — Weichmachen der Wässer. — Ausrieslung der freien Kohlensäure . . . . .	44
VII. Anreicherung gerieselten Wassers mit Sauerstoff. . . . .	53
VIII. Vakuumrieslung . . . . .	59
IX. Einiges über Probeentnahmen und Einteilung der Analysen . . . . .	69
X. An Ort und Stelle auszuführende qualitative Untersuchungen. — Quantitative Schätzungen . . . . .	73
XI. Messung der freien Kohlensäure . . . . .	81
XII. Messung des gelösten Sauerstoffes . . . . .	86
XIII. Messung des Eisengehaltes . . . . .	88
XIV. Messung der bleibenden und der vorübergehenden Härte . . . . .	92

---

## I.

### Korrosionlust im allgemeinen.

Das Bedürfnis der größeren und kleineren Siedelungen nach reichlichen Mengen guten Trink- und Gebrauchswassers ist mit dem Anwachsen der Kopfbzahl, mit den gesteigerten Anforderungen der einzelnen Person und denen der gewerblichen Betriebe immer schwerer zu befriedigen. Wässer, die noch vor einigen Jahrzehnten beiseite gelassen wurden, müssen unter dem Drucke des Bedürfnisses jetzt schon in großer Menge zur Versorgung der Menschen und ihrer Zwecke herangezogen werden. Das gilt namentlich von dem Wasser der Flußläufe, das mittelst mehr oder weniger leistungsfähiger Filter leidlich gebrauchsfähig gemacht wird, und in noch höherem Maße von dem Grund- und Tiefenwasser, das, wo immer es zu erlangen ist, als die bessere Ausbülfe bezeichnet werden muß. Dem wachsenden Bedarfe kommt eine ausgebildete Technik entgegen, so daß man heute in der Lage ist, Grundwasser aus beliebiger Tiefe ohne große Schwierigkeiten und in vorzüglicher Verfassung für den Gebrauch der Menschen bereitzustellen.

Lassen erbohrte Wässer in allgemein chemischer und hygienischer Hinsicht meist bezüglich ihrer Ver-

wendbarkeit wenig oder nichts zu wünschen übrig, so haftet doch einer großen Zahl unter ihnen eine sehr unangenehme Eigenschaft an: eine außerordentliche Korrosionlust, die sie namentlich gegen die metallenen Wandungen der Rohrstränge und die mörtelreichen Wände der Behälter äußern. Das ist oft in einem solchen Maße der Fall, daß sich schon nach Jahresfrist die Mauern der Reservoirs erweicht zeigen und für die dauernde Standfestigkeit der Bauwerke nicht mit Unrecht gefürchtet wird, daß ferner nach Verlauf weniger Jahre die Durchlaßfähigkeit der Rohrstränge infolge des Besetzens der Innenwände mit Rost auf einen Bruchteil der ursprünglichen herabsinkt. Der beste geglättete Zementverputz wird, nachdem er schon mit äußerster Härte abgebunden, ja, in anderem, nicht aggressivem Wasser jahrzehntelang unverändert seinen Dienst getan hat, unter dem Einflusse eines neu hinzugeleiteten korrosionlustigen Wassers weich wie Brotkrume; eiserne Leitungen, auch solche, die schon jahrelang unversehrt im Betriebe lagen, verlieren unter der Berührung mit derartigem aggressivem Wasser ihren Schutzanstrich, der in der Regel aus Asphaltlack besteht, und besetzen sich, ohne daß das Wasser ein eisenhaltiges wäre, mit einem so dicken Rasen von Rostblüten, daß bald nur noch ein kleiner Teil des freien Rohrquerschnittes geöffnet erscheint, ja daß sie unter besonders ungünstigen Umständen gänzlich zuwachsen. Blei und andere Metalle gehen in solchen Wässern in oftmals gefährlicher Menge in Lösung.

Bis in die letzten Jahre hinein wußte man diesen Übelständen nicht systematisch zu begegnen, weil man

die wahre Ursache der Angrifflust der Wässer nicht kannte. Da jene Wässer, denen die geschilderte unangenehme Eigentümlichkeit besonders anhaftet, nämlich die Grundwässer, früher seltener als heute gefaßt und gehoben wurden, ist es verständlich, wenn die Technik nicht sogleich die Abhülfemittel zur Hand hatte. Manche, denen die durch ein derartiges böses Wasser hervorgerufenen Schäden und Übelstände große Sorge bereiteten, suchten darin eine Abwehr, daß sie die Schutzmedien der inneren Rohrwandungen verbesserten und wol auch die gemauerten und verputzten Behälterwände mit einem bituminösen Anstriche versahen. Auch diese Hülfemittel gewähren bei großen Kosten und viel Umständen nur kurze Zeit Schutz; selbst der verbesserte Überzug fällt dem Angriffe des Wassers schnell zum Opfer; im fertigen Rohrnetze ist er sowieso nicht mehr nachträglich anzubringen. Dabei hatten sich, obgleich eine relative Widerstandsfähigkeit bituminöser Anstriche gegen den im Wasser verborgenen Schädling klarlag, noch bis zur jüngsten Zeit die Fachleute fast ausnahmelos über die Natur des letzteren keine klare Vorstellung zu bilden gewußt. Noch bis in die letztvergangenen Jahre hinein operierte man ins blaue gegen „unbekannte Faktoren x“, denen man die verschiedenartigen Noxen zuzuschreiben habe. Das geschah oft, nachdem galvanische Einflüsse, „saure“ und „alkalische“ Algen, freie Schwefelsäure, schwefelsaure Salze und noch mehrerlei anderes beschuldigt, nachdem an die Aktivität neuer Elemente gedacht worden war, und möge als Beweis dafür dienen, wie verdeckt sich der im Grunde sehr einfache chemische

Vorgang abspielt, dem die auftretenden Schäden zuzuschreiben sind.

Einzig freie gelöste Kohlensäure, die sich in vielen natürlichen Wässern findet, in Gemeinschaft mit freiem gelöstem Sauerstoff ist die Ursache aller Rostungen und Mörtelerweichungen; mit der Bindung oder der Entfernung beider verschwinden alle beklagten Erscheinungen. Das ist das Ergebnis der hier erstmalig im Zusammenhange dargestellten technischen und chemischen Untersuchungen.

Eine größere Stadt, in der der Schreiber dieser Zeilen seine wassertechnische Praxis schon lange ausübt, litt ebenso wie andere Gemeinden seit Jahren unter dem gleichen Übelstande eines sauren, sonst aber einwandfreien Grundwassers, der so stark überhand genommen hatte, daß sich schließlich eine Änderung des unhaltbar gewordenen Zustandes gebieterisch aufdrängte. Es gelang dem Verfasser, während er sich offiziell mit der Sache zu befassen hatte, die wahre Ursache der Schäden aufzudecken; damit ergaben sich zu gleicher Zeit die möglichen Abhülfemittel und unter ihnen die rationellen. Interessant genug war es hierbei, die verschiedenen chemischen und mechanischen Verfahren älterer Jahre durchzuprüfen, die mit mehr oder weniger gutem Erfolge, rein blindlings, da und dort zur Anwendung gekommen waren, ohne daß der eigentlich zugrunde liegende Chemismus erkannt worden wäre. Von den Vielen, die im Laufe der jüngeren Zeit da und dort die schwebende Frage in der Öffentlichkeit diskutierten, ist ein Einziger zu nennen, dem der ursächliche Zusammen-

hang über jedem Zweifel stand; es war das etwa im Jahre 1900 O. Kröhnke, der in einer kleinen Broschüre seine zutreffende Ansicht dahin klarlegte, freie Kohlensäure im Wasser bringe die beklagenswerten Rostungen hervor. Doch Kröhnkes gute Auseinandersetzungen gelangten in der technischen Welt durchaus nicht zu der gebührenden allgemeinen Anerkennung. — Zweifelhafter hatte sich 1896 Fresenius in Wiesbaden verhalten, der wol mit einer im Grunde richtigen Ansicht heraustrat, diese aber nur wenig nachdrücklich verfocht und sie überdies durch die andere, leicht mißzuverstehende und heute noch mißverstanden nacherzählte Unterstellung abschwächte, gerade die chemisch sehr reinen Wässer seien, eben dieser ihrer Reinheit halber, von Natur am angrifflichsten, suchten sich begierig mit anderen Stoffen zu beladen. — Die Aktion des im Wasser gelösten Sauerstoffes blieb übrigens von diesen Autoren außerhalb der notwendigen Berücksichtigung, obwol bereits M. Müller 1887 darüber Aufklärung verschafft hatte<sup>1)</sup>, daß der Gehalt an freier Kohlensäure in Verbindung mit gelöstem Sauerstoff die Wässer zu aggressiven macht. Müllers Untersuchungen aber erstreckten sich nur auf die Angriffe gegen Blei. Auch C. Heyer fand, was den Bleiangriff betrifft, das gleiche und bestätigte 1888 Müllers Laboratoriums-Ergebnisse an dem Dessauer Leitungswasser, das infolge seines Kohlensäuregehaltes der Anlaß zu einer Bleilösung und Massenvergiftung geworden war. Über die Zerstörung des Eisens durch die freie Säure haben sich die beiden zuletzt-

---

<sup>1)</sup> Journal f. prakt. Chemie, 36, 317.

genannten Autoren nicht geäußert; dies tat jedoch Petit, der die stark eisenlösende Kraft der Kohlensäure sowohl in reinem Wasser, als auch in verschieden salzhaltigem durch Experimente prüfte<sup>1)</sup>.

Die Frage der Schädlichkeit freier Kohlensäure im Leitungswasser müsste eigentlich heute nach allem hier erwähnten keine offene mehr sein. Weniger bearbeitet, ja fast gänzlich ignoriert ist dagegen immer noch das Verhalten des gelösten Sauerstoffes für sich allein und auch neben der freien Säure. Geringere Mengen von Luft und damit von Sauerstoff haften jedem natürlichen Wasser an; sobald das Maß des letzteren nicht über eine bestimmte niedere Grenze hinausgeht, ist sein schädlicher Einfluß entweder verschwindend gering oder doch zu vernachlässigen; nur erheblichere Mengen, wie sie auftreten, wenn das Wasser durch Zentrifugalpumpen gehoben oder durch Regner und Riesler geschickt wird, geben Veranlassung, an eine Korrektur zu denken.

— Es kann gewiß nicht für Absicht der folgenden Ausführungen gehalten werden, weder einen orientierenden Überblick über das ganze Gebiet der gesundheitstechnischen Wasserbehandlung und Prüfung, noch gar eine Art von Handbuch in nuce samt Anleitung für die Vornahme der bei der Wasserbeurteilung und Wasserverbesserung in Frage kommenden Arbeiten zu bieten. Für den weniger enge Fühlung besitzenden Interessenten giebt es eine ganze Anzahl von allgemeinen Anweisungen, deren

---

<sup>1)</sup> Comptes rendus, 123, 26 (1896).

man sich in der Praxis mit großem Nutzen bedienen kann; unter ihnen sei vornehmlich auf Esmarch's hygienisches Taschenbuch hingewiesen<sup>1)</sup>, das in gemeinverständlicher Weise wie in allen seinen Kapiteln auch in dem über das Wasser sich als zuverlässiger Ratgeber erweist. Dem eigentlichen Wassertechniker wiederum, der vor wichtigen Fragen bezüglich der Beurteilung seiner Wässer steht, sei vor allem das von Kubel begründete bekannte Handbuch der Untersuchung und Beurteilung der Wässer von Tiemann-Gärtner aufs wärmste empfohlen<sup>2)</sup>, das in breiter Form in die chemischen, mikroskopischen und bakterioskopischen Untersuchungsmethoden einführt und auch den chemisch nicht weit vorgebildeten Techniker in den Stand setzt, sich in den einfacheren einschlägigen Arbeiten völlig selbständig zu machen. Für jene, denen das chemische und bakterioskopische Abc noch ganz abgeht, diene als Vorstudium etwa Stöckhardt's bekannte „Schule der Chemie“ und Migula's bakteriologisches Praktikum. Mit diesen Hilfemitteln ist es verhältnismäßig leicht, sich über etwaige Schwierigkeiten zu erheben. In der Regel genügt für die Wasserpraxis ein breiter, fundamentaler chemischer Begriff; es ist nicht erforderlich, sich in die innersten Tiefen dieser vielseitigen Wissenschaft zu versenken, um die in der Praxis sich gewöhnlich auftuenden Fragen über die Brauchbarkeit und Eigentümlichkeit eines Wassers selbst zu lösen, ja um die meisten von ihnen — was wol zu beachten bleibt —

---

<sup>1)</sup> Berlin, Springer, 3. Auflage, 1902. M. 4.—

<sup>2)</sup> Braunschweig, Vieweg. 4. Auflage, 1895. M. 28.—

in technischer Hinsicht, in Hinsicht auf das Endziel, meistens besser zu lösen, als es ein dem Wasserfache fernstehender Chemiker vermag, dem alle die Haupt- und Nebenfragen fremd sind, die bei der unumgänglich technischen Behandlung der Sache nicht aus dem Auge gelassen werden dürfen.

## II.

### Neutrale und aggressive Wässer.

Das ideale Wasser, wie es sich für die allgemeinen Gebrauchszwecke des Menschen als Lebewesen am besten eignet, wird ganz klar, geruchlos, geschmacklos und kühl sein; es wird von Mineralien nur einige Erdalkalien, gar keine organischen Bestandteile in Lösung enthalten, keine von beiden in Suspension; es wird frei sein von tierischen und pflanzlichen Organismen, neutral reagieren und einem unbedenklichen, nicht unappetitlichen Ursprungsorte (Quellen, Brunnen) entstammen.

Ein Wirtschaftswasser, das auch zu Genußzwecken brauchbar sein soll, kann sich unvorteilhaft auszeichnen einesteils durch gesundheitschädliche, andernteils durch störende und unangenehme Eigenschaften. In der erstgenannten Hinsicht kann ein Wasser tierische oder pflanzliche Krankheitkeime führen, es kann durch Jauche, Leuchtgas, tierischen und pflanzlichen Detritus verunreinigt sein oder schädliche Metallsalze enthalten (von Blei, Kupfer, Arsen); schließlich kann es auch zu große Härte ( $20^0$  und mehr) besitzen. Zu den mehr unangenehmen als direkt schädlichen Eigenschaften sind zu zählen schlechter Geruch und Geschmack, beispielweise

nach Moor; der Gehalt von viel Huminstoffen, von Schwefelwasserstoff, Ammoniak, ferner der von viel Eisen und von Salzen der Alkalien und Erdalkalien.

Wenn nun aber ein Wasser verhältnismäßig rein von allen eben genannten Stoffen ist, gut von Geschmack und Geruch, von großer Klarheit, geringer Härte (bis etwa  $10^0$ ), dabei von einer angemessenen natürlichen Wärme ( $8-12^0$  C), kann es dennoch nebenher die sehr lästigen, für Wasserwerke unter Umständen höchst bedenklichen, bisher viel zu wenig gewürdigten Eigenschaften an sich tragen, die sich durch den hohen Gehalt an gelöster freier Kohlensäure und an gelöstem Sauerstoff ergeben. Ein Wasser mit hohem Gehalt an freier Säure (über 7 Milligramm im Liter) hat man danach zu klassifizieren als ein saures Wasser; ein Wasser wiederum, dem die freie Säure fehlt oder das sie nur im Betrage von 3—4 Milligramm im Liter enthält, als ein neutrales, unter Umständen, bei hohem Gehalt an kohlensauren Alkalien, sogar als ein alkalisches. Für alle Wasserwerke ist dieses Unterscheidungsmerkmal höchst wesentlich; es bedingt, falls das Kennzeichen der Sauerkeit (vgl. S. 76) vorhanden ist, Einrichtungen zu deren Beseitigung.

Enthält ein Wasser bis zu 3 oder 4 Milligramm ( $2-3$  cc) Sauerstoff auf das Liter in Lösung, dann ist es als ein luftarmes zu bezeichnen. Steigt dagegen der Sauerstoffgehalt auf 8 Milligramm im Liter und darüber, dann hat man es unter die luftreichen zu klassifizieren und tut gut, falls es die allgemeinen Versorgungsverhältnisse ohne Schwierigkeit ermöglichen lassen, den hohen Luftgehalt auf ein geringeres Maß zurückzuführen.

Wasser, das aus Fluß- und Bachläufen stammt oder dicht unter der Erdoberfläche gefaßt und gesammelt wird, enthält fast niemals freie Kohlensäure, ebenso eine nur geringe Menge gelösten Sauerstoffes. Erstere kann, wo sie noch vorhanden gewesen sein mag, bei dem fortwährenden Rollen und Wälzen der Wasserteilchen zur Oberfläche entweichen, letzterer wird zur Oxydierung der reichlich vorhandenen organischen Substanzen zum größten Teile aufgebraucht; der verbleibende Rest, den man meistens noch vorfindet und der in der Regel 1—3 Milligramm im Liter beträgt, ist nur sehr wenig zum Eingehen neuer Verbindungen geneigt. Flußwässer werden also, namentlich wenn sie mechanisch gut gereinigt sind, immer nur geringe oder keine Tendenz zur Korrodierung des Rohrmateriales und der Behälterwände zeigen. Dies und der Umstand, daß man sie fast ohne Ausnahme in jeder erforderlichen Menge mit verhältnismäßig geringen Kosten in den Dienst der in Siedelungen beisammen wohnenden Bevölkerung stellen kann, ist aber auch ihr einziger Vorzug; vom gesundheitlichen und nicht minder vom ästhetischen Standpunkte aus muß jedes Oberflächenwasser, auch das aus Tal Sperren stammende, als minderwertig, seine Benutzung als eine Nothülfe bezeichnet werden, die eigentlich nur für untergeordnete wirtschaftliche Zwecke, zur Reinigung, Bewässerung, Abschwemmung gut genug sein sollte.

Das Wasser aus wahren Quellen (einzeln liegenden Gebirgsquellen) enthält ebenfalls entweder gar keine freie Kohlensäure oder davon nur äußerst wenig. Eine Ausnahme hiervon machen die aus sehr großer Tiefe stammenden Mineralquellen, die mehr oder weniger

stark mit Mineralsalzen beladen sind und zuweilen ganz außerordentlich große Quantitäten des freien Kohlensäuregases ans Tageslicht fördern. Von ihnen, als dem Vorkommen der Ausnahme, das in die allgemeine Wasserversorgung kaum einschlägt, ist hier nicht die Rede.

Die wichtigsten und fast überall anzutreffenden Wasserschatze der Erde sieht man mit Recht im Grundwasser, das aus geringerer oder größerer Tiefe (auch aus Gebirgen) künstlich gehoben wird oder auch unter Umständen in der Art der echten Quellen freiwillig zutage tritt. Das Grundwasser ist es, in jeder Art seines Vorkommens, an dem man von Anfang an einen hohen Gehalt an freier Kohlensäure vorauszusetzen, das man wegen dieses Gehaltes sehr oft einer künstlichen Korrektur zu unterwerfen hat, wenn man sich vor späterem großem Schaden bewahren will. Sehr häufig enthält das Grundwasser überdies Eisen in Lösung, häufig auch viel Kalk und Magnesia, die beiden Stoffe, denen die Wässer ihre Härte verdanken.

