

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1899. Heft 36.

Untersuchungen an dem  
Klärbeckenschlamm zu Frankfurt a. M.  
Von  
Dr. Bechhold (Frankfurt a. M.).

In den Abwässern einer Stadt müssen sich fast sämtliche Fette und fettartigen Stoffe (Seife, Speisereste u. s. w.) wiederfinden, soweit sie nicht bei ihrem Verbrauch eine tiefgreifende chemische Veränderung, insbesondere Oxydation (sei es bei Leucht- oder Heizzwecken, sei es bei der Resorption im menschlichen oder thierischen Körper) erfahren haben. In Frankfurt a. M. werden die Abwässer in Klärbecken unter Zusatz von Kalk und schwefelsaurer Thonerde geklärt; man wird also diese Fettstoffe fast vollständig im Klärbeckenschlamm wiederfinden.

Meine nachstehend beschriebenen Untersuchungen galten im Wesentlichen dem Fettgehalt der Klärbecken und führten zu interessanten Resultaten über die Aufzehrung der Fette durch Mikroorganismen.

Zum besseren Verständniss des Nachstehenden dürfte es erforderlich sein, einige Worte über die Klärbecken zu Frankfurt a. M.<sup>1)</sup> zu sagen.

Die Sielwässer von Frankfurt a. M. und Sachsenhausen vereinigen sich in einem Bassin und werden, nachdem sie zur Entfernung der gröberen Bestandtheile einen Sandfang, Eintauchplatten und grobmaschige Siebe passirt haben, in der Mischkammer mit einer Lösung von schwefelsaurer Thonerde, dann mit Kalkmilch versetzt. Nur ein geringer Theil des Kalks setzt sich mit der schwefelsauren Thonerde um: es entsteht Aluminiumhydroxyd; die Hauptmenge des Kalks wird durch die Zersetzungspoducte des Sielwassers in kohlensauren Kalk übergeführt. Das Wasser passirt nun von einer gemeinsamen Einlaufgallerie aus 4 Klärkammern (nicht eine nach der andern, sondern gleichzeitig) mit einer Durchschnittsgeschwindigkeit von 6 bis 8 mm für 1 Secunde, wobei sich die schwebenden Bestandtheile am Boden absetzen. Das geklärte Wasser fliesst in den Main.

<sup>1)</sup> Vgl. Lindley: D. Vierteljahrsschr. f. öff. Gesundheitspflege XXI Heft 1.

Der in der Einlaufgallerie und den Kammern sich ansammelnde Schlamm wird von Zeit zu Zeit in benachbarte Schlammbecken gepumpt.

**Das Fett.** Extrahirt man den getrockneten Schlamm mit Äther oder