---

### III.

#### Der chemische Vorgang der Korrosion durch Kohlensäure.

Jedes natürliche Wasser führt ausnahmelos eine mehr oder minder große Menge von gelösten Bestandteilen organischer und anorganischer Natur mit sich. Die organischen Substanzen erscheinen vorzugweise in den Flußwässern, indes die Wässer unterirdischer Provenienz in der Regel ziemlich frei von ihnen sind dafür aber, was erwähnt wurde, oft viel erheblichere Mengen von gelösten Erdalkalien, namentlich von Kalk und Magnesia enthalten. Als Binde- und Lösungsmittel für diese finden sich vornehmlich Schwefelsäure und Kohlensäure, daneben das Chlor. Die schwefelsaure und die kohlen-saure Verbindung des Kalkes, der Gips und die Kreide, die uns als am wichtigsten in erster Linie interessieren, sind in bestimmt begrenzter Menge in reinem Wasser löslich<sup>1)</sup>; sie und die gleichen Verbindungen der Magnesia, die sich dem Kalk sehr ähnlich verhält, bedingen bekanntlich die sogenannte

---

<sup>1)</sup> Gips mit ca. 1000 lmg (im Liter Milligramm); Kreide mit nur 35 mg.

bleibende Härte des Wassers<sup>1)</sup>. Letzteres ist andererseits imstande, große Mengen von kohlen saurem Gase in flüssiger Lösung festzuhalten, namentlich bei niederen Temperaturen; in höherer Wärme entweicht diese gelöste, im übrigen aber chemisch ganz unverbundene, nur vergesellschaftete freie Säure wieder aus dem Wasser und nimmt gern und leicht den gasförmigen Zustand an. In solcher überschüssigen Kohlensäure, die das Wasser mitbringt oder die man einführt, lösen sich nun auch die vorher enger begrenzt löslichen einfachkohlen sauren Erdalkalien mit Leichtigkeit in größerer Menge, sie verbinden sich mit ihr zu den sogenannten sauren kohlen sauren Salzen, dem doppelkohlen sauren Kalk (Calciumbicarbonat), der doppelkohlen sauren Magnesia (Magnesiumbicarbonat) und erzeugen damit die vorübergehende Härte im Wasser. Diese Verbindungen spalten sich bei Siedetemperatur wieder in freie Kohlensäure, die entweicht, und in die vorhergenannten einfachkohlen sauren Erdalkalien, deren einer Teil, soweit er schon in säurefreiem Wasser löslich war und wieder bleibt, die bleibende Härte der Wasser bedingt hatte, deren anderer Teil aber, weil er beim Kochen ausfällt, dann keinen Einfluß mehr auf die Gesamthärte des Wassers ausübt. Der beim Sieden ausfallende Schlamm und Belag, die unlöslich gewordenen Kalk- und Magnesia-Verbindungen, sind der bekannte Kesselstein.

---

<sup>1)</sup> 10 mg Calciumoxyd (Kalk) in einem Liter Wasser entsprechen einem deutschen Härtegrade; 7,15 lmg Magnesiumoxyd (Magnesia) desgleichen. Ein französischer Härtegrad entspricht 10 lmg Calciumcarbonat (Kreide); er ist bei Umrechnung der Äquivalentgewichte gleich 0,56 deutschen Graden.

Wie die ganz gebundene, fest an den Alkalien haftenden Kohlensäure verliert auch der zweite, dem ersten genau gleiche Teil dieser Säure, der die sauren Salze erzeugt und als halbgebunden bezeichnet wird, in diesem Zustande ganz seinen sauren Charakter; man kann also auch die Anwesenheit dieses Theiles der Säure durch die gewöhnlichen Reagentien, Lackmuspapier u. s. w., die freie Säuren anzeigen, nicht entdecken.

Erhält aber ein Wasser irgendwoher noch mehr freie Säure, als zur Lösung von einfachkohlen-sauren, also zur Bildung von doppelkohlen-sauren Salzen verwendet werden kann, dann löst sie sich je nach Druck, Temperatur und sonstiger Reinheit des Wassers noch zum erheblichen Teile in ihm auf und findet sich darin als die vorhin erwähnte gelöste freie Kohlen-säure. Diese letztere ist es, die dem Wasser den ausgesprochenen Charakter einer verdünnten Mineralsäure zu verleihen vermag, die es befähigt, sich genau wie verdünnte Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure zu verhalten. Sie bildet mit an sie herantretenden Metallen oder Metalloxyden zunächst kohlen-saure Salze und löst diese ferner zu doppelkohlen-sauren Salzen auf, die meist auch leicht in Lösung bleiben.

Nun giebt es eine Anzahl von Substanzen, namentlich aus der Gattung der Schwermetalle, die im Zustande derartiger doppelkohlen-saurer Verbindung die Neigung haben, über den in ihnen schon enthaltenen Sauerstoff hinaus noch einen gewissen weiteren Teil von diesem auf-zunehmen; ist ihnen durch Anwesenheit freien Sauer-

stoffes dazu die Gelegenheit gegeben, dann verwandeln sie sich unter Abgabe der Säure aus den löslichen Oxydulsalzen in die Metalloxyde (Hydroxyd, wie der Eisenrost) und fallen als unlösliche Körper aus. Jedes Wasser enthält aber eine gewisse Menge von Luft und damit von Sauerstoff, der zur Umwandlung der besprochenen Verbindungen verwendet werden kann; aus dem Metalle wird also zunächst unter Zuhilfenahme von freier Kohlensäure und Sauerstoff das kohlensaure Metalloxydulsalz gebildet, sodann tritt neuer Sauerstoff hinzu und unter Freiwerden der Säure erzeugt sich das unlösliche Oxyd des Metalles. Ist das vorhandene Quantum Sauerstoff verbraucht, dann nimmt das Wasser an seiner Oberfläche neuen aus der umgebenden Luft als Ersatz auf und der eingeleitete Prozeß führt sich weiter, solange, bis alle gelöst gewesenen Oxydulsalze als Oxyde ausgefallen sind.

So verhält sich auch das Eisen, wenn man es mit kohlensaurem Wasser in Berührung bringt und gleichzeitig dem in der atmosphärischen Luft enthaltenen Sauerstoffe den Zutritt nicht verwehrt. Mit Sauerstoff geht Eisen zweierlei (hier in betracht kommende) Verbindungen ein, die sauerstoffarme des Oxydules, die aus einem Teil Eisen und einem Teile Sauerstoff ( $\text{FeO}$ ), und die sauerstoffreichere des Oxydes, die aus zwei Teilen Eisen mit drei Teilen Sauerstoff besteht ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Die Einleitung des chemischen Vorganges kann man sich zunächst so vorstellen, daß sich zuerst unter Zusammentritt kleinster Teilchen (Atome) Eisen und Sauerstoff, der sich unter natürlichen Verhältnissen im Wasser immer in Lösung vorfindet, Eisenoxydul bildet

(FeO). Zu diesem tritt sodann ein Teilchen der ebenfalls im Wasser vorhandenen Kohlensäure (CO<sub>2</sub>); es entsteht ein fertiges Salz, das neutrale kohlensaure Eisenoxydul (FeO + CO<sub>2</sub> = FeCO<sub>3</sub>). Dieses löst sich leicht in einem zweiten Teilchen der gleichen Säure zum sauren kohlensauren (doppeltkohlensauren) Eisenoxydul auf, (FeC<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), das, nicht beständig in seiner chemischen Verfassung, geneigt ist, weiteren Sauerstoff zu binden. Steht dieser in genügender Menge zur Verfügung, dann wird er zur Bildung der höheren, sauerstoffreicheren Oxydationsstufe des Eisens, nämlich Eisenoxyd, verwendet, welches unlöslich ist und als braunes Pulver zu Boden fällt, indessen die wieder freigewordene Kohlensäure ihre Vermittlerrolle bei der Umwandlung von metallischem Eisen in Oxyd (Rost) von neuem beginnen kann.

Zwei Teile Eisencarbonat = 2 × (FeCO<sub>3</sub>) = Fe<sub>2</sub> C<sub>2</sub> O<sub>6</sub>  
nehmen auf zwei Teile

Kohlensäure = 2 × (CO<sub>2</sub>) = C<sub>2</sub> O<sub>4</sub>  
und einen Teil Sauerstoff = O

---

Fe<sub>2</sub> C<sub>4</sub> O<sub>11</sub>

diese spalten ab Eisenoxyd

---

Fe<sub>2</sub> O<sub>3</sub>

bleiben vier Teile Kohlensäure 4 × (CO<sub>2</sub>) = C<sub>4</sub> O<sub>8</sub>

Besitzt das Wasser blos freie Kohlensäure, aber keinen gelösten Sauerstoff (welch letzteres in strengem Sinne nur durch künstliche Vorbereitung erreichbar ist), dann vermag die freie Säure gleichwol das Eisen zu lösen, indem sie nämlich bei der Berührung mit dem Eisen verursacht, daß sich kleinste Teilchen des Wassers in ihre Grund-

bestandteile, Wasserstoff und Sauerstoff, spalten<sup>1)</sup>; der hierbei freiwerdende Sauerstoff bindet sich dann wie vorher mit Eisen zu Oxydul, dann zu Oxyd, der Wasserstoff aber steigt in feinsten Bläschen zur Oberfläche und entweicht. — Im Experiment kann man die beschriebenen Vorgänge darstellen, wenn man in eine Flasche mit destilliertem, sorgfältig ausgekochtem Wasser blanke Eisenspähe bringt, durch Überfüllen des Wassers mit flüssigem Paraffin (in den Apotheken erhältlich) einen sicheren Luftabschluß herstellt und mittelst eines Kippschen Apparates oder in sonst geeigneter Weise wiederholt luftfreie Kohlensäure in das unter dem Paraffinpfropf stehende Wasser leitet. Das Wasser und die Spähe bleiben klar und blank, obwol, wie man erst später sieht, ersteres sich stark mit Eisen anreichert; das einzige Kennzeichen davon, daß eine chemische Aktion in Tätigkeit ist, besteht in dem massenhaften Auftreten kleiner Luftblasen am Eisen, die sich bald gegenseitig im Platze bedrängen, zur Oberfläche steigen und durch das Paraffin entweichen: sie bestehen aus entbundenem Wasserstoffgase; der zugehörige zweite Bestandteil des Wassers, der Sauerstoff, ist ohne äußeres Merkmal an das Eisen getreten, hat sich mit ihm und zwei Teilchen von Kohlensäure zu doppeltkohlensaurem Eisenoxydul (Eisenbicarbonat) verbunden und dieses saure Salz befindet sich von nun an, durchs Auge unerkennbar, in farbloser Lösung im

---

<sup>1)</sup> Die Säure befindet sich im Wasser als Hydrat, mit 1 Teilchen Wasser vereinigt,  $H_2CO_3$ . Aus dieser (lockeren) Vereinigung tritt 1 T. Sauerstoff aus und 2 T. Wasserstoff (2 H) und Kohlensäure ( $CO_2$ ) sind frei.

Wasser. Die chemische Wechselwirkung und die Herstellung dieses Salzes dauert solange an, bis sämtliche vorhandene freie Säure für die Bicarbonaterzeugung aufgebraucht ist; alsdann tritt, ohne daß das Eisen auch nur die geringste Rostbildung zeigte oder das Wasser an Klarheit einbüßte, dauernde Ruhe ein. Erst wenn man, nach Wochen oder Monaten, am deutlichsten und schönsten nach Herausziehen der Eisenpähne, den Paraffinverschluß entfernt und somit der äußeren Luft die Berührung der Wasseroberfläche gestattet, bräunt sich das Wasser, schichtweise von oben beginnend, fast augenblicklich und setzt das vermöge der Neuaufnahme von Sauerstoff aus der löslichen Oxydulverbindung ( $\text{Fe O}$ ) in die unlösliche Oxydverbindung ( $\text{Fe}_2 \text{O}_3$ ) umgewandelte Eisen als Rost zu Boden. Man kann auf diese Weise fast ein Gramm reines Eisen im Liter Wasser zur Lösung bringen.

Ganz ähnlich spielen sich die Vorgänge ab, wenn freie Kohlensäure im Wasser mit Kalk in Berührung kommt. Kalk ist das Oxyd des Calciummetalles; es besteht aus einem Teilchen Calcium und einem Teilchen Sauerstoff ( $\text{Ca O}$ ); zwei Stufen der Oxydation, nämlich neben dem Oxyde noch die Oxydulbildung, wie beim Eisen, giebt es nicht bei diesem Metalle, das sich, wie allgemein bekannt, in der Natur im unverbundenen Zustande nicht vorfindet, indessen auch das Oxyd selbst, der Ätzkalk, sich überall noch weiter in Verbindungen begiebt, von denen die kohlensaure den ersten Platz einnimmt. In der Gestalt des Marmors, des Kalkspates, der Kreide, des Kalksteines, des Kalktuffes, des Arragonits ist das Vorkommen des kohlensauren Calciumoxydes in der Natur ein ungeheures und für den Menschen höchst

wichtig. Die Vereinigung von Calciummetall, Sauerstoff und Kohlensäure (Carbonatbildung) ist also an einem Marmorstückchen schon geschehen, das man in ein passendes Gefäß einbringen und kohlensaures Wasser, mit oder ohne die vorher angewandten Vorsichtsmaßregeln, darübergelassen möge. Der auftretende chemische Prozeß besteht in diesem Fall lediglich darin, daß sich je ein Teilchen der freien Säure mit einem Teilchen vom Marmor, also vom einfachkohlensauren Kalke, vereinigt, und daß sich die neue Verbindung, doppeltkohlensaurer Kalk (Calciumbicarbonat), im Wasser in klarer Lösung erhält ( $[CaO + CO_2] + CO_2 = CaC_2O_5$ ). Das Herantretenkönnen von freiem Sauerstoff von außen her ist hierbei ohne Belang, da er zur Herstellung einer höheren Oxydationsstufe des Kalkes keine Verwendung finden kann. Hatte man das eingebrachte Marmorstück auf geschliffener Fläche mit einem Ätzgrunde versehen und charakteristische Stellen freigelassen, dann konnte man nach stattgehabter Einwirkung der freien Kohlensäure die vom Ätzgrunde geschützten Stellen als deutliches hohes Relief aus der nichtgeschützten Fläche hervortreten sehen. In der geschilderten Manier ist man imstande, wiederum, wie vorher beim Eisen, fast ein Gramm Kalk in einem Liter Wasser aufzulösen.

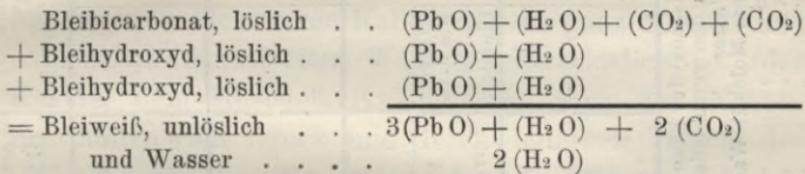
Die Verwandlung eines löslichen Metalloxydes durch Kohlensäure in ein unlösliches Carbonat, die Verwandlung eines solchen wiederum durch weitere Zufuhr von Kohlensäure in ein lösliches Bicarbonat kann man nicht augenfälliger hervorbringen als mittelst des Kalkes. Tut man in eine Flasche eine reichliche Portion reinen gelöschten Kalkes (Calciumoxydhydrat), verstopft das

Gefäß gehörig, schüttelt öfters um und läßt absetzen, dann befindet sich in dem überstehenden Wasser eine große Menge des Calciumhydrats in Lösung, was man durch Titrierung (mittels Seifenlösung, s. S. 92) feststellen kann; es hat sich sogenanntes Kalkwasser gebildet, das sich bei Luftzutritt (durch Kohlensäureaufnahme) leicht trübt. Man zieht die klare und stark lichtbrechende Flüssigkeit möglichst sauber von dem Bodensatze ab und füllt sie in eine reine Flasche. Leitet man nun, etwa mittelst eines Kippschen Apparates, einen kontinuierlichen Strom Kohlensäuregas durch das klare Kalkwasser, dann entsteht sofort eine immer stärker werdende weisse Trübung, die von dem Auftreten unlöslichen kohlensauren Kalkes, von Kreide, herrührt, die sich in feinsten Zerteilung gebildet hat und beim Ruhenlassen zu Boden sinkt. Man führt jedoch die Kohlensäureeinleitung immer weiter fort, zuletzt mit Unterbrechungen, während der man die mit dem Handballen verschlossene Flasche von Zeit zu Zeit stark schüttelt. So kann man bald erkennen, wie sich die zuerst aufgetretene Trübung wieder so gut wie vollständig verliert und das Wasser wieder klar wird: das einfachkohlensaure, unlösliche Calciumoxyd hat sich mit der weiter zugeschossenen Kohlensäure zum löslichen doppeltkohlensauren Calciumoxyde umgewandelt, man hat ein Wasser mit hoher vorübergehender Härte fabriziert. — Kocht man letzteres, dann treibt man, wie weiter oben erwähnt ist, die zur Bildung des Bicarbonates verwendete Säure aus, die Flüssigkeit wird wieder trüb, das Carbonat setzt sich dann zu Boden und das Wasser ist wieder sehr weich geworden.

Die Magnesia ist in ihrem bezüglichen Verhalten gänzlich dem Kalke gleichzustellen. Magnesia ist das Oxyd des Magnesiummetalles, es bildet mit Wasser Magnesiumhydroxyd und dieses tritt mit einem Teile Kohlensäure zu Magnesiumcarbonat zusammen, das in der Natur als Magnesit vorkommt. Es löst sich ebenso leicht wie das Calciumcarbonat in einem zweiten Säuretheile zu Bicarbonat auf; aus diesem Grunde wird der natürliche Magnesit, in kleine Stückchen zerschlagen, zum Anfüllen von Rieslerapparaten verwendet, wobei er dann als Bindemittel für freie Kohlensäure zu wirken hat, analog wie das mit den Kalksteinrieslern, Marmorrieslern, Kalkspatrieslern u. dergl. geschieht.

Ein wenig anders spielt sich die chemische Umsetzung bei der Auflösung des Bleies ab, obgleich die Zwischenstufen in ganz ähnlicher Art wie bei Kalk und Eisen überschritten werden. — Das Blei bedarf zu seiner Umwandlung in ein Salz, anders als beim Eisen, freien Sauerstoffes, es kann nicht das Wasser wie metallisches Eisen unter Entbindung von Wasserstoff zersetzen, da der nascierende Wasserstoff das zunächst gebildete Bleisuboxyd augenscheinlich sofort wieder zu metallischem Blei reduziert. Bei der Bleiauflösung muß sich also freier Sauerstoff im Wasser finden. Zunächst bildet sich somit Bleioxyd,  $PbO$ , das bekannte graue Häutchen auf allem metallischen Blei, und ist zugleich freie Kohlensäure vorhanden, dann entsteht erstlich durch Wasseraufnahme das lösliche Bleihydroxyd,  $PbO + (H_2O)$  und nachher durch Vereinigung dieses letzteren mit Kohlensäure Bleicarbonat,  $PbO + (H_2O) + (CO_2)$ , das sich in einem weiteren Kohlen-

säureteilchen zu Bleibicarbonat,  $\text{Pb O} + \text{H}_2 \text{O} + (\text{CO}_2)$   
 $+ (\text{CO}_2)$ , auflöst. Mit frischem Sauerstoff und frischem  
 Blei bildet sich aber nebenher neues Bleihydroxyd, das  
 zwar zunächst leichtlöslich in dem schon entstandenen  
 Bleibicarbonat ist, beim Zusammenritte von zwei  
 Teilchen Bleihydroxyd mit einem Teilchen Bleibicar-  
 bonat jedoch durch Umsetzung eine ganz neue, feste,  
 unlösliche Doppelverbindung, die des Bleiweißes, eingeht:



Die Folge davon muß sein, daß erstens lufthaltiges,  
 aber streng begrenzt säurearmes Wasser nur eine be-  
 schränkte Menge von Blei löst, das dann auch (als Bleiweiß)  
 ausfällt; daß aber zweitens bei Überschuß von Säure  
 viel Blei als Bicarbonat in Lösung verbleibt. Ein  
 luftfreies Wasser würde Blei überhaupt nicht lösen;  
 ein lufthaltiges und säurereiches hinwieder birgt  
 stets Gefahr. Präzis ausgedrückt ist ein natürliches,  
 sauer reagierendes Wasser, einerlei welcher  
 Härte (vgl. S. 76 und 82), immer als bleilösend  
 anzusehn.

Eine kleine tabellarische Übersicht der Konstitution  
 von Oxyden, Hydroxyden (Hydraten), Carbonaten und  
 Bicarbonaten der in der vorliegenden Frage hauptsächlich  
 interessierenden Metalle Natrium und Kalium, Calcium und  
 Magnesium, Eisen und Blei dürfte hier noch einen  
 schicklichen Platz finden, da sie manchem in willkom-  
 mener Weise den Überblick zu erleichtern vermag.



In der Natur ist in betracht der hier interessierenden Wässer der Verlauf der Vorgänge im einfachsten Rahmen der folgende. Ein Wasser, das durch eine kohlenstoffreiche Schicht strömt, findet daselbst die sich immerfort durch Oxydation der Kohle bildende Kohlensäure vor, die sich gern und leicht im Wasser löst und transportieren läßt. Kommt das Wasser sodann in eine Kalkschicht, dann löst die freie Säure von dem vorhandenen kohlen-sauren Kalke, der in ganz reinem und namentlich säurefreiem Wasser schwerlöslich ist (der Kreide, dem Muschelkalke) eine je nach den Nebenumständen (wie Druck und Geschwindigkeit, Härte des Gesteines) mehr oder minder große Menge auf und führt diese in klarer Lösung als doppelkohlen-sauren Kalk mit sich fort. — Findet das Wasser statt der Kalkschicht eine Lage von Eisenverbindungen, besonders von Eisenspat (der aus kohlen-saurem Eisenoxydul besteht) vor, dann vermag es, namentlich wenn es arm an freiem Sauerstoff ist und sich unter größerem Drucke befindet, einen gewissen Teil auch dieser durchstrichenen Verbindung in klarer und farbloser Lösung aufzunehmen, die es dann als saures kohlen-saures Eisenoxydul, als Eisenbicarbonat enthält. Das Durchfließen einer zweiten kohlenreichen Schicht, etwa eines Braunkohlenlagers, einer untergegangenen diluvialen Flora, erlaubt dem Wasser vielleicht nochmals die Aufnahme neuer, frei in Lösung verbleibender Kohlensäure, wodurch es dann einen ausgesprochen sauren Charakter erhält. Tritt es nun, ohne diesen letzten Vorgang oder mit ihm, zutage, dann hat es Gelegenheit, Luft zu absorbieren; das zuerst genannte, kalkreiche Wasser bleibt dabei unver-

ändert; das andere, eisenreiche aber verbraucht den Sauerstoff der Luft zur Umwandlung des Eisenoxydsalzes in Oxyd; es wird dabei trüb und rostig und setzt das ausgeschiedene Eisen als Schlamm ab. Man kann diese Umsetzung künstlich beschleunigen, wenn man das Wasser in zweckmäßiger Verteilung (durch Regner oder Riesler) reichlich mit Luft in Berührung bringt: die bekannten Enteisner. Hat man es mit einem Wasser zu tun, das aus geringer Tiefe, aber aus dem Einzugsgebiete eines ausgedehnten diluvialen Flußtales stammt, welches letzteres weder Kalkformationen noch Eisenbestände enthält, sondern mit reinen glacialen Sanden in großer Mächtigkeit ausgefüllt ist, die die untergegangene Waldflora zudecken, dann findet man an ihm bei allgemeiner Armut an mineralischen Bestandteilen wegen des Fehlens des Kalkes größte Weichheit, wegen der Eisenarmut der Schichten kaum eine Spur von diesem Metalle, wegen der durchstrichenen, in Oxydation begriffenen Flora großen Reichtum an freier gelöster Kohlensäure und wegen des guten Filtrationsvermögens der Sande äußerste Klarheit und krystalline Helle. Ein derartiges Wasser, so begehrenswert es auf den ersten Augenblick erscheint, ist ein abscheulicher Feind der Wasserdienstbauten, sofern man es nicht versteht, ihm seine geradezu unheimliche Korrosionslust zu nehmen.

Das kohlen-saure Calciumoxyd, Kreide, Marmor, Kalkstein, Kalkspat, ist ein stark alkalisch reagierendes Metallsalz. Diesen seinen alkalischen Charakter überträgt das Salz natürlich auch auf seine Lösungen, und er ist so ausgeprägt, dass er sogar noch aus der doppeltkohlen-sauren Verbindung, dem Bicarbonate, her-

vortritt; die Kohlensäure ist selbst im sauren Salze nicht imstande, ganz die alkalische Reaktion des Calciums, bekanntlich einer der stärksten Basen, zu verdecken. Im Gegenteil ist eine gewisse Quantität überschüssiger freier Säure nötig, um in einer Lösung von saurem Calciumcarbonate (Bicarbonat) ganz neutrale Reaktion hervorzurufen. Diesen Umständen verdankt ein auch heute noch in sonst wolunterrichteten Fachkreisen weit verbreiteter Irrtum sein Dasein, der fälschlich dahin geht, es griffen weiche Wässer als solche die metallenen Rohrleitungen und die mörtelreichen Behälterwände stark an, harte Wässer aber nicht.

In dieser Form darf die Sentenz nicht bestehen bleiben, obwol es wahr ist, daß freie Kohlensäure führende Wässer, wenn sie weich sind, eben wegen des bei mangelnder Härte fehlenden größeren Gehaltes an kohlensauren Kalken, die jedem Wasser für sich allein alkalischen Charakter verleihen, eher sauer reagieren als harte und sich dann wie verdünnte Säuren verhalten. Derartige Wässer mit viel freier Säure kann man jedoch mit kohlensaurem oder doppelkohlensaurem Kalk bis zu einem recht hohen Härtegrade bringen und sie greifen dessenungeachtet immer noch die genannten Metalle an. Ferner kann Wasser eine durch Gipsgehalt (schwefelsauren Kalk) erzeugte hohe Härte besitzen, wobei dann schon ein sehr geringer Teil von gleichzeitig mitgeführter freier Säure starken Metallangriff hervorbringt. Das liegt daran, dass der Gips nicht den geringsten alkalischen Charakter zeigt, sondern sich völlig neutral verhält; somit verdeckt er auch in keinem Maße den von der freien Säure bedingten gegen-

teiligen Charakter des Wassers. Die Unrichtigkeit jener Behauptung von der natürlichen Angriffslust weicher Wässer erweise ich durch ein einfaches Experiment, indem ich mehreren Wasserproben einerseits freie Kohlensäure und steigende Mengen von Gips zusetze (letzteres um die Härte zu erhöhen), andererseits aber wohl Gips, aber keine Säure, und darauf allen diesen, von Beginn eisenfreien Wasserproben miteinander je eine Dosis leicht angreifbaren Eisens beimenge<sup>1)</sup>. Nach drei Tagen zeigte sich bei einem solchen Versuche die aus der folgenden Tabelle ersichtliche Eisenmenge in Lösung, wobei zu bemerken ist, daß die geringe Spur derselben, die sich im kohlensäurefreien Wasser findet, auf Rechnung von im Wasser gelöstem Sauerstoff zu setzen ist:

Probe No.	Gipsgehalt lmg	Härte deutsche °	Kohlensäuregehalt lmg	Gelöstes Eisen lmg
1	0	0	0	0,4
2	0	0	25	3,2
3	75	9,76	25	2,8
4	150	19,52	25	2,8
5	300	39,04	25	2,6
6	450	58,56	0	0,4

Einen weiteren Beweis für die Gutartigkeit sehr weichen Wassers, das aber gänzlich frei von gelöster Kohlensäure ist, kann ich führen durch die Gegenüberstellung der Mittelwerte einer Reihe von Analysen, die

<sup>1)</sup> Hierzu eignen sich vortrefflich Spiralrollen aus blankgeschuertem Eisendraht von genau gleicher Länge, die man sich leicht durch enges Aufwickeln auf dünnes Glasrohr herstellen kann.

sich auf zwei Versorgungswässer beziehen, von denen das eine, kohlensäurefrei, seit ungefähr dreißig Jahren ein Rohrnetz anfüllt, das heute noch nicht die Spur von Eisenausblühungen zeigt, während das andere schon nach 6 Jahren die schwersten Rostungerscheinungen hervorrief.

	Wassersorte I lmg	Wassersorte II lmg
Kieselsäure ((gebunden), Si O <sub>2</sub> .	13,9	13,1
Eisenoxydul, Fe O . . . . .	0	0
Calciumsulfat, Gips, Ca SO <sub>4</sub> .	10,6	10,0
Calciumcarbonat, Kreide, Ca CO <sub>3</sub>	9,2	12,1
Magnesiumcarbonat, Mg CO <sub>3</sub> .	11,5	6,5
Natriumchlorid, Na Cl. . . . .	9,0	11,7
Oxydation (Sauerstoffverbrauch)	0,5	0,5
Ammoniak, Salpetersäure. . . .	0	0
Freie gelöste Kohlensäure, CO <sub>2</sub> . . . . .	0	25
Härte in deutschen Graden	1,50°	1,40°
Temperatur am Ursprungsorte .	6—8°C	6—8°C
Korrosionlust . . . . .	keine	sehr heftig
Sonstige Bemerkungen . . . . .	Qualität dauernd schön	Nachträglich starke Algen- bildung

Beide Wassersorten sind am Ursprungsorte von ganz vorzüglicher Beschaffenheit und enthalten auch von anderen Mineralien nur so unwesentliche Beimengungen, daß es sich erübrigt, die Korrosionlust der einen anderswo als bei dem Gehalt an aktiver freier Säure zu suchen (s. S. 82).

#### IV.

#### Direkte Korrosion durch Sauerstoff.

Außer den geschilderten indirekten Verbindungen der Alkalien und speziell der Metalle entsteht eine direkte Verbindung von Metall und Sauerstoff immer dann, wenn Wasser, das Luft enthält, mit regulinischem, nicht oxydiertem Eisen unmittelbar in Verbindung gerät, auch ohne die Vermittlerrolle der Kohlensäure. Leitet man ein reichlich mit Luft beladenes, im übrigen sehr reines und namentlich kohlenstoffsaurefreies Wasser, das seinen Luftreichtum beispielsweise beim Passieren einer Zentrifugalpumpe oder an einer Regnung oder Rieslung gewonnen hat, durch eiserne Rohrstränge, die nicht ganz sorgfältig mit einem trennenden, gut schützenden Anstriche versehen sind, dann verbindet sich ohne das weitere Zutun einer anderen Materie der eine Teil der Luft, ihr Sauerstoff, direkt mit dem metallischen Eisen zu Eisenoxyd: dies ist eine zweite Art der Rosterzeugung in Rohrleitungen. Beide können ohne Störung nebeneinander hergehen; es besteht im Effekte nur der Unterschied, daß diese zweite Rostbildung vermöge ihrer besonderen Entstehungsart immer feste Knollen

und Bezüge bildet, während die erstgenannte, wie vorhin schon auseinandergesetzt wurde, unter Umständen einen höchst feinen, beweglichen und transportablen Schlamm erzeugt und Trübungen im Wasser hervorbringt.

Daß der im Wasser vorhandene gelöste Sauerstoff ohne die Vermittlung anderer chemischer Einflüsse ungeschütztes Eisen energisch angreift, ist durch ein einfaches Experiment leicht nachzuweisen. Der hierzu nötige Versuch sei um deswillen genau beschrieben, weil der höchst augenfällige Effekt desselben garnicht so allgemein bekannt ist, mit der Darbietung des Resultates aber etwa laut werdenden Zweifeln vorgebeugt werden kann. Zur Erreichung klarer und einwandfreier Ergebnisse ist nur eine Reihe leicht zu berücksichtigender Vorsichtsmaßregeln erforderlich.

Man fülle eine Anzahl von etwa 4—6 geräumigen Standzylindern aus weißem Glase mit gleichen Mengen destillierten Wassers von zuverlässiger Qualität, setze sie in ein Sandbad oder in einen Kochtopf von ausreichender Größe nebeneinander, den man sodann mit Salzwasser aufgefüllt hat, und koche sie mit ihrem Inhalte etwa zwei Stunden hindurch, womit die gesamte im Wasser befindliche Luft ausgetrieben wird. Eine genügende Anzahl von guten porenlosen Eisenstücken geeigneter Form, aus Guß- oder Schweiß-eisen, am besten flache Bänder, die an dem einen Ende mit einem Loche zur Aufhängung versehen und auf ihrer ganzen Oberfläche aufs feinste geschliffen, mit neutralisiertem Äther gereinigt und sorgfältigst vor der Berührung mit den Händen ge-

schützt werden, halte man bereit; jedes der Stücke verseehe man mit einem reinen Messingdrahte. Nach dem Kochen der in den Zylindern befindlichen Wässerserie überfülle man die Oberfläche mit ein wenig neutralisiertem Äther, um neuen Luftzutritt von dem gänzlich entlüfteten Wasser fernzuhalten. Sobald die Proben erkaltet sind, wähle man eine beliebige unter ihnen aus und beschrifte diese mit frisch erzeugtem Sauerstoff, den man im Laugenbade von anhaftender Kohlensäure befreien mag. Durch Titrierung, etwa mittels der Winklerschen Methode (s. S. 86), mißt man die Menge des von der Wasserprobe absorbierten Sauerstoffes und teilt die Probe dann derartig ein, daß beim Zusetzen von geeignet großen Mengen dieses Wassers zu den anderen Proben mit Ausnahme einer einzigen diesen ein steigender Sauerstoffgehalt von etwa 0 cc, 1 cc, 2 cc, 4 cc und 6 cc auf das Liter eigen wird. Die Einfüllung geschehe mit der Pipette unter vorsichtigster Vermeidung der Berührung des Wassers mit der umgebenden Atmosphäre. Hat man die Dosierung ordentlich vollzogen, dann entfernt man mittels Pipette und Fließpapier die Hauptmenge des auf den Proben schwimmenden abschließenden Äthers, hängt sofort in sauberstem Zustande die vor Verunreinigung gut geschützt aufbewahrten blanken Eisenstücke an ihrem Messingdraht in das Wasser ein, füllt ohne Verweilen flüssiges Paraffin in der Schichthöhe von einigen Zentimetern als Luftabschluß auf und beobachtet die sogleich auftretende Erscheinung. Kaum haben die Eisenstücke ihren Platz im Wasser eingenommen, so sieht man auch schon alle, mit Ausnahme des in der

sauerstofffreien Probe hängenden, von einem weißgrünlich trüben Schleier umgeben, der sich verdichtet und je nach der Menge des Sauerstoffgehaltes wächst; es hat sich Ferrohydrat gebildet, das sich schnell zu Ferrihydrat umwandelt. Selbstverständlich fehlt bei der so eintretenden direkten Verbindung von Eisen mit Sauerstoff das Auftreten von Bläschen, wie es in anderen Fällen charakteristisch zur Erscheinung kommt, in denen sich die Bestandteile des Wassers selbst spalten und, während der aus dem Wasser stammende Sauerstoff die neue Verbindung eingeht, Wasserstoffgas frei wird. Nach einigen Tagen kann man den so vorbereiteten chemischen Prozeß als beendet ansehen, die Eisenstücke im Wasser von dem gebildeten Oxyde befreien, dies durch Ansäuern zur Lösung zu bringen und die Menge des gelösten Eisens, am bequemsten nach einer kolorimetrischen Methode (s. S. 88) messen. Dabei wird man dann genau dem zugesetzten Sauerstoff proportionale Mengen von Eisen in der Lösung finden.

## V.

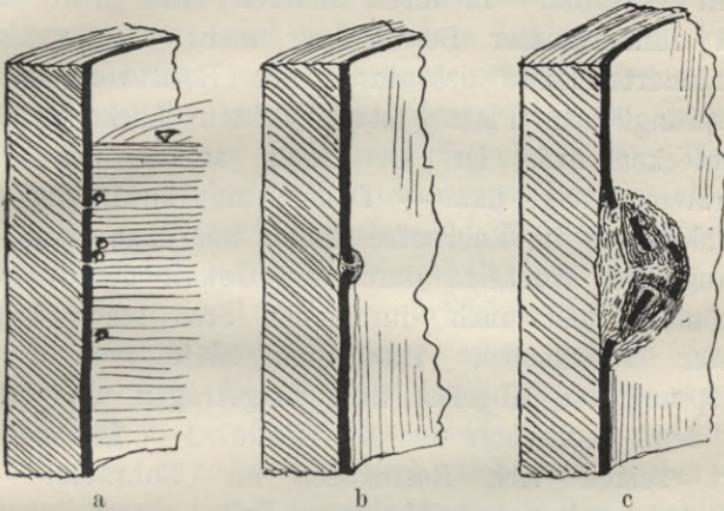
### Die Korrosionerscheinungen in der Praxis.

Nach der Aufklärung des chemischen Verhaltens eines mit Kohlensäure angereicherten Wassers gegen Metalle und Metalloxyde ist es nun ein leichtes, sich klar zu werden über mancherlei sonst rätselhafte Vorkommnisse in metallenen Rohrnetzen und in gemauerten Behältern, über die oft ungeheuren Rostbildungen, über die Zerstörungen an Zementwänden, die Auflösungen von Blei und anderen Metallen.

Kommt ein eisenfreies, im übrigen reines, doch überschüssige Säure führendes Wasser in die eisernen Leitungen, die mit Schutzanstrich von Asphaltlack oder ähnlichem versehen sind, so treffen seine kleinsten Teile trotz der schützenden Lackhaut in diesen auf eine Unzahl mikroskopisch feiner Löchlein im Anstriche, die dadurch entstanden sind, daß bei dem Aufbringen der Schutzhaut auf das angeheizte Eisen sich kleinste Schlote und Kratere gebildet haben, durch welche beim Erkalten und Erstarren flüchtige, aus dem Anstrichmaterial stammende Öle entwichen sind.

Hatte ein Rohr einen mehrmaligen Lackanstrich erhalten, dann sind wohl eine Anzahl dieser Kratere

verschlossen und verklebt, immerhin gewährt noch eine übergroße Menge von ihnen dem sauren Agens einen Angriffspunkt. Das ist leicht zu beweisen, wenn man



Figur 1.

ein sonst allseitig gut und stark durch einen Paraffinüberzug geschütztes Stück eines in gebräuchlicher Weise mehrfach mit Asphaltanstrich versehenen Leitungrohres in beliebige verdünnte Säure taucht; an vielen Stellen des nicht paraffinierten Lacküberzuges wird man dann kleine Bläschen aufsteigen sehen und bald bemerken, daß sich die umgebende Säure mit Eisen anreichert (Figur 1 a). Diese Stellen sind die Keimplätze für spätere Zerstörungen. In Figur 1 b ist dargestellt, wie sich ein derartiger Keimplatz nach kurzer Zeit vergrößert, indem sich durch Zutritt von Sauerstoff der sehr voluminöse Eisenrost an Ort und Stelle auf dem Umwege über das Bicarbonat fertig bildet und

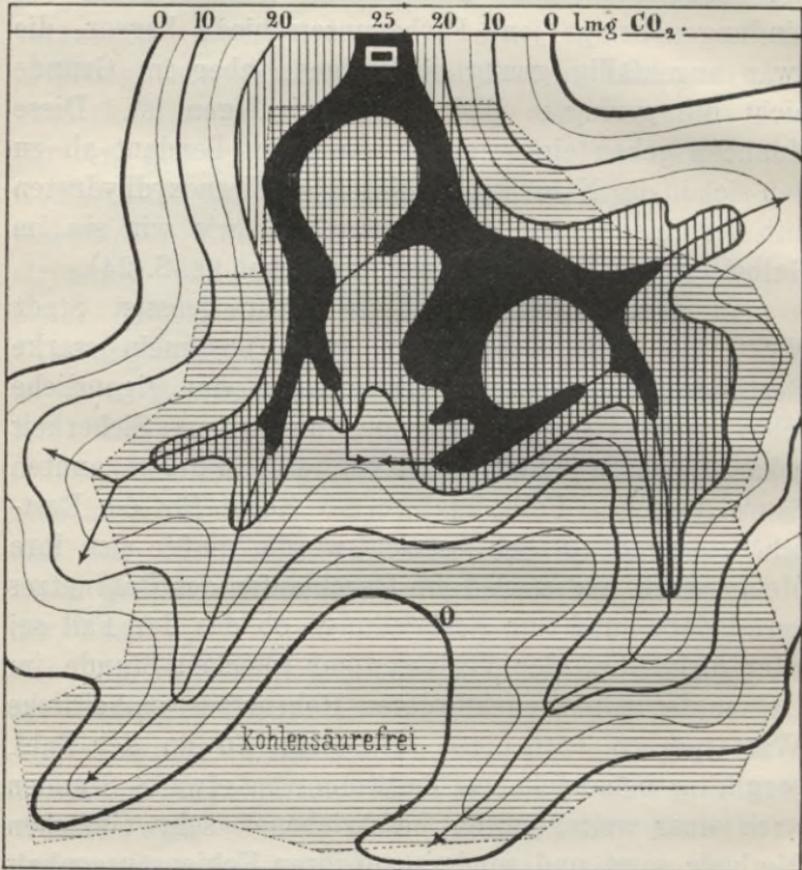
sich unter der Lackschicht Platz verschafft; in Figur 1 c ist eine große Rostblüte dargestellt, wie sie aus a und aus b nach längerer Einwirkung von Kohlensäure und Luft entstand. In ihrem Inneren kann man noch bei aufmerksamer Betrachtung mehr oder weniger veränderte Reste des durch den Rost von seinem ursprünglichen Platze fortgedrückten Lackanstriches entdecken, wie Dr. G. Popp an schönen Präparaten gezeigt hat. — Dauert die Einwirkung der Kohlensäure im Rohrnetze länger an, dann wird bei mangelnder Adhäsion durch die Gewalt der Wasserströmung und auch durch den Stoß schon losgelöster Rostknollen Blüte um Blüte von ihrem Ursprungsorte abgelöst und fortgetragen und fällt so dem Beobachter in die Hände. — In anderer Art zeigen sich Rostmassen im Rohrnetze als feinstes, zu meist gelbbraunem Pulver eintrocknender Schlamm (Eisenoker). Er ist in der Weise entstanden, daß das durch Zusammentritt von Kohlensäure und Eisen gebildete Bicarbonat erst im Wasser, im Zustande der Lösung, den zur endgültigen Oxydbildung notwendigen Sauerstoff erreichen konnte; es fiel also aus der wässrigen Lösung in feinsten Partikelchen aus und wurde dann an geeigneten Plätzen mit geringerer Strömung deponiert. Ein luftreiches saures Wasser wird sonach stets leichter zur Knollenbildung neigen; ein luftarmes saures Wasser zur Schlamm bildung.

Manche legen Gewicht auf die mehr braune, mehr rote oder mehr gelbe Färbung der Rostblüten und des Eisenschlammes und suchen wol gar andersartige Ver-

bindungen aus diesen Farbennuancen zu unterscheiden, schwefelsaure Bildungen, „Vitriolroste“ und ähnliches. Das ist ein müßiges Beginnen; nur die größere oder geringere Bereitschaft des Sauerstoffes zur Bildung der bezüglichen, samt und sonders kohlen-sauren Verbindungen bringt jene Farbenunterschiede hervor, die zwar augenfällig genug sind, denen aber im Grunde nicht die geringste Bedeutung beizulegen ist. Diese Nuancen geben einzig ein interessantes Pendant ab zu den sich in der Natur konstituierenden Eisenoxydhydraten mit verschieden hohem Wassergehalt, wie wir sie im Gelbeisenstein, im Turgit usw. erblicken (s. S. 24).

In dem Wasser-Rohrnetze einer grossen Stadt wirkte die freie Kohlensäure durch ungemein starke Rostbildungen geradezu verheerend; die eigentliche schädigende Ursache war noch nicht mit Sicherheit erkannt, wurde jedoch vermutungsweise in der genannten Säure gesucht. Falls letztere mit Recht für die Rostschäden verantwortlich gemacht wurde, mußte sich ihre Menge nach und nach beim Durchlaufen des Rohrnetzes vermindern, und zur Feststellung, ob das der Fall sei oder nicht, ließ der Verfasser zur gleichen Stunde im Gebiet des ganzen gefährdeten Rohrnetzes einheitliche Wasserproben entnehmen, die, etwa 70 an der Zahl, sorgfältig behandelt, im Zeitraum von etwa 8 Stunden nach einer weiter unten beschriebenen sehr einfachen Methode samt und sonders auf ihren Kohlensäuregehalt untersucht werden konnten. Der Befund war ebenso überraschend wie ausschlaggebend. Das Wasser, das aus einem Hochbehälter den Gehalt von 27 lmg freier Säure in das Rohrnetz brachte, verlor denselben Stück

für Stück und völlig gesetzmäßig; in jene Stadtdistrikte, in denen zufolge umfangreicher industrieller Betriebe starker Konsum herrschte, gelangte das Wasser mit verhältnismäßig hohem Säuregehalt, während es letzteren



Figur 2

an den Stellen geringeren Konsums bald einbüßte, offenbar infolge stattgehabter bedeutenderer Bindung an das

Eisen der Rohrleitungen. (Vgl. das beigegebene Kärtchen Figur 2, in das die Abnahme des Kohlensäuregehaltes von 5 zu 5 lmg eingetragen ist und aus dem zugleich ersehen werden kann, in welchem Maße der höhere Säuregehalt sich mit den Hauptrohrsträngen fortpflanzt; letztere sind durch starke Linien mit Pfeilspitzen kenntlich gemacht). Berechnet man, der Wirklichkeit ungefähr entsprechend, daß pro Liter im Mittel etwa 15 Milligramm Kohlensäure mit Rohrleitungseisen zu Carbonat zusammentreten, so beträgt bei dem diesem Falle unterliegenden Tagesverbrauche von 30 000 cbm Wasser das täglich aus dem Rohrnetze aufgelöste Eisen 286 kg oder jährlich über 10 Doppelwaggon!!

Leitet man ein Wasser, das freie Kohlensäure besitzt, in gemauerte Behälter, dann ist das chemische Verhalten ebenso klar und einfach, wie es sich bei der Betrachtung des Falles mit Bezug auf eiserne Rohrleitungen soeben gezeigt hatte. Die Wände sind entweder von rohen Steinen mit in Mörtel hergestellten Fugen zu finden, oder aber sie zeigen einen Verputz aus Kalk, Zement, Traß. Fugenmaterial wie Verputz enthalten mehr oder weniger kohlensauren Kalk; Stellen, an denen reinere Knöllchen unvermischten Kalkes (sogenannte Kalkmännchen) erscheinen, sind am meisten gefährdet. Wie vorhin beschrieben war, löst die freie Säure des Wassers den kohlensauren Kalk des Baumaterialies zu doppelkohlensaurem Kalke (saurem Calciumcarbonate), der sich Teilchen für Teilchen aus dem früher festgewesenen Verbande entfernt und an seinem Platze nur noch die gelockerten Sande und kieselsauren Verbindungen übrig läßt. Dieser Prozeß erstreckt sich

bald auch in die Tiefe der Mauer Massen und es kann bei Achtlosigkeit dahin kommen, daß die Standfähigkeit ganzer Behälter, alt und neu, problematisch wird, nicht sowol, weil die Tragfähigkeit der Mauern ganz verschwände, als vielmehr deshalb, weil die Behälter durchlässig werden und damit die Widerstandsfähigkeit des Baugrundes unberechenbar abnehmen kann. Hat ein Wasser vorher schon eiserne Röhren passiert gehabt und ist ohne Lüftung (Regnung usw.) in Berührung mit derartigen geputzten Wänden gekommen, dann deponiert es seinen vorher erworbenen Gehalt an Eisen (das in der Form von saurem kohlensaurem Eisenoxydul ankommt) vermöge doppelter chemischer Umsetzung an den Wänden, die dann mit feinem Eisenschlamm überzogen erscheinen, und dort immer, wo sich eins der genannten, leichter angreifbaren Kalkmännchen vorfindet, geht das natürlich umso schneller und nachdrücklicher vor sich; man findet dann an dem Platze des Kalkteilchens eine größere Eisenblüte, wol auch Algen, (*Crenothrix*, *Cladothrix*, *Leptothrix*), denen gerade hier die beste Lebensbedingung geboten ist.

An einem aus Beton hergestellten Wasserbehälter mit einem Fassungsvermögen von 24 000 cbm, der mit saurem Wasser angefüllt und durch dieses schon bis in die Tiefe der Mauern erweicht war, nahm der Verfasser eine Anzahl Säuremessungen vor. Das Wasser im Behälter befand sich, entsprechend dem Verbräuche der Bevölkerung, in stetiger Bewegung; die Anlage des Behälters war derartig, daß der Inhalt sich durch langgestreckte Kammern vom Einlaufe bis zum Auslauf in stetigem Flusse hindurchbewegen mußte. Am Ein-

laufe wurden im Mittel von einer Reihe mit größter Sorgfalt vorgenommener Proben 28 lmg freie Kohlensäure gemessen; am Auslaufe betrug der Säuregehalt noch 19,5 lmg. Die Differenz war nicht etwa von der Oberfläche des Wassers in die Luft entwichen, was durch Einzelversuche sichergestellt werden konnte, sondern sie war zur Calciumbicarbonatbildung aufgebraucht worden. Eine einfache Rechnung lehrt, daß danach bei einem Tagesverbrauche von ca. 30 000 cbm Wasser täglich 750 kg kohlenaurer Kalk aus dem Mörtel entführt werden, oder jährlich etwa 17 Doppelwaggon gelöschten Kalkes!!

Leitet man ein gleiches Wasser, das mit freier Kohlensäure besetzt ist, durch Röhren aus Blei, Kupfer, Zink, Zinn, dann findet die Auflösung und Umsetzung des betreffenden Metalles in analoger Weise wie bei eisernen Leitungswänden statt, nur je nach dem veränderten Verwandtschaftsgrade der Säure und des dargebotenen Metalles in anderem Grade (s. o. S. 24). Saure Wässer bringen also auch immer die Gefahr der Bleivergiftungen mit sich, namentlich wenn sie stark lufthaltig sind.

Theoretisch gewährt die Haut des unlöslichen Schwefelmetalles, die man durch Einleiten schwefliger Säure in die Rohre auf deren innerer Wandung zu erzeugen vermag, genügenden Schutz gegen Kohlensäureangriffe, denn sie wird durch diese Säure nicht aufgelöst; aber für die Praxis ist das erzeugbare Häutchen des Metallsulfides, namentlich beim Blei, gar zu zart und leicht verletzlich und deshalb zu unbeständig. Der gute Schutz, den geschwefelte Bleirohre

anfänglich gegen saures Wasser bieten, wird sonach, besonders wenn die Wasser Sand führen, sehr bald illusorisch.

Es ist oft nicht geglaubt worden, wie noch verhältnismäßig geringe Mengen von freier Säure große Verwüstungen anzurichten imstande sind. Selbst das kleine Quantum von 5 Kubikzentimetern gasförmiger Kohlensäure (bei atmosphärischem Druck), in einem Liter Wassers gelöst, vermag eine energische Auflösung des zur Verfügung gestellten Eisens einzuleiten. Die kleine Menge von 15 bis 25 Kubikzentimetern für 1 Liter, wie sie in natürlichen Leitungswässern gar häufig vorkommt, ist schon dazu genügend, die gewöhnlichen, durchgängig nicht säurefesten Asphaltanstriche ganz zu vernichten. Man bezeichnet die Kohlensäure nach dem chemischen Grundbegriffe zwar als eine schwache Säure, weil die übrigen Mineralsäuren, wenn sie selbst frei sind, erstere fast ausnahmelos aus ihren Verbindungen zu verdrängen vermögen. Allein man hat bei derartiger Überlegung den Kernpunkt außer Acht gelassen, daß jede Säure, welche es auch sein möge, und wäre sie die schwächste, allen Basen gegenüber eine fast unwiderstehliche Affinität besitzt. So vereinigt sich selbst die vergleichsweise schwache Kohlensäure mit Begierde und großer chemischer Aktivität mit der berührten Base, sei diese nun Kalk oder Eisen, wie so häufig in der Wasserpraxis, sofern nur nicht eine ihr gegenüber stärkere Säure ihre Rechte noch energischer geltend macht.

Für sich allein hat der Sauerstoff des Wassers seinerseits keine Einwirkung auf Mörtel und Mauern;

auch die weniger leicht oxydierbaren Metalle werden von ihm nicht zerstört. So ist bekannt, daß sich Blei in feuchter Luft mit einem feinen, doch dichten Häutchen von Bleioxyd bezieht, welches das darunterliegende Metall vor weiteren Angriffen schützt. Das ist, wie man weiß, beim Eisen nicht der Fall; hier geht die Zerstörung immer tiefer bis auf das letzte Teilchen, das noch regulinischen Bestand hat.

---

## VI

### Bindung der freien Kohlensäure. — Weich- machen von Wasser. — Ausrieslung der freien Kohlensäure.

Des schlimmen Schädlings, der freien Kohlensäure, kann man sich mit zwei einfachen Mitteln erwehren. Man kann sie entweder durch Hergabe einer geeigneten Base binden, oder man kann sie durch feine Zerteilung des Wassers ganz aus ihm entfernen, mit Luft auswaschen. Alle chemischen Verfahren zielen also darauf hin, die Säure zwar im Wasser zu belassen, aber sie zu neutralisieren.

Sobald man nach der ersten Art, mit dem Zwecke chemischer Bindung, ein fixes Alkali in das zu korrigierende Wasser giebt, dann tritt die freie Kohlensäure an dieses heran und wird inaktiv, chemisch gebunden. — Ist die zugesetzte Base in ihrer kohlen-sauren Verbindung löslich, wie das kohlen-saure Natron (Soda), das durch die Verbindung von Ätznatron (Natronlauge, Natriumhydroxyd) mit Kohlensäure entsteht, dann bleibt das behandelte Wasser von selbst klar; es ist auch bei den in der

Praxis anzuwendenden Mengen nach derartigem Zusatz im Geschmacke nicht verändert und unbedenklich dem Genusse freizugeben. — Der Zusatz von Soda selbst, also von kohlen saurem Natron, bewirkt analog wie vorher die Veränderung dieses Salzes in das doppelkohlensaure, des neutralen in das saure Salz, und der Effekt ist der gleiche. — Wäre die Base aber in ihrer neutralen Verbindung unlöslich, wie der Kalk (Ätzkalk, verändert zu Kreide), dann ist, falls man keine Trübung des Wassers entstehen lassen will, eine ganz genaue Dosierung des überdies aufs feinste zu verteilenden Zusatzmittels (Kalkmilch) erforderlich, damit sich mit der einen Hälfte der im Wasser vorhandenen freien Säure der Ätzkalk (Calciumoxyd) zum neutralen, unlöslichen Salze (zu kohlen saurem Kalke) verbinde, in der anderen Hälfte aber nun löse (zu doppelkohlensaurem Kalke).

Wird man das nach dem zuerst genannten Verfahren (mittels Natron) korrigierte Wasser kochen, dann treibt man die eine Hälfte der neutralisierten Kohlensäure aus und nur die andere Hälfte bleibt, ganz gebunden (in der Soda) zurück; die Härte des Wassers ist weder durch die ursprüngliche Prozedur noch durch das Kochen verändert. Kocht man aber ein mittels Kalk korrigiertes Wasser, dann verändert man die durch den Kalkzusatz erhöhte Härte wiederum fast auf die ursprüngliche Höhe, weil der größte Teil des Kalks, unlöslich geworden, ausfällt. — Bringt man gleich statt des Ätzkalkes fertigen kohlen sauren Kalk in hinreichender Zerkleinerung mit dem Wasser in innige Berührung (Durchtretenlassen durch Kalkspat, Marmorgrus u. s. w.), dann löst, wie vorher bei dem Beispiele

mit der Soda, die gesamte freie Säure des Wassers den äquivalenten Teil an Kalk auf zu doppeltkohlensaurem Kalk; auch dieses Wasser trübt sich also beim Kochen und setzt Kesselstein an.

Hat man ein Wasser von hohen Härtegraden vor sich, das zugleich freie Kohlensäure führt, dann werden die vorstehend beschriebenen chemischen Reaktionen durch das Vorhandensein der die Härte bedingenden Sulfate oder Carbonate (Gipse oder Kreiden) des Calciums und Magnesiums nicht gestört, solange man die Zusatzmittel nicht in größerer Menge anwendet, als davon zur Bindung der freien Kohlensäure eben genügen. Anders ist das beim Hinzufügen eines Überschusses, indem Sulfate (schwefelsaure Kalke, Gipse) führendes Wasser bei der Anwendung von Soda oder Ätzkalk, Bicarbonate führendes überdies auch noch bei der Anwendung von Ätznatron Kalk ausfallen lassen. Alkalimetalle (Natrium oder auch Kalium) treten stets begieriger an die hier in Frage stehenden Säuren heran, auch wenn sie fest gebunden sind, als Erdalkalien (Calcium oder Magnesium). Dieses Umstandes bedient man sich in einschlagenden Fällen, wenn man beispielweise für industrielle Zwecke ein weicheres Wasser haben will, zur sogenannten Enthärtung oder Weichmachung. Sobald man weiß, in welcher chemischen Verbindung die härtebedingenden Mineralien im Wasser enthalten sind, indiziert sich die Anwendung des einen oder des anderen chemischen Korrekturmittels; im übrigen lassen sich je nach der Sachlage die Verfahren auch kombinieren. In eine Tabelle gebracht, weisen sie folgende Verhältnisse auf:

Zusatz- mittel	Wässer mit	
	bleibender Härte (Sulfatgehalt) Ca SO <sub>4</sub> (oder Mg SO <sub>4</sub> )	vorübergehender Härte (Bicarbonatgehalt) Ca C <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (oder Mg C <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )
<b>Ätznatron</b> (Natrium- hydrat) Na OH	Ca O + SO <sub>3</sub> ; Na <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> O = Ca O + H <sub>2</sub> O Calciumhydrat löslich + Na <sub>2</sub> O + SO <sub>3</sub> Natriumsulfat löslich Kalkwasserbildung. Klar. Gleichbleibende Härte.	Ca O + CO <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> ; + Na <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> O = Ca O + CO <sub>2</sub> Calciumcar- bonat, ausfallend + Na <sub>2</sub> O + CO <sub>2</sub> Natriumcar- bonat, löslich + H <sub>2</sub> O Wasser Trübung. Härteminderung
<b>Soda</b> (Natrium- carbonat) Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Ca O + SO <sub>3</sub> ; + Na <sub>2</sub> O + CO <sub>2</sub> = Ca O + CO <sub>2</sub> Calciumcar- bonat, ausfallend + Na <sub>2</sub> O + SO <sub>3</sub> Natriumsulfat, löslich Trübung. Härteminderung.	Ca O + CO <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> ; + Na <sub>2</sub> O + CO <sub>2</sub> = Ca O + CO <sub>2</sub> Calciumcar- bonat, ausfallend + Na <sub>2</sub> O + CO <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> Natrium- bicarbonat, löslich Trübung. Härteminderung.
<b>Ätzkalk</b> (Calcium- hydrat) Ca O <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Ca O + SO <sub>3</sub> ; + Ca O + H <sub>2</sub> O Kein chemischer Effekt Kalkwassereinfuhr. Klar. Härteerhöhung.	Ca O + CO <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> ; + Ca O + H <sub>2</sub> O = Ca O + CO <sub>2</sub> Calciumcar- bonat, ausfallend + Ca O + CO <sub>2</sub> desgl. + H <sub>2</sub> O Wasser Trübung. Härteminderung.
<b>Kreide</b> (Calcium- carbonat) Ca CO <sub>3</sub>	Ca O + SO <sub>3</sub> ; + Ca O + CO <sub>2</sub> Kein chemischer Effekt Trübmachung. Gleichbleibende Härte.	Ca O + CO <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> ; + Ca O + CO <sub>2</sub> Kein chemischer Effekt Trübmachung. Gleichbleibende Härte.

Eine nachfolgende Abfilterung des ausgefallenen Kalkes ist, nebenbei bemerkt, bei der Enthärtung niemals zu umgehen, man müsste denn gerade zu Mitteln greifen, die sich anderer Übel halber von selbst verbieten.

Ganz besonders charakteristisch verhält sich ein Wasser, dessen freie Kohlensäure man durch Zusatz einer geeigneten Base, einerlei ob Erdalkali oder Alkali, Kalk oder Natron, zu Bicarbonat gebunden hat, sobald man es in metallenen Armaturen kocht, wie das der

Fall beim Kesselspeisewasser ist. Durch das Kochen wird, wie gezeigt worden ist, die halbgebundene Kohlensäure wieder ausgetrieben. Geschieht es in einem Dampfkessel, dann entweicht dieser Säureteil an der Wasseroberfläche, und am meisten an den Stellen, die verhältnismäßig am heißesten sind, also an den Kesselwandungen in der Höhe der Wasserlinie. Hier wirkt die entbundene Säure nun dank ihrer Zusammendrängung auf einen verhältnismäßig engen Raum mit außerordentlich großer Heftigkeit auf die Kesselwand ein und diese wird knapp über dem Wasserspiegel in gefährlichem Maße angegriffen. Zum Speisen der Kessel eignet sich also ein Wasser, dessen freie Säure mittels Kreide, Marmor, Kalkspat (kohlen-saurem Kalk), Magnesit (kohlen-saurer Magnesia), andererseits mittels Soda (kohlen-saurem Natron) oder Pottasche (kohlen-saurem Kali) zu halbgebundener verändert ist, in keiner Weise. Will man die Kessel wirksam vor dem Säureangriff schützen, dann muß man die fixen Alkalien zur Anwendung bringen und zwar in solcher Menge, daß sämtliche freie Säure zu ganzgebundener verändert, also gänzlich zur Carbonatbildung verwendet wird. Man hat also, falls man dem Kesselspeisewasser Ätzkalk zusetzt, hiervon soviel anzuwenden, daß er kein Bicarbonat, sondern ausschließlich Kreide (Carbonat) bildet; wählt man Ätznatron (Natronlauge), dann ist soviel davon erforderlich, als zur ausschließlichen Bildung von Soda gehört, nämlich in jedem Falle die doppelte Menge. — Besser und billiger ist das nun zu beschreibende Verfahren der mechanischen Entfernung der Kohlensäure, ohne alle chemischen Zusätze.

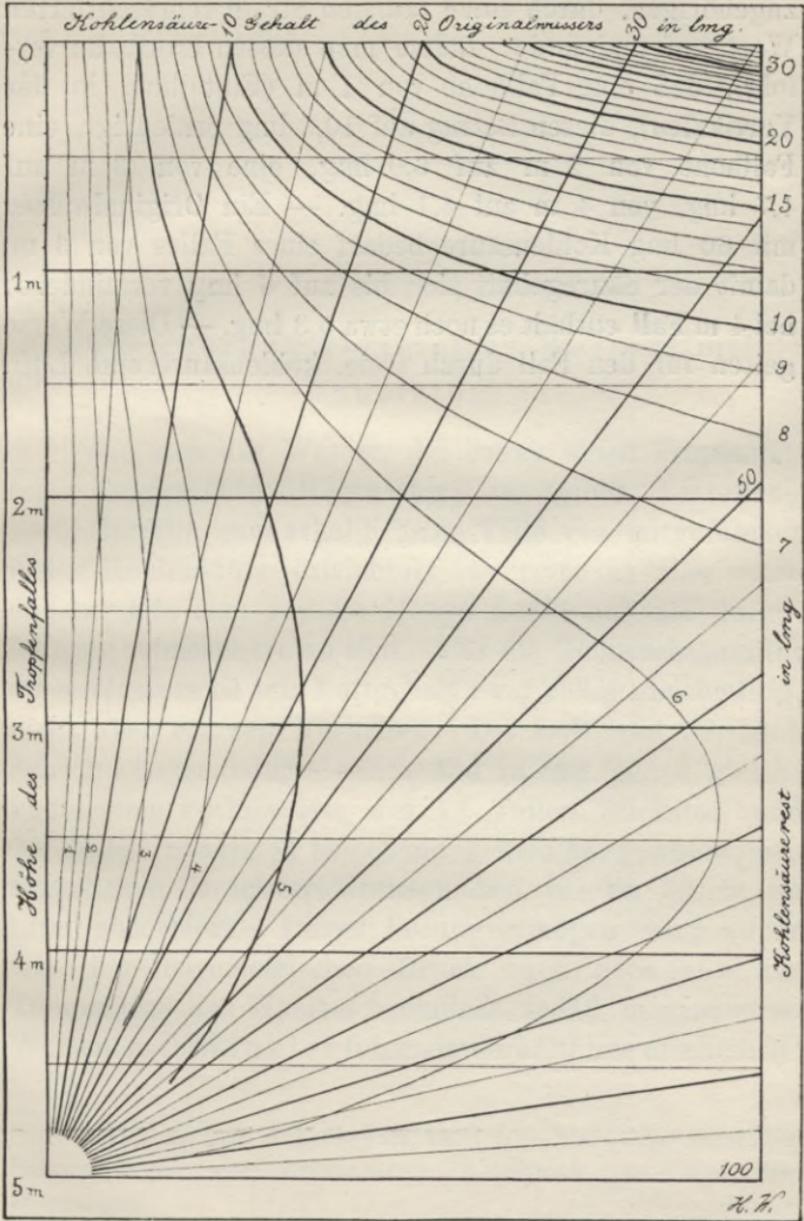
Nach der zweiten Art kann man die freie Kohlensäure auf mechanischem, auf physikalischem Wege entfernen, ohne daß man genötigt wäre, chemische Zusätze in das Wasser zu bringen. Läßt man säurehaltiges Wasser in feiner Zerteilung, tropfenweise, herniederregnen, oder gestattet man ihm, seine Oberfläche in höchstem Maße zu vervielfachen, indem man es über geeignete indifferente Materialien (Glas, Kiesel, Koke) rieseln läßt, dann tritt die in ihm gelöst gewesene Säure, gern wieder gasförmig werdend, in die berührende Luft über, die selbst ziemlich frei von Kohlensäure sein muß, und das Wasser wird von ihr befreit. Dieses Verfahren ist ein altes, im Hinblick auf den angestrebten Zweck auch rationelles, rationeller als das chemische. Je nach der Wahl der Tropfengröße erniedrigt man schon bei einigen Metern Fallhöhe den Säuregehalt bis auf den unschädlichen letzten Bruchteil von etwa 4—6 lmg (2—3 Kubikzentimeter).

Der Zusammenhang von Wasser und freier Kohlensäure ist ein sehr lockerer, was man sieht, wenn man die Wandung eines Glases, das mit kohlensäurehaltigem Wasser angefüllt ist und ohne Verschuß dasteht, mittels eines harten Gegenstandes beklopft: durch die Erschütterung der Klopfstöße werden sich massenhaft Blasen von Kohlensäure freimachen und entweichen. — Stellt man einen Körper mit rauher Oberfläche in ein Glas mit gleichem Wasser, dann hängen sich freiwerdende Kohlensäurebläschen in großer Menge an die Rauigkeiten des hineingebrachten Gegenstandes an. — Dennoch hängt ein letzter Teil der Säure sehr innig

an dem Wasser fest und ist ohne feine Zerteilung desselben auch dann nicht von ihm zu trennen, wenn man den umgebenden Luftdruck gänzlich beseitigt. Nimmt also auch, wie es bekannt ist, das Lösungsvermögen des Wassers für Kohlensäure proportional dem sinkenden Luftdrucke ab, so bleiben dennoch selbst bei dem äußerst hohen Vakuum von 9,85 m Wassersäule noch etwa 10 lmg der Säure fest im Wasser haften, die sich immer noch stark aggressiv bemerkbar machen; aber auch dieser Rest ist durch Zerteilung des Wassers in sehr kleine Partikel oder durch Schaffung großer Wasseroberfläche so gut wie völlig zum Verschwinden zu bringen.

Die Abnahme der Kohlensäure bei einem Tropfenfall wird durch das hier folgende Diagramm (Fig. 3) veranschaulicht. Das bei den Versuchen verwendete gelochte Blech, das von dem Wasser zu passieren war, besaß Löcher von 1,2 mm Durchmesser mit 1 cm Abstand von Loch zu Loch. Aus dem Diagramm ist ersichtlich, daß zur ausgiebigeren Befreiung des Wassers von der Säure eine vielfach größere Fallhöhe erforderlich ist als zur Entfernung der obersten Säuremengen; ferner kann man erkennen, daß die allerletzten Spuren der Säure auch durch sehr große Fallhöhen nicht zum Verschwinden zu bringen sind. Diese letzten geringen Mengen haben jedoch, wie mehrfach erwähnt wurde, keine merklich schädliche Wirkung mehr.

Das Diagramm ist ohne weitschweifige Erklärungen verständlich. Hat man es z. B. mit einem Wasser zu tun, das von Natur mit einem Gehalte von 30 lmg freier Kohlensäure behaftet ist, dann sucht man den



Figur 3.

4\*

zugehörigen, durch einen radialen Strahl repräsentierten Wert auf und findet, indem man dessen Laufbahn verfolgt, daß eine Fallhöhe von 1 m (Einteilung in der Vertikalen), diesen Betrag auf 10,3 lmg erniedrigt, eine Fallhöhe von 2 m auf 6,0 lmg, eine von 3 m auf 4,7 lmg, von 4 m auf 4,1 lmg. — Ein Originalwasser mit 60 lmg Kohlensäure bedarf eines Falles von 3 m, damit der Säuregehalt sich bis auf 6 lmg vermindere; bei 4 m Fall enthält es noch etwa 5,3 lmg. — Diese Werte gelten für den Fall durch freie, kohlendioxidfreie Luft.

## VII.

### Anreicherung gerieselten Wassers mit Sauerstoff.

Wie sich das Wasser, das durch einen Tropfenfall (eine sogenannte Regnung) in feiner Verteilung herniederfällt, zum erheblichsten Teile von mitgeführter freier Kohlensäure erleichtert, so reißt es aber auch andererseits eine gewisse Menge Luft aus der durchfallenen Atmosphäre an sich. Für die Gebrauchsqualität eines Wassers ist sein Luftgehalt zwar völlig gleichgültig, nicht aber für sein Verhalten. Die Luft, mit geringen Schwankungen hauptsächlich und in fast genau gleichbleibendem Verhältnisse aus 77 Teilen Stickstoff und 23 Teilen Sauerstoff bestehend <sup>1)</sup>, wird bei gewöhnlichen natürlichen Druckverhältnissen fast bis zu 30 cc im Liter absorbiert. Dieses Lösungsvermögen wird außer von dem barometrischen Druck auch noch von der Temperatur des Wassers beeinflusst, sodaß, in genaueren Werten, nach W i n k l e r folgende Verhältnisse erscheinen :

---

<sup>1)</sup> Der geringe Argongehalt, ca.  $1\frac{1}{3}\%$ , sowie die zufälligen Beimischungen von Kohlensäure, Ammoniak etc. sind hier übergangen.

760 mm Quecksilberdruck.

Wasser von t =	Löst Luft bis zu cc/l	Hiervon sind Sauerstoff		Mehr Sauerstoff, als der Luftmischung entspricht cc
		cc	= %	
0° C	29,00	10,19	35,10	3,51
5° „	25,50	8,91	34,95	3,04
10° „	22,60	7,87	34,80	2,66
15° „	20,30	7,04	34,60	2,36
20° „	18,50	6,36	34,30	2,10

Da die atmosphärische Luft außerhalb des Wassers, wie erwähnt wurde, nur 23 % Sauerstoff, mit geringen Schwankungen, enthält, ersieht man aus der Tabelle, daß bei der Lösung mehr Sauerstoff absorbiert wird, als dem natürlichen Mischungsverhältnisse entspricht, und zwar gehen ungefähr 11 bis 12 % Sauerstoff über das eigentlich zu erwartende Maß hinaus in das Wasser über, oder bei den Temperaturen, für die die Tabelle gilt, 2,1—3,5 cc.

Bei höherem Drucke als 760 mm Quecksilbersäule erhöhen sich alle oben gegebenen Zahlen; bei geringerem erniedrigen sie sich. So enthält ein Wasser, das bei 760 mm Druck und 15° C Temperatur 6,60 cc Sauerstoffgehalt zeigte, unter 570 mm nach Verlauf von einer halben Stunde nur noch 6,40 cc, dasselbe Wasser ergab bei 380 mm Druck nach der nämlichen Zeit 6,15 cc, bei 190 mm 5,65 cc Sauerstoff in Lösung.

Wasser, das aus Flußläufen, aus Mooren, überhaupt von Orten stammt, an denen es sich reichlich mit organischen Substanzen beladen kann, verbraucht rasch

seinen Sauerstoff zur Oxydierung der organischen Substanz. Deßhalb findet man diese Wasser stets außerordentlich arm an dem genannten Gase. So beschaffene Wasser sind aber auch bekannt als sehr wenig aktiv gegen das Eisenwerk der Wasserleitungseinrichtungen; das ist eben die Folge seiner Armut an Sauerstoff, von dem man nur eine geringe Menge, 1—2 cc im Liter, vorfindet. Sobald ein derartiges Wasser aber eine Vorrichtung passiert, in der es einer innigen Berührung mit der Luft ausgesetzt wird, also vielleicht einen Tropfenfall, dann reichert es sich sogleich, je nach Druck und Temperatur, bis zu den in der vorstehenden Tabelle angegebenen Grenzzahlen mit Luft an.

Hält ein Wasser Eisen in Lösung, dann findet sich letzteres immer in der Konstitution des zweifach kohlensauren Eisenoxyduls, des Eisenbicarbonates, wie weiter vorn schon erläutert worden ist. Läßt man ein solches Wasser unter Bildung von möglichst viel Oberfläche über ein geeignetes indifferentes Füllmaterial herniederrieseln oder in Tropfen regnen, dann wirkt also der reichlich und schnell aus der Luft aufgenommene Sauerstoff energisch im Sinne der Oxydierung ein; jeder Regner oder Riesler ist sonach ein vortreffliches Mittel, gelöstes Eisen in den unlöslichen Zustand überzuführen, sodaß es in der Folge durch Filter entfernt werden kann. Man hat in jedem Regner oder Riesler, dem man in angemessenem Abstände ein Filter folgen läßt, eine Enteisungsanlage vor sich.

Es ist klar, daß eine Enteisungsanlage nur dann richtig und wirksam arbeiten kann, wenn man dem durch sie vom Eisen zu befreienden Wasser den zur

Unlöslichmachung des ersteren nötigen Sauerstoff in sehr reichlicher Menge zuführt. Der nicht für die Eisenoxydation verwendete Teil des letzteren ist dann eine unangenehme Zugabe und macht sich im Rohrnetze durch örtliche, nicht fluktative Rostbildungen störend bemerklich. Wo ein derartiges Wasser aber, ehe es in die Behälter und das Rohrnetz eintritt, eine Pumpmaschine passiert, wird ihm infolge des im Saugorganismus herrschenden Minderdruckes der unbecueme Gast zum Teile wieder entzogen und kann durch geeignete Vorrichtungen (Exhaustoren) am Saugwindkessel entfernt werden. Wo das der Fall ist, sind die durch ihn zu befürchtenden Übelstände also von geringerer Bedeutung.

Alles Wasser, das gerieselte oder geregnet wird, bekommt dadurch einen Sauerstoffgehalt bis zu 7 und 8 Kubikcentimetern; dieser verhält sich zwar neutral gegenüber allen Metalloxyden, nicht aber gegenüber den Metallen selbst, die er zu Oxyden verwandelt; also wirkt er zwar nicht auf die Mörtel ein (Calciumoxyd), wohl aber auf die metallenen Rohrmaterialien, namentlich auf das Eisen. — Welche Luftmengen den natürlichen Wässern oft anhaften, erblickt man bei im übrigen günstig beschaffenen Saugeinrichtungen an den Saugwindkesseln der Pumpmaschinen. Im kleinen kann man den Vorgang leicht sichtbar machen, wenn man eine geräumige Flasche mit Wasser füllt, sie mit luftdicht eingepaßtem durchbohrtem Korke versieht und den mittelst eines Glasrohres am Korke befestigten (dickwandigen) Saugschlauch mit einer der kleinen gläsernen Wasserstrahl-Saugpumpen verbindet, die man an jedem

Wasserleitungshahn in Tätigkeit setzen kann<sup>1)</sup>. Beim Ingangsetzen des Pümpchens steigt aus dem beobachteten Wasser in der Flasche augenblicklich eine Wolke kleinster Luftbläschen auf, die das Wasser anfänglich trüben, sich aber bald bei ihrem weiteren Aufstiege zu größeren Bläschen vereinigen und schnell entweichen. Dies Experiment kann man mehrere Male hintereinander ausführen; man wird dabei bemerken, daß das Auftreten der Trübung beim ersten Versuche ein stärkeres ist als bei den folgenden. Die Erklärung hierfür liegt darin, daß sich bei dem plötzlich verminderten Drucke neben dem gelösten Sauerstoff und Stickstoff auch eine kleine Menge des Wassers selbst in Dampfform verwandelt und der entweichenden Luft beimengt; die später folgenden Versuche bringen dann nur das dampfförmig gewordene Wasser vors Auge. Mißt man, etwa nach der Winklerschen titrimetrischen Methode, vor und nach den Versuchen den Sauerstoffgehalt, dann findet man ihn auf einen Bruchteil des ursprünglichen heruntergegangen, auf zwei Drittel bis auf die Hälfte.

In der Wasserpraxis hat man eine reiche Zahl von Wasserfonds vor sich, die zwar viel freie Kohlensäure, aber kein Eisen in störender Menge enthalten; von Wässern dieser Eigenart wurde vorher eins der Provenienz nach gezeichnet. In einem solchen Falle läßt sich die freie Kohlensäure also immer durch Regner oder Riesler entfernen; bei derartiger Prozedur nimmt

---

<sup>1)</sup> Diese Pümpchen sind in jeder Apparatenhandlung zum Preise von Mk. 1.50 bis Mk. 2.— erhältlich; sie saugen bei 3—4 at Leitungsdruck bis zu 700 mm Quecksilbersäule und darüber an, erzeugen also sehr hohe Luftleere.

selbstverständlich das Wasser reiche Mengen von Sauerstoff auf. Da dieser keine leicht spaltbare Verbindung vorfindet, wie das Eisenbicarbonat eine ist (zur Umwandlung von organischen Substanzen gehört eine viel längere Einwirkung, namentlich auch der Zutritt des Lichtes und die Mitarbeit gewisser Bakterien), bleibt er in ungeschmälertem Bestande dem Wasser einverleibt, bis sich ihm die Gelegenheit zur leichten Association bietet, und das ist eben der Fall beim Durchstreichen des Rohrnetzes, an dessen aus Eisen bestehendem Materiale.

---

## VIII

### Vakuumrieslung.

Zwei Feinde sind es nach wie vor, die bei ihrer Gegenwart die Wässer, mögen sie sonst auch geartet sein wie sie wollen, zu Zerstörern der Fassung- und Leitungsanlagen machen: freie Kohlensäure und freier Sauerstoff. Beide sind außerhalb ihres Lösungsverhältnisses freie Gase. Der Kohlensäure kann man, wie gesehen wurde, auf chemischem Wege Herr werden, indem man sie in eine chemische Verbindung einführt, in der sie sich dann neutral verhält. Beider aber kann man sich, wie ebenfalls gezeigt wurde, auf mechanische Weise entledigen, der Kohlensäure, indem man das Wasser fein verteilt und es über Riesler oder Regner fallen läßt; des Sauerstoffes, indem man ihn durch Verminderung des Luftdruckes zum Austritte bringt.

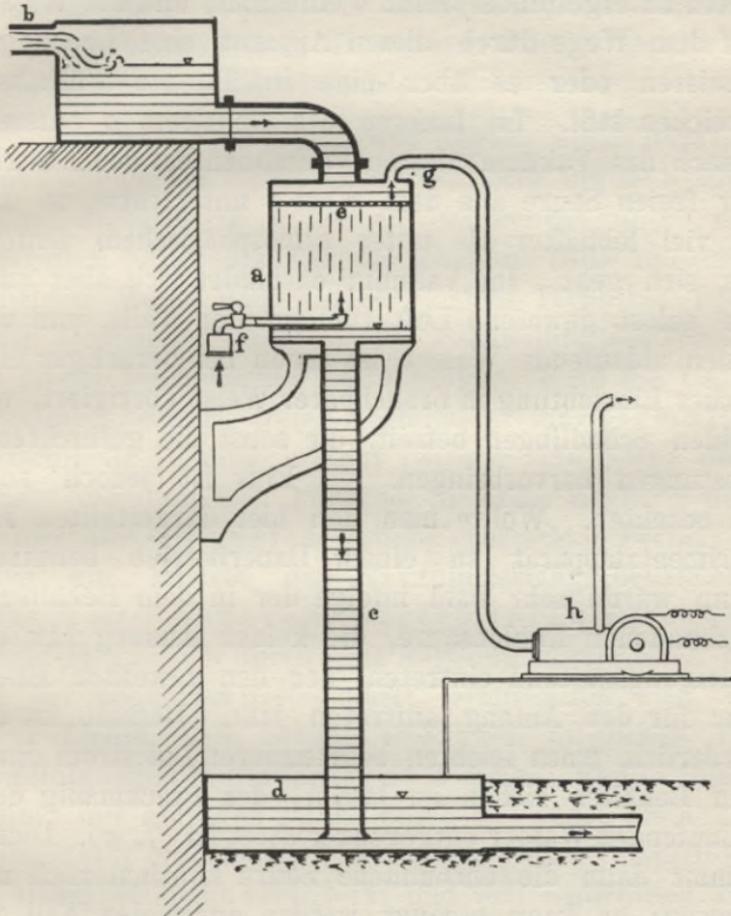
Für das Verständnis der verschiedenen, in der Praxis und im großen möglichen chemischen Behandlungarten ist im Texte weiter vorn bereits das nötige gesagt; sie leiden samt und sonders an einem schwer wiegenden Übelstande, das ist teurer Betrieb, leichtes Vorkommen von Störungen, Notwendigkeit der Filterung des behandelten Wassers, Ungeeignetsein für Kesselspeisung.

Die Methode der Ausrieslung oder Ausregnung der freien Säure ist sicherer im Erfolge, Störungen sind so gut wie ausgeschlossen, der Betrieb ist, wenn die ursprünglichen, an sich mäßigen Anlagekosten außer Acht gelassen werden, ein ganz billiger, da keine eigentliche Wartung nötig wird und Rohmaterialien nicht zu beschaffen sind. Der einzige grobe Übelstand, der dieser Methode anhaftet — und nach den vorstehenden Erläuterungen von höchstem Belang ist — bleibt die Aufnahme freien Sauerstoffes aus der Luft während des Austretens der Säure.

Sobald man nun den wahren Zusammenhang der schädlichen Ursachen und ihrer schädlichen Wirkungen klar erkannt hat, führt eine höchst einfache Überlegung dazu, die rationellen Methoden zur Bewältigung beider Schädlinge, die sich glücklicherweise gegenseitig unterstützen, zu vereinigen, indem man nämlich gleichzeitig erstens die Kohlensäure ausrieselt (oder ausregnet), zweitens aber diese Prozedur in einem allseitig geschlossenen und unter Minderdruck gestellten (evakuierten) Raume vornimmt.

Wie das Wasser bei gewöhnlichem Luftdruck einer gewissen Fallhöhe bedarf, um seinen Kohlensäuregehalt gradatim zu vermindern (vgl. das Diagramm auf S. 51), so verringert sich, zum Vorteile der Praxis, eben diese zum Erfolge nötige Fallhöhe, sobald der Luftdruck in der nächsten Umgebung des fein zerteilten Wassers erniedrigt wird. So gut aber bei erniedrigtem Druck, wie aus den auf S. 54 ff geschilderten Experimenten klar hervorgeht, der gelöste Sauerstoff das Wasser verläßt, ebenso wird auch dieser Effekt nun verstärkt, wenn unter niederem Drucke eine Zerteilung des Wassers in kleine und

kleinste Partikel (wie bei der Regnung) oder die Schaffung einer sehr großen Oberfläche (wie bei der Rieslung) Hand in Hand mit der Druckerniedrigung einhergeht.



Figur 4. Schema.

Im Experiment stellt man sich in einfachster Form eine derartige kombinierte „Vakuumrieslung“ dar, indem man (Fig. 4) einen allseitig geschlossenen Be-

hälter *a* von oben mit einer Wasserquelle *b* in Verbindung bringt, unten ein Fallrohr *c* von einigen Metern Höhe ansetzt, das mit seiner unteren Mündung in ein untergestelltes Gefäß *d* eintaucht, und das Wasser auf dem Wege durch diesen Apparat eine Lochung *e* passieren oder es über eine indifferente Füllmasse streichen läßt. Im Inneren des Behälters *a* entsteht sonach das Vakuum, dessen Vorhandensein den Austritt der freien Säure aus dem Wasser unterstützt, so daß er viel lebhafter als unter atmosphärischem Drucke vor sich geht. Im Vakuum entbindet sich aber auch die gelöst gewesene Luft zum größten Teile, und das unten ablaufende Wasser ist schon bei derartiger einfacher Einrichtung in brauchbarer Weise korrigiert, von beiden Schädlingen befreit, die sonst die gefürchteten Rostungen hervorbringen. — Eins ist jedoch noch zu beachten. Wollte man den hier dargestellten Experimentalapparat zu einem Dauerbetrieb benutzen, dann würde sehr bald infolge der in dem Behälter *a* entbundenen Kohlensäure, die keinen Ausweg hat, ein Sättigungszustand eintreten, der den gewollten Effekt nur für den Anfang auftreten läßt. Deshalb ist erforderlich, einen leichten begrenzbaren Luftstrom durch den Behälter ziehen zu lassen, der zweckmäßig dem zulaufenden Wasser entgegengerichtet ist (*f*, *g*). Dieser nimmt dann die entbundene Säure kontinuierlich mit hinweg; er kann erzeugt werden durch den Fall des zu behandelnden Wasser selbst, das einen kleinen Luftsauger antreibt, oder auch, falls eine treibende Kraft zur Verfügung steht, durch einen Exhaustor von geringer Abmessung (im Falle der Praxis wird dieser von der

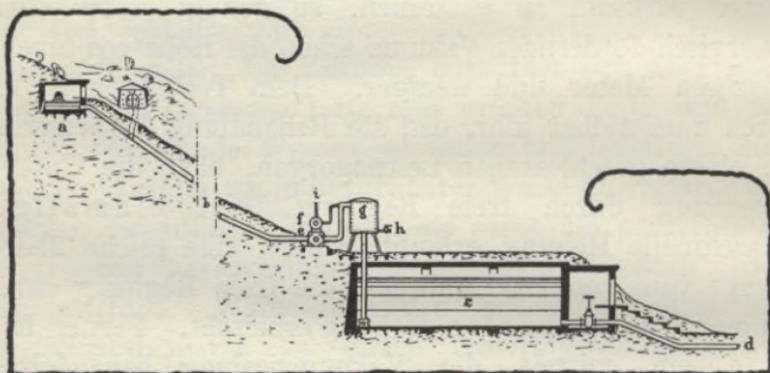
Pumpmaschine in Bewegung gesetzt). Wo einige Meter natürlicher Fallhöhe zu Gebote stehen, ist es also nicht nötig, eine eigene motorische Kraft zu installieren; im anderen Falle genügt ein unbeträchtlicher Bruchteil der schon vorhandenen Maschinenkräfte zur Abgabe der erforderlichen Arbeitleistung<sup>1)</sup>.

Hat man beim Rieseln und Regnen durch freie Luft eine Fallhöhe von mehreren Metern nötig, um die Kohlensäure wirksam zu entfernen, so genügt unter dem energisch fördernden Vakuum schon die Höhe von einem einzigen Meter und weniger. Dem Techniker ist es auch unmittelbar klar, daß die Behandlung des Wassers in einem geschlossenen Leitungsgorgan, ohne die Unterbrechung durch freie Regnung, eine einmalige maschinelle Hebung erlaubt (wofern eine solche überhaupt vonnöten ist), während die freie Regnung dann immer eine doppelte Hebung erheischt. Ferner hat man ein mittels der Vakuumrieslung behandeltes Wasser einer höheren, wertvolleren Kategorie zuzuteilen als ein durch freie Regnung korrigiertes, weil es der bequemen Gelegenheit ferngehalten wird, mit dem Lichte, dem Staube und allen möglichen Verunreinigungen in Berührung zu kommen; weil es infolge seines nur geringen Falles durch den gegen die Außentemperatur geschützten Vakuumkessel seinen natürlichen Wärmegrad nicht verändert; und weil namentlich auch der Zutritt von Keimen aus der Luft während der völlig

---

<sup>1)</sup> Das ganze Verfahren der Vakuumrieslung ist durch Patente geschützt. Alle Auskünfte über dasselbe werden durch die Firma A. Kolbe in Frankfurt a. M. erlangt.

einwandfreien Behandlungsmethode ganz verhindert ist, denn die Lufteintrittsöffnung (*f* der Fig. 4) wird bei der Ausführung tätiger Anlagen durch ein Keimfilter (Watte etc.) verschlossen. Für ganz besondere Zwecke werden an dieser Stelle auch andere Gase, z. B. Ammoniak, eingeführt. Dass die Vakuumrieslung auch bei der Beseitigung von Schwefelwasserstoff die besten Dienste leistet, ist leicht einzusehen.



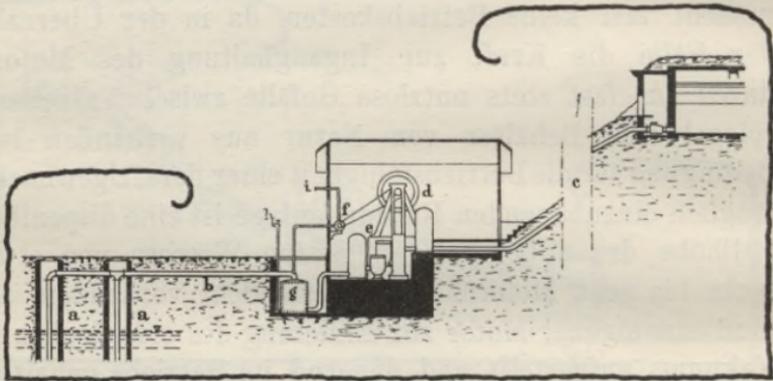
Figur 5.

Figur 5 zeigt die Einrichtung einer Vakuumrieslung, wie sie sich für eine gewöhnliche Gravitationswasserversorgung eignet, bei der also das Wasser durch seinen natürlichen freien Fall in den Behälter und von dort in das Verteilungrohrnetz gelangt. Durch *a* ist die saure Quelle angedeutet, durch *b* die zu dem Hochbehälter *c* führende Zuleitung, durch *d* der das Wasser abführende Rohrstrang. Vor dem Behälter ist in die Zuleitung ein Rotationmotor *e* eingebaut, der durch das zuströmende Wasser in Bewegung gesetzt wird und mittels beliebiger Übersetzung ein Gebläse *f* antreibt,

das in dem Vakuumriesler  $g$  den erforderlichen Minderdruck erzeugt und zugleich die bei  $h$  einströmende Regenerationluft absaugt, die bei  $i$  mit entbundener Kohlensäure beladen und um gleichfalls entbundene Luft vermehrt ins freie entweicht. Eine derartige Anlage ist auch bei bestehenden Wasserwerken dieser und ähnlicher Gattung mit Leichtigkeit nachträglich einzubauen; sie bedarf, wie man ersehen kann, nur der geringsten Wartung und Aufmerksamkeit und verursacht fast keine Betriebskosten, da in der Überzahl der Fälle die Kraft zur Inganghaltung des Motors durch das fast stets nutzlose Gefälle zwischen Quellspegel und Behälter von Natur aus vorhanden ist. Bedingung für die Betriebsfähigkeit einer derartigen nachträglich einzubauenden Rieslunganlage ist eine disponible Fallhöhe des ankommenden sauren Wassers von etwa sechs bis acht Metern. Wo diese nicht vorhanden ist, muß ein eigener Motor zur Erzielung des erforderlichen Vakuums aufgestellt und dauernd im Betriebe gehalten werden; seine Arbeitleistung besteht hinwieder nur in der Absaugung der Regenerationluft, ist also eine äußerst geringe zu nennen, so daß kleine Spiritus- oder Petroleummotoren fast ausschliesslich für derartige Fälle in Betracht kommen.

Figur 6 stellt die Anlage einer Vakuumrieslung dar, die in eine Wasserförderungsanlage mit Maschinenbetrieb eingebaut ist. Bei  $aa$  befinden sich die Brunnen,  $b$  ist das Saugrohr,  $c$  die zu dem Hochbehälter führende Leitung,  $d$  die Maschine,  $e$  die Pumpen. Von letzteren wird, je nach der Örtlichkeit und der Größe in geeigneter Art, das Gebläse (der Exhaustor)  $f$

angetrieben, der aus dem Vakuumriesler *g* die bei *h* einströmende und bei *i* entweichende Luft absaugt; der angewendete Exhaustor muß in seiner Leistungsfähigkeit derartig bemessen sein, daß er dem durch die Pumpen im Saugrohr *b* erzeugten Vakuum gegenüber noch einen geringen Überschuß an Kraft zu entwickeln vermag. Auch diese Konstruktionsanordnung kann bei den typischen, in der Überzahl vorkommenden Fällen der



Figur 6.

maschinellen Wasserhebung ohne Schwierigkeiten, auch nachträglich, eingefügt werden; Bedingung zur Betriebsfähigkeit in einmaliger Wasserhebung ist eine disponible Saughöhenvermehrung von etwa 80 cm bis 1 m.

Aus den hier beigegebenen Skizzen ist ersichtlich, daß die Armaturteile der Zuleitung saurer Quellen, der Brunnen und Saugröhren bis an die Vakuumriesler, diese selbst und bei Gravitationleitungen die Rotationmotoren dem zerstörenden Einflusse aggressiven Wassers auch nach dem Einbau einer Korrekturanlage, möge

diese auch beschaffen sein wie sie wolle, ausgesetzt bleiben. Das ist ein Übelstand, den man durch zweckmäßige Anlagen so klein zu gestalten suchen muß wie nur möglich, und namentlich sind alle metallenen und Kalk enthaltenden Konstruktionsteile durch einen der säurefesten Überzüge zu schützen, die dem Asphaltlack und verwandten Materialien weit überlegen und von denen einige wirksame im Handel sind. Der Angriff geschieht nicht nur, wie hier nochmals besonders hervorgehoben sei, in der beschriebenen energischen Weise auf Kalke, Eisen und Blei, sondern heftig genug auch auf das Messing und das Kupfer der häufig zu findenden Bohrbrunnen, weshalb auch für deren dauernde Betriebsfähigkeit durch sachgemäße Konstruktion und Präservierung, dem einzelnen Fall angemessen, gesorgt werden muß.

Wasser, das in natürlichem Zustande im Liter 40—60 Milligramm (20—30 cbcm) freie gelöste Kohlensäure, 8—12 Milligramm (6—8 cbcm) gelösten Sauerstoff enthält, wird nach dem Passieren einer zweckentsprechend konstruierten Vakuumrieslung unter etwa 40 cm Quecksilbersäule nur noch jenen Rest von beiden enthalten, der als unschädlich angesehen werden kann, nämlich etwa 2—3 cbcm freie Säure und 2 bis 3 cbcm freien Sauerstoff. Auch diese geringen Mengen kann man mit Leichtigkeit noch vermindern; es erscheint aber unnötig, in der Praxis diese Grenzen zu überschreiten.

Auch jene Wässer, die man wegen ihres hohen natürlichen Eisengehaltes erst von diesem zu befreien genötigt ist, ehe man sie zur Versorgung heranzieht,

entbindet man mit dem Hindurchschicken durch einen Vakuumriesler vorteilhaft von ihrem bei jener Prozedur erworbenen oder überhaupt von früher her zurückbehaltenen hohen Luftgehalte; selbstverständlich hat der Riesler dann nur noch als Entlüfter, nicht mehr zugleich auch als Entsäurer zu wirken; die Zuführung von Regenerationluft fällt in diesem Falle fort.

## IX.

### Einiges über Probeentnahmen und Einteilung der analytischen Arbeiten.

Es steht außer Frage, daß die technische Welt, die mit Wasserversorgung befaßt ist, sich bis auf den heutigen Tag zum überwiegenden Teile in Bezug auf die Beurteilung der Qualitäten und Besonderheiten der Gebrauchswässer noch nicht in vollem Maße die Errungenschaften zu eigen gemacht hat, die rein wissenschaftlich, nämlich chemisch, physikalisch und bakteriologisch, erreicht worden sind. In der Praxis wird daher immer noch von dem Wassertechniker in der Mehrzahl der Fälle die Hülfe eines beliebigen Chemikers oder Pharmazeuten angerufen, dessen entliehener Beistand dann aber in der Regel garnicht das ist, was man erwartete. Das liegt daran, daß die Wassertechnik mit Erscheinungen zu rechnen hat, die sich eben einzig in der Praxis auf ihre Bedeutsamkeit abschätzen lassen, rein wissenschaftlich dagegen als Nebendinge erscheinen können.

So ist auch die Bezeichnung eines gewöhnlichen Leitungswassers als sauer im technischen Sinne heute noch neu und ungeläufig. In der Tat haben erst die Arbeiten der

letzten Jahre den Begriff der „sauren“ Gebrauchswässer wissenschaftlich aufgeklärt und in seinen Grenzen festgelegt. Damit tritt auch die Frage der Wasseruntersuchung gegen früher in veränderter Gestalt an die chemische Wissenschaft heran; die Gruppierung einer Anzahl der analytischen Ergebnisse ist in anderer Art als früher zu fordern und das Gewicht der Einzelergebnisse erheblich zu verschieben.

Der absolute chemische Charakter von Wasserproben, die von dem Augenblick der Entnahme bis zum Zeitpunkt der Untersuchung stunden-, ja tagelang gestanden hatten oder vor der Analysierung gar eine Reise durchmachen mußten und dann als Grundlage für ein maßgebendes Urteil dienen sollen, ist zudem in der Regel in der wichtigsten Hinsicht derart verändert, daß auch die sorgsamste Bearbeitung keinen Schluß mehr darüber zuläßt, wie sich das Wasser denn in Wirklichkeit in der Leitung und den Behältern verhalten werde. Derlei Untersuchungen sind also immer Stückwerk. Der Gehalt der Wässer an gelösten freien Gasen, der eins der wesentlichsten Merkmale für ihr Verhalten in dem Bereiche der Versorgungsanlagen abgibt, ist bei derartiger mangelhafter Probenahme durchaus nicht mehr zu beurteilen, und gerade auf ihre Bestimmung hätte immer der Chemiker den größten Wert zu legen. Angaben, die sich beispielweise auf den Gesamtkohlensäuregehalt beziehen (gebundene, halbgebundene und etwa noch erkennbare freie Säure zusammengefasst), haben in der subtilsten Analyse doch nur höchst geringen Wert. Über die Teilung der Analysen in die Arbeiten,

die absolut an der Entnahmestelle selbst ohne jeden Verzug ausgeführt werden müssen, und in diejenigen, die später im Laboratorium nachgeholt werden können, folgen einige für solche Wassertechniker und Chemiker berechnete Angaben, denen die einschlägigen Verhältnisse noch etwas ungeläufig sind.

Die Qualität eines Wassers läßt sich nur dann in bezug auf ihre Güte für Versorgungszwecke richtig beurteilen, wenn aus dem Boden, aus dem Fond selbst, und nicht aus irgend einem in irgendwelcher Form bestehenden Ablaufe die Probe unter den nötigen Vorsichtsmaßregeln entnommen, in ganz frischem Zustande, ohne jedes Schütteln, Stehenlassen oder Transportieren an Ort und Stelle die Untersuchungen bewirkt werden, durch die der Gehalt des Wassers an freier Kohlensäure, gelöster Luft, Ammoniak, Schwefelwasserstoff, salpetriger und Salpetersäure sowie die Temperatur festgestellt und sogleich auch die bakterioskopische Untersuchung vorbereitet wird.

Das gewöhnliche, leider noch in den meisten Fällen übliche Entnehmenlassen der Proben durch irgend einen Bediensteten, das manchmal anempfohlene Ansäuern mit Salzsäure und die Weitergabe des so vorbereiteten Untersuchungsobjektes an das Laboratorium genügt unter keinen Umständen. Am Platze selbst sind ohne alles Verweilen die oben einzeln bezeichneten Feststellungen zu erledigen; im Laboratorium können alsdann die notwendigen Ergänzungen der Analyse, namentlich die Erhebung des Gehaltes an Kalk und Magnesia, an Chlor, an Schwefelsäure, an Eisen, an Kieselsäure und Tonerde (in der gefilterten Probe!), der Menge der

organischen Substanzen, der Alkalien und was nach dem besonderen Falle noch als wesentlich erscheint (Jauchegehalt, Färbung, Albuminoidammoniak, schwefeliche Säure, Arsen, Phosphorsäure) geschehen. Neben der Bestimmung des Kalkes und der Magnesia, von deren Menge die Härte des Wassers abhängig ist, muß durchaus die bleibende Härte und die vorübergehende Härte getrennt angegeben werden. Die mittels der heutigen sehr vervollkommeneten Methoden mögliche höchst exakte Gewichtsbestimmung einer ganzen Reihe irrelevanter und schwankender Bestandteile der Wässer vervielfachen die Mühen und Kosten der chemischen Untersuchung, ohne für die Wasserpraxis einen rechten Wert zu besitzen; in der Regel sind also einfache, weniger zeitraubende titrimetrische Methoden allein zu wählen, wo das nur angängig erscheint. Die feinste wissenschaftlich durchgeführte Analyse eines Wassers, das eine Zeitlang gestanden hat, bei dem die Kohlensäuremenge und der Kalk nur nach dem Gesamtgehalt angegeben werden, die Angabe der vorübergehenden Härte und sonstiges wesentliche aber fehlt, hat kaum einen Wert, und wenn sie auch nach Tausendteilen vom Milligramm ausgedrückt ist. Bei der Ausführung wassertechnischer Analysen liegt die Hauptsache in der richtigen Probenahme und in der rechtzeitigen, das heißt frühzeitigen Feststellung der im Wasser vorauszusetzenden Gase, der Salpetersäure, der lebenden Keime und in bedingter Weise auch des Eisens; im übrigen heißt es dabei nicht Haare spalten, sondern immer den springenden Punkten nachforschen, Hauptmerkmale ausschälen!

---

## X.

An Ort und Stelle vorzunehmende qualitative Untersuchungen. — Quantitative Schätzungen.

Obwol, wie schon ganz zu Anfang betont worden ist, bei der gründlichen Untersuchung der Wässer die Hülfe eines passenden chemischen Handbuches nicht umgangen werden kann, sollen dennoch, dem Zwecke dieser Veröffentlichung zu entsprechen, diejenigen Andeutungen hier folgen, die geeignet sind, Klarheit über den Umfang der am Ursprungsorte des Wassers selbst notwendigerweise vorzunehmenden Proben und Vorprüfungen zu verschaffen. Im übrigen sei nochmals Tiemann-Gärtners Handbuch der Wasseruntersuchung aufs wärmste empfohlen, in dem man über das in chemisch-wissenschaftlicher Hinsicht wissenswerte den gehörigen Aufschluß findet.

Die erste Beurteilung eines Wassers geschieht in Hinsicht auf den ihm anhaftenden Geruch und Geschmack, auf seine Klarheit und Färbung und auf seine Reaktion. Sodann ist eine qualitative Prüfung auf das etwaige Vorhandensein von Ammoniak und Schwefelwasserstoff, ferner eine gleiche auf den etwaigen Gehalt an Salpetersäure und eine auf den an tierischen Auswurfstoffen anzustellen.

Nachdem dann eine Messung der freien Kohlensäure und des gelösten Sauerstoffes ausgeführt ist (vgl. S. 81 ff.), gehe man zu dem Ansatz einiger Kulturplatten für die bakterioskopische Beurteilung über. Dies sind die Arbeiten, die man unumgänglich am Ursprungsorte des Wassers selbst vornehmen muss.

In der Folge kann man, am Ort der Probenahme oder auch später zu gelegener Stunde, eine Reihe wenig Zeit in Anspruch nehmender quantitativer Schätzungen anstellen auf den Gehalt des Wassers an Kalk, Chlor, Eisen, salpetrige und Schwefelsäure, die ein schnell zu gewinnendes und für den Wasserversorgungstechniker unter Umständen gerade deshalb höchst wertvolles Bild der ganzen Qualität des im Vordergrund des Interesses stehenden Wassers abgeben. Diese Schätzungen führt man unter Vergleichung der Reaktionen des zu untersuchenden Wassers mit denen eines Probewassers aus, das man sich in einfacher Weise herstellt durch Zusammenfügen von 140 cc stärkstem Kalkwasser (s. S. 21) mit 860 cc destilliertem Wasser und Auflösen von 0,7 g Kochsalz, 0,4 g trockenem Glaubersalz, 0,2 g Eisenvitriol und 0,2 g Chilisalpeter darin. Beim Gebrauche verdünnt man 100 cc dieser Flüssigkeit mit destilliertem Wasser bis zum Liter; in der Verdünnung führt dies dann von Kalk, Chlor, Schwefelsäure, Eisen und Salpetersäure solche Mengen, wie man sie als Grenzwerte für ein Wasser ansieht, das noch für den Verbrauch im menschlichen Haushalte und zu Genußzwecken unmittelbar tauglich sein soll; das Liter der verdünnten Lösung enthält 200 mg Kalk, 26,3 mg Chlor, 96 mg Schwefelsäure, 4 mg Eisen

und 11,9 mg Salpetersäure. Sind also die bezüglichen Reaktionen in dem zu untersuchenden Wasser stärker als in der Probeflüssigkeit, dann ist die Aufmerksamkeit auf das Vorkommen derselben zu schärfen; fehlen die Reaktionen oder sind sie verhältnismäßig geringfügig, dann ist man von vornherein in der Lage, das Hauptaugenmerk auf die übrigbleibenden offenen Fragen zu richten.

Die dann noch erforderlichen genaueren quantitativen Feststellungen des Gehaltes an Kalk und Magnesia, wobei getrennt zu untersuchen ist auf Sulfate, Carbonate und Bicarbonate (bleibende und vorübergehende Härte), an Eisen, Chlor, organischen Substanzen, salpetriger, Salpetersäure und Schwefelsäure sind Dinge, die sich im Laboratorium zu passender Zeit erledigen lassen. —

Geruch. Das Wasser erwärme man etwa auf  $50^{\circ}$  C. Man beobachte, ob durch den Geruch Leuchtgas zu erkennen ist oder Schwefelwasserstoff. Nach Zusatz von etwas Kupfersulfatlösung (1:10 Wasser) ist die Aufmerksamkeit auf das etwaige Auftreten eines fauligen Geruches zu richten (Moor, in Zersetzung befindliche organische Substanz).

Geschmack. Erwärmung auf ca.  $15^{\circ}$  C. Geschmack nach Moder, nach Tinte (Eisen).

Klarheit und Färbung. Einfüllen in einen möglichst 40—50 cm, mindestens 20 cm hohen Standzylinder von ganz farblosem Glase und Vergleich gegen anderes gutes oder destilliertes Wasser. Nach langsamem und gleichmäßigem Abpumpen dürfen keine Trübungen mehr zu erkennen sein (Lehm, Schwefel,

Algen, Kalk). Gelbliche, grünliche oder bräunliche Farbe rührt von gelösten Huminsubstanzen her (Moor, große Flüsse. Diese Färbungen lassen sich meist nur durch chemische Behandlung, nicht durch einfaches mechanisches Filtern aus dem Wasser entfernen).

Reaktion. Die Wässer sind in der Natur in weit geringerer Menge neutral, als allgemein angenommen wird; es kommen vielmehr eine große Anzahl sowol alkalischer wie auch saurer Wässer vor. Die geringste saure Reaktion, durch empfindliches Lackmuspapier meist kaum zu bemerken, läßt ein aggressives Wasser erwarten, das sich feindselig gegen alle Konstruktionsteile der Wasserkünste betragen wird. — Da derartige Wässer in der Regel auch sehr weich sind, beschuldigt man mit Unrecht weiche Wässer im allgemeinen der Korrosionlust, im Gegenteile giebt es aber höchst weiche Wässer, namentlich solche, die aus basischen Gesteinen entspringen, die nicht im mindesten aggressiv sind (vgl. S. 29).

Zur Prüfung, ob das Wasser sauer, neutral oder alkalisch reagiert, benutze man die Rosolsäure in einer Verdünnung von 1 Teil in 200 Teilen Alkohol und unter Neutralisierung mittelst Barytwasser knapp bis zur Rotfärbung der gelben Lösung. Setzt man 6—7 Tropfen dieses Indicators zu 100 cc des zu untersuchenden Wassers und das ganze färbt sich gelb (die Farbe besitzt einen Stich ins zinnoberrote), dann ist ein saures Wasser zur Hand. Behält das tingierte Wasser aber den roten Farbenton, dann ist das Wasser nicht sauer und damit auch nicht aggressiv. Setzt man einer sich wie zuletzt verhaltenden Probe nacheinander

mehrere Tropfen verdünnter Salzsäure (1 : 20) zu und schlägt der rote Farbenton des Wassers nach dem Zusatze des ersten Tropfens der Säure beim Umschwenken ins gelbe um, dann hat man ein neutral reagierendes Wasser vor sich; vermag man aber mehrere Tropfen davon hinzuzufügen, ohne daß der rote Farbenton beim leichten Umschwenken verschwände, dann hat man es mit einem alkalischen Wasser zu tun, dessen Alkalinität oft durch Calciumbicarbonat, oft aber auch durch Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat hervorgebracht wird.

Diese Probe der Acidität der Wässer ist für alle Wasservorarbeiten unumgänglich und gewährt bei der Leichtigkeit der Ausführung sofort einen klaren Einblick in die Konstitution der vorliegenden Wasserqualität und auf des letzteren zu erwartendes Verhalten gegen alle vorkommenden Konstruktionsteile.

Ammoniak. In das Reagensglas, das mit dem zu untersuchenden Wasser gefüllt ist, tröpfelt man 5—6 Tropfen Natriumhydrat (1 : 2 Wasser) und darauf 5—6 Tropfen Natriumcarbonat (3 : 5 Wasser). Nachdem sich etwaiger Niederschlag zu Boden gesetzt hat, fügt man 8—10 Tropfen Quecksilberkaliumiodid (Neßlersches Reagens) hinzu. Gelbe bis rote Trübung zeigt Ammoniak an, ziegelrote Fällung eine übergroße Menge desselben. Wasser soll annähernd frei von Ammoniak sein.

Schwefelwasserstoff. Wasser, wie eben behandelt, wird mit 20 Tropfen alkalischer Bleilösung (1 Bleiacetat : 1 Natriumhydrat : 10 Wasser) beschickt. Bräunung oder gar schwarze Fällung erweist die Gegenwart von Schwefelwasserstoff (Bildung von Schwefelblei).

Salpetersäure. In ein Porzellanschälchen lege man einige kleine Krystalle von Diphenylamin, schütte etwa 2 cc des Wassers darüber und führe zweimal in etwa 10 Sekunden Zwischenzeit je  $\frac{1}{2}$  cc konzentrierter Schwefelsäure in das Wasser ein. Blaufärbung in der Benachbarung der Diphenylaminkrystalle zeigt Salpetersäure an.

Tierischer Auswurf. 100 cc des Wassers werden in einem farblosen Glase mit 1 cc Natronlauge und einigen Tropfen einer frisch bereiteten Lösung von Paradiazobenzolsulfosäure vermischt. Tritt innerhalb 5 Minuten Gelbfärbung ein, dann ist die Gegenwart von Harn, Fäkalien oder sonstigen Verwesungstoffen nachgewiesen.

Das Ansetzen der Bakterienkulturplatten erfordert einige Schulung, die man sich durch das Studium von Tiemann-Gärtners Anleitung zu dieser Art von Arbeiten verschaffen kann<sup>1)</sup>.

Reines unverdächtigtes Wasser, das nicht aus Flüssen oder Bachläufen stammt, sondern unterirdisch gewonnen wird, sollte frei von Bakterien sein. Wechselndes Vorkommen von 10 bis 50 Kolonien auf das Kubikzentimeter Wasser, besonders auch das Erscheinen des sogenannten „Wurzelbazillus“, eines Bakteriums, dessen Kolonien wie bräunliche feinverzweigte Würzelchen aussehen, legen den Verdacht oberirdischer Infektion, namentlich auch von Dungstoffen nahe. Schimmelpilze lassen eher auf unreinliche Fassungsanlage (unsaubere Pumpe, fauliger Pumpenstiefel) schließen. Viele ein-

---

<sup>1)</sup> Vgl. Handbuch S. 667 ff.

ander sehr ähnliche weiße und gelbliche, kreisrunde Kolonien deuten auf regelrechte gleichmäßige Zu-  
strömung von Flußwasser hin; viele gemischte und die  
Gelatine verflüssigende Kolonien legen den Verdacht  
auf gelegentliches Zusickern fauliger und stagnierender  
Wassermengen nahe. Genauere Kenntniss verschafft nur  
eingehendes Studium; einzig festzuhalten ist von vorn-  
herein, daß die Zahl der Kolonien nie über 20 bis  
30 hinausgehen dürfe, falls es sich nicht um Fluß-  
wasser handelt, das ausschließlich industriellen Zwecken  
zu dienen hat.

Wir gehen zu den quantitativen Schätz-  
ungen über, die im Vergleiche mit dem oben ange-  
gebenen Probewasser ausgeführt werden sollen. Dazu  
stellt man in zwei Reagensgläsern von dem zu unter-  
suchenden Wasser und von dem Probewasser neben-  
einander und behandelt beides gleichmäßig mit den  
erforderlichen Reagentien; aus der größeren und  
geringeren Intensität der Reaktion ist ein Schluß auf  
die relative Qualität erlaubt.

Kalk. Ansäuern mit einigen Tropfen Salzsäure.  
Hinzufügen von etwas Ammoniak bis zur alkalischen  
Reaktion (Lackmuspapier). Einbringen von 1 cc Am-  
moniumoxalatlösung (1:20 Wasser). Eintretende weiße  
Fällung rührt von Kalk her (Bildung von oxalsaurem  
Kalk).

Chlor. Ansäuern mit Salpetersäure. Hinzufügen  
von 10 Tropfen Silbernitrat (1:20 Wasser). Trübung  
oder weißer, im Lichte bald bläulich und dunkel werden-  
der Niederschlag zeigt Chlor an (Bildung von Chlorsilber).  
Chlor ist fast in jedem natürlichen Wasser vorhanden.

Schwefelsäure. Ansäuern mit Salzsäure. Hinzufügen von 1 cc Baryumchlorid (1:10 Wasser). Weiße Trübung oder Fällung zeigt Schwefelsäure an (Bildung von Baryumsulfat).

Eisen. Ansäuern mit Salzsäure. Hinzufügen von Natriumhydrat im Überschuß (Lackmuspapier). Nochmaliges Hinzufügen von Salzsäure im Überschuß (Lackmuspapier). Einbringen von 2 cc Ammoniumrhodanid (1:10 Wasser). Eintretende Rotfärbung zeigt Eisen an (Bildung von Eisenrhodanid).

Salpetrige Säure. Ansäuern mit drei Tropfen Schwefelsäure. Hinzufügen von Iodzinkstärkelösung. Blaufärbung zeigt salpetrige Säure an (freiwerdendes Iod bläut die Stärke). Bestes Wasser führt keine Spur von salpetriger oder Salpetersäure.

Alle Untersuchungen, die sich auf die genauere quantitative Feststellung im Wasser gelöster Substanzen erstrecken und im Laboratorium auszuführen sind, werden hier füglich übergangen; sie sind entweder von einem in diesen Dingen geschulten und geübten Techniker oder vom Chemiker vorzunehmen. Nur die Messung der freien Kohlensäure und des freien Sauerstoffes im Wasser bedürfen noch einer genaueren Darlegung; ferner sollen zum Schlusse die beiden immer wieder in den Vordergrund tretenden Fragen, die nach dem Eisengehalte eines Wassers und die nach seiner Härte, berührt werden, denn es wird vielen angenehm sein, die Beschreibung der zur Zeit einfachsten, doch noch genügend zuverlässigen Methoden hier zu finden, die man zur Gewinnung der gemeinten Resultate verwenden kann.

---

## XI.

### Messung der freien Kohlensäure.

Das Wasser, das zu der Messung dienen soll, muß mit der äußersten Sorgfalt, unter Ausschluß jedes Schüttelns und Plätscherns und ohne daß Luftblasen die Wasserprobe beim Einfüllen durchstreichen, erhoben werden. Namentlich alles Plätschern ist für die Untersuchung verderblich; bei deutlich sauren Wässern kann der kleine Fall von nur etlichen Zentimetern den Säuregehalt ganz erheblich heruntersetzen, so daß das Urteil über die jeweilige Acidität ein trübes und unsicheres wird. Wo immer es angängig ist, lasse man das Wasser unmittelbar in die zur Untersuchung dienende Probeflasche laufen, wodurch ein Umfüllen entbehrlich wird; muß man sich einer Pumpe bedienen, dann geschehe die Förderung in höchst gleichmäßiger und ruhiger Weise. Das zur Probe dienende Wasser darf unter keinen Umständen stagniert haben und muß deshalb, wenn man es etwa mit einem gemauerten Brunnen zu tun hat, in diesem durch eine größere Entnahme mehrmals erneuert sein.

Zur Messung der freien Säure benutze man ein Standfläschchen aus weißem Glase von etwa 250 cc

Inhalt, das bei 200 cc eine Ringmarke trägt; bis an die Marke fülle man das zu untersuchende Wasser höchst vorsichtig ein. Man tingiert es sogleich durch Eintröpfeln von 6—8 Tropfen einer Auflösung von 1 Teil Rosolsäure in 200 Teilen 80-prozentigen Alkohols, die man mit Barytwasser neutralisiert hat. Die Rosolsäure dient als scharfer Indikator für freie Kohlensäure, denn mit ihr zusammengebracht färbt sie sich orange-gelb, mit Basen dagegen schön violettrot. Nicht unter allen Umständen wird jedoch die freie Säure angezeigt. Mischt man einem Wasser, das sonst ganz neutral ist, etwa auch destilliertem, eine solche Menge von kohlen-sauren Erdalkalien oder Alkalien, z. B. Kreide, Soda, Pottasche, bei, daß es durch diese auch im gebundenen Zustande noch basisch reagierenden Substanzen alkalischen Charakter erhält, dann kann man nachher auch eine gewisse Menge freier Kohlensäure in das gleiche Wasser einbringen, ohne daß deren Gegenwart durch säure-zeigende Indikatoren verraten würde (hierzu vgl. S. 76). Es giebt zur Zeit noch kein einfaches Mittel, um jeden, auch den kleinsten Teil freier Kohlensäure in der-artigen, durch Alkalien oder Erdalkalien stark basisch veränderten Wässern anzuzeigen; einzig die Bestimmung des Gesamtkohlensäuregehaltes, die der gebundenen, der (im gleichen Werte wie die gebunden vorhandenen) halbgebundenen und die Feststellung der etwaigen Differenz, deren Vorhandensein auf die Gegenwart freier Säure zu schließen zwingt, ist das bis jetzt bekannte Hilfemittel, das aber nur in ganz geübten Händen und unter höchster Genauigkeit beim Arbeiten ein brauchbares Resultat zeitigt. Indessen eine günstige

Wechselwirkung gestattet es, diejenige freie Säure, die durch die Gegenwart von basisch erscheinenden Salzen derartig im Schach gehalten wird, daß sie sich durch die bekannten Indikatoren nicht erkennen läßt, für die Praxis ganz zu ignorieren; wie sie der Konstitution des aufs feinste empfindlichen Indikators nichts anhaben kann, so läßt sie auch die gröber konstituierten Metalle und Metalloxyde (Eisen und Kalk vornehmlich), die man vor ihr zu schützen suchen muß, in Frieden. Man hat es hier danach nur mit jener freien Säure zu tun, die durch den ihr gegenüber empfindlichsten Indikator, die Rosolsäure, vorgezeigt wird und die, weil sie allein sich als aktiv erweist, durch den Namen aktive freie Kohlensäure gekennzeichnet werden soll.

Nebenbei besonders bemerkt können es also immer nur Wasser mit sehr hoher vorübergehender Härte sein, denen freie Kohlensäure beigelegt sein kann, ohne Schaden zu stiften.

Ist die Wasserprobe bei Zusatz des aus neutralisierter Rosolsäure bestehenden Indikators sogleich violettrot geworden, dann erübrigt sich eine Bestimmung der freien Kohlensäure also ganz von selbst: ein derartiges Wasser kann von vornherein als ungefährlich, im besonderen bezüglich des Angriffes auf Mörtel, angesehen werden. Wird die Probe dagegen durch den Indikator gelb gefärbt, dann ist sicher eine freie Säure in ihm vorhanden, und da es sich meist um nichts anderes handeln kann, muß das freie Kohlensäure sein. Ihre Menge wird nach Reichardt durch Titration mit einem Alkali bestimmt; man nimmt dazu eine Auflösung

von Ätzkali oder Ätznatron in destilliertem Wasser oder auch Kalkwasser; die Alkalinität dieser Titerflüssigkeiten wird gegen normale  $\frac{1}{20}$  Oxalsäure immer vor dem Gebrauche frisch eingestellt, da sie sich leicht verändert. Viel brauchbarer, weil haltbarer, wurde von mir eine wässrige Auflösung von Borax (in den Apotheken käuflichem tetraborsaurem Natrium) befunden, zu der man 45,45 g des krystallisierten Salzes in 1 Liter destilliertem Wasser löst, dies gut verstöpselt aufhebt und beim Gebrauche 10 cc davon mit weiteren 90 cc Wassers verdünnt. Von der so verdünnten Lösung ist jedes Kubikzentimeter imstande, ein Milligramm freier Kohlensäure ( $\text{CO}_2$ ) in Bicarbonate zu binden. Aus einer mit der letztgenannten titrierten Lösung gefüllten Bürette läßt man unter jedesmaligem behutsamem Umschwenken solange davon tropfenweise zulaufen, bis die bei jedem neuen Zerschuß entstehende violettrote Farbe im Fläschchen mindestens drei Minuten bestehen bleibt, ohne wieder in das ursprüngliche Gelb umzuschlagen; bei der Endreaktion ist eine rötliche Mischfarbe entstanden, die sich mehr zu rot als zu gelb neigen soll. Die verbrauchten Kubikzentimeter geben, wenn die Wasserprobe 200 cc mißt, je 5 Milligramm freie Säure für das Liter an, so daß ein Verbrauch von 3,6 cc einem Säuregehalte von 18 lmg entspricht.

Ist man gezwungen, die Titration unter Tage, überhaupt bei künstlichem Lichte vorzunehmen, dann versagt wegen der fast ausnahmelos gelbe Strahlen im Übermaß enthaltenden Lichtquellen das Unterscheidungsvermögen des Auges für den kritischen Farbumschlag. Für diesen Fall hat sich mir das Hulfemittel

bewährt, der Rosolsäure einen geeigneten blauen Farbstoff zuzusetzen, mit dem sie im sauren Zustande (blau und gelb) eine grüne, im basischen (blau und rot) eine lila Färbung erzeugt. Sehr geeignet ist hierzu die Mischung von 5 cc alkoholischer Rosolsäurelösung (1 : 50 Alkohol) mit 0,7 cc käuflicher wässriger Methylenblaulösung, wozu man noch 10 cc Alkohol fügt und das ganze mit etwas Thioflavinlösung (1 : 50 Alkohol), einem gelben Farbstoffe, versetzt. Je nach der Lichtquelle muß man mit den Zusätzen ein wenig variieren; einige Vorproben bringen immer ein höchst zufriedenstellendes Resultat hervor. Dieser gefärbte Indikator, den man mit Barytwasser auf einen grauen stumpfen Ton neutralisiert, eignet sich auch bei Tageslicht besser als ungefärbte Rosolsäure zu der bezweckten Tingierung.

## XII

### Messung des Sauerstoffgehaltes.

Die Bestimmung des gelösten Sauerstoffes ist in sehr einfacher Weise nach Winklers Methode zu bewerkstelligen. Man füllt eine etwa  $\frac{1}{4}$  Liter haltende Flasche, die einen gut eingeschliffenen Glasstöpsel hat und deren Inhalt bei eingedrücktem Stöpsel durch Messen oder Wägen festgestellt ist, sorgfältig alles Schütteln vermeidend bis obenhin mit dem zu untersuchenden Wasser, giebt zunächst mittelst einer schlanken Pipette 1 cc Iodkali-Natronlauge auf den Boden der gefüllten Flasche und darauf in der gleichen Weise 1 cc Manganchlorürlösung. Die Lauge wird hergestellt durch Auflösen von 10 g Iodkalium in 100 g 33-prozentiger reiner Natronlauge; die Manganchlorürlösung besteht aus 80 g des krystallisierten Salzes und 100 g destilliertem Wasser. Nach dem Einfüllen beider Dosen drückt man den Stöpsel derartig in die Flasche ein, daß keine Luftblase entsteht, und schwenkt das Gefäß samt Inhalt behutsam mehrmals herum, sodaß die zugesetzten Agentien langsam mit dem ganzen Flascheninhalte in Berührung kommen. Nach Verlauf von einer Viertelstunde wird sich die entstandene, mehr oder weniger gebräunte Trübung in

den unteren Teil der Flasche gesetzt haben. Man entfernt nun den Stöpsel, füllt 4—5 cc konzentrierter Salzsäure mittelst einer Pipette in die Flasche ein, verschließt sie wieder und schüttelt um. Den blank und klar gewordenen Inhalt gießt man in ein geräumiges Becherglas, fügt etwa  $\frac{1}{2}$  cc Iodzinkstärkelösung hinzu und tropft unter Umrühren aus einer Bürette solange  $\frac{1}{100}$  Normal-Natriumthiosulfatlösung (2,48 g trocknes, reines unterschwefligsaures Natron in 1 l destilliertem Wasser in frischer Lösung) in die anfänglich braun, dann blau werdende Flüssigkeit ein, bis jede Färbung verschwunden ist. Die auf ein Kubikzentimeter des Flascheninhaltes verbrauchte Natriumthiosulfatlösung, mit 55,825 multipliziert, gibt direkt den Sauerstoffgehalt des Probewassers in cc für das Liter an. Sind z. B. 35 cc der Titerlösung verbraucht und enthält die Flasche 264 cc, so sind in dem Wasser gelöst gewesen

$$\frac{35}{264-2} \cdot 55,825 = 7,45 \text{ cc Sauerstoff für das Liter, oder,}$$

da ein Kubikzentimeter von ihm bei 760 mm Quecksilberdruck und 0° C 1,43 mg wiegt, = 10,65 mg.

---

### XIII

#### Quantitative Bestimmung des Eisens.

Das aus der Erde quellende oder mittelst eines fleißig abgepumpten, möglichst frischen Schlagbrunnens zur Hand gebrachte Wasser, das rücksichtlich der etwaigen Eisenaufnahme aus den berührten Eisenteilen der Pumpen und Leitungen möglichst unverdächtig sein muß, auf keinen Fall aber vor der Probenahme stagniert haben darf, wird durch eisenfreies (sogenanntes schwedisches) Filtrierpapier mit Hülfe eines Glastrichters etwa in der Menge von 300 cc in eine Flasche gefiltert und das Filtrat mit etwas chemisch reiner Salzsäure (ungefähr  $\frac{1}{2}$  cc) versetzt. Die zur Eisenbestimmung dergestalt vorbereitete Wasserprobe kann in diesem Zustande, sauber verkorkt, aufbewahrt und auch erst späterhin im Laboratorium weiterbehandelt werden. Die Messung geschieht kolorimetrisch, das heißt durch Vergleichung der Intensität der Färbung des bei der folgenden Behandlung der Wasserprobe auftretenden, rotbraunen Rhodaneisens mit derjenigen in einer Standardlösung von bekanntem Eisengehalt.

Etwa 100 cc der angesäuerten Probe schüttet man in einen reinen Glaskolben und wirft ein kleines Stückchen

rotes oder blaues Lackmuspapier dazu. Sodann versetzt man die Probe tropfenweise mit reiner Natronlauge, bis das rote oder rotgewordene Papierstückchen eine blaue Farbe angenommen hat, und fügt noch einige Tropfen der Lauge als Überschuß hinzu. Hierauf säuert man von neuem mit Salzsäure an, solange, bis das Papier wieder deutlich rot ist, und giebt zuletzt etwa 10 Tropfen einer Lösung von 1 g Rhodanammonium in 10 g destilliertem Wasser hinein. Wenn die Wasserprobe Eisen enthält, färbt sie sich auf den Zusatz des Rhodanids hin rotbraun, sonst nicht.

Die Vergleichsflüssigkeit stellt man sich sehr einfach in folgender Weise her. Ein Stück eines sauberen neuen Drahtstiftes zwickt und feilt man solange zurecht, bis es genau 1 g wiegt; das fertige Stückchen Eisen löst man in nicht zuviel verdünnter Salzsäure, füllt die Lösung mit destilliertem Wasser bis zum Liter auf und reserviert sie zum öfteren Gebrauche. Von dieser Eisenlösung 1 cc in 200 cc destilliertes Wasser gebracht erzeugt also eine Verdünnung von 1 mg Eisen in 200 g Wasser, oder von 5 lmg Eisen. Von ihr nimmt man etwa die Hälfte zu der Arbeit vor und beschickt sie, gleichwie die Probe, ebenfalls mit etwa 10 Tropfen Rhodanammonium, wodurch eine tiefe, klare, rotbraune Färbung entsteht.

Als Kolorimeter benutzt man zwei Zylinder aus weißem Glase von möglichst gleichem, ca.  $2\frac{1}{2}$  cm tragendem Durchmesser, deren jeder nahe an seinem ebenen Boden einen seitlichen Auslaufstutzen besitzt und zugleich, vom Bodeninneren beginnend, mit einer Höheneinteilung (etwa halbe Zentimeter) versehen

ist. Die Zylinder stehen mit einigem Abstände ihres Bodens vom Untersatzbrette in einem geeigneten Holzgestell, das an seinem oberen Brettchen überdies zur Aufnahme zweier gewöhnlicher Medizinfläschchen von etwa 150 cc Inhalt vorgerichtet ist, denen man den Boden abgesprengt und von denen man jede, mit der Pfropfmündung nach unten, durch Gummischläuche mit einem der unteren seitlichen Zylinderausläufe in Verbindung gebracht hat. Während die Fläschchen am oberen Brettchen hängen, füllt man das eine derselben mit der auf ihren Eisengehalt zu messenden Wasserprobe, das andere mit der Vergleichsflüssigkeit, deren Eisengehalt man kennt. Durch die Schläuche läuft beiderseits die Flüssigkeit in die Zylinder und füllt sie teilweise an. Schaut man nun, indem man eine weiße Fläche, etwa ein weißes Stück Papier unter die Zylinder schiebt, von oben durch die in ihnen befindlichen Flüssigkeitsäulen, so ist man imstande, durch geringeres oder stärkeres Senken des einen oder des anderen der Fläschchen ganz gleiche Färbungintensitäten in den Zylindern zu erzielen. Man klemmt, sobald das erreicht ist, die Schläuche zu und liest an der Skala die Säulenhöhen ab; der Eisengehalt verhält sich umgekehrt wie die ersteren. Hat also beispielweise die Flüssigkeitssäule der Wasserprobe bei gleicher Färbungintensität mit der Vergleichsflüssigkeit eine Höhe von 20 Teilen, die letztere eine solche von 12,5, dann ist der Eisengehalt der Wasserprobe gleich  $\frac{25}{40}$  von dem der Vergleichsflüssigkeit, oder da diese hier 5 lmg Eisen enthalten würde, = 3,1 lmg. — Man kann die Schätzung

wiederholen und wird die gleichmäßigsten Ergebnisse als der Wirklichkeit entsprechend notieren.

Ein kleiner Eisengehalt haftet fast jedem Wasser an; die geringe Menge von 0,3—0,4 lmg ist nach Prinz<sup>1)</sup> praktisch überhaupt nicht mehr abtrennbar.

---

<sup>1)</sup> Journal f. Gasbel. u. Wasservers., 1902, No. 9.

...  
...  
...  
...  
...

#### XIV.

### Bestimmung der bleibenden und der vor- übergehenden Härte.

Gesamthärte. 10 cc Wasser werden mit 90 cc destilliertem Wasser aufgefüllt und in eine etwa 250 cc fassende Flasche gebracht. Aus einer Bürette läßt man kubikzentimeterweise solange Clark'sche Seifenlösung (durch die Apotheken erhältlich) zufließen, bis nach jedesmaligem nachdrücklichem, starkem Schütteln der mit dem Handballen verschlossenen Flasche ein gleichmäßiger dichter, zarter Schaum mindestens zwei Minuten lang stehen bleibt. Man liest zunächst den Verbrauch an Seifenlösung an der Skala der Bürette ab.

Bei einem Verbrauch an Seifenlösung von

2 cc entsprechen je	5,35 cc	einem deutschen Härtegrade
4 " " "	5,08 " " "	"
6 " " "	4,88 " " "	"
8 " " "	4,72 " " "	"
10 " " "	4,59 " " "	"
15 " " "	4,34 " " "	"
20 " " "	4,17 " " "	"
30 " " "	3,97 " " "	"
40 " " "	3,82 " " "	"
50 " " "	3,69 " " "	"

Hatte man beispielweise 7 cc Seifenlösung verbraucht, so entsprechen je 4,8 cc hiervon je einem deutschen Härtegrade des in Arbeit genommenen verdünnten Wassers, dieses besitzt sonach  $\frac{7}{4,8} = 1,46^{\circ}$  Härte, oder das Originalwasser, das ja zehnfach verdünnt wurde,  $14,6^{\circ}$  Härte. Hat man es mit weichen Wässern zu tun, was ein Vorversuch leicht aufklärt, dann möge man mit geringerer Verdünnung,  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{2}$  etc., arbeiten. Einige Übung läßt bald das richtige finden.

Bleibende Härte. Man kocht etwa 300 cc des zu untersuchenden Wassers mindestens eine Viertelstunde hindurch, füllt nach dem Kochen wieder bis zur Menge von 300 cc mit destilliertem Wasser auf und filtriert. Von dem erkalteten Filtrate benutzt man die nötige Menge zur Härtebestimmung wie vorher.

Vorübergehende Härte. Die Differenz zwischen der Gesamthärte und der bleibenden Härte ist die vorübergehende Härte. Ihr Maß getrennt für sich zu wissen, ist für die Wasserpraxis von Wert, was aus den vorderen Ausführungen dieser Abhandlung hervorgeht.

BIBLIOTEKA POLITECHNICZNA  
KRAKÓW



**LEOPOLD SCHMIDT & Co., Nachf., FRANKFURT a. M.**

Mainzer Landstrasse 14.

Lager sämtlicher gebräuchlichen Apparate für  
chemische Laboratorien.

Einrichtung von Laboratorien und Apotheken.

Apparaturen für Wasseruntersuchungen, nach  
den neuesten Ansprüchen zusammengestellt:

Normale Reiseapparatur Mk. 45.— Stationäre kleine Appa-  
ratur Mk. 120.— Für andere Ausführungen machen wir  
Vorschläge und kommen jedem Wunsche nach.

**Apotheker H. Dresen, Frankfurt a. Main**  
Eschersheimer Landstrasse 60.

**Siderosthen-Lubrose**

Säurefeste Anstriche für Wasserversorgungen.

**Georg Lang,**

Tiefbau-Unternehmung, Frankfurt a. M.

Ausführung aller Bauarbeiten

für grosse und kleine Wasserwerke.

Langjährige Erfahrung.

**Süddeutsche Wasserwerke A.-G.**

Frankfurt am Main. — Stuttgart.

Projektierung, Bau und Betrieb von Wasserwerken.

Armaturenfabrik und Giesserei.

Hydranten — Patent Pichler —: Grösste Betriebsicherheit.

Absolute Frostfreiheit — Vollkommenste Entleerung.

Feuerlösch-Einrichtungen.

# **A. KOLBE, Frankfurt a. M.**

Tel. 788.

Bahnhofplatz 8.

A. B. C. Code.

Continentalvertretung der **Jewell-Filter.**

Leistungsfähigste Hoch- und Niederdruckfilter für große und kleine Wasserwerke, Fabriken und öffentliche Anstalten.

**Vakuumrieslung für jede Wassermenge.**

# **THIELE & HOERING**

Technisches Bureau für Wassergewinnung

**HEIDELBERG**

Tiefbohrungen. Brunnen-, Schacht- und Stollenbau.

# **ZULAUF & Cie, Höchst a. M.**

Lieferanten erster staatlicher und städtischer Behörden.

**Metallwarenfabrik.**

Spezialitäten:

Schlauchkuppelungen „PATENT STORZ“.

Wasserleitungs- und Feuerlösch-Armaturen.

# **Engel-Apotheke**

D. Szamatólski

Frankfurt a. M. gr. Friedbergerstr. 46.

Spezialabteilung: Sämtl. Reagentien zur chemischen Wasser-analyse. Lieferung ganzer Ausstattungen für Wasseranalysen.

Jeder Auftrag wird prompt effectuirt.

Druck von Aug. Weisbrod, Frankfurt a. M.

**S - 96**







Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000295895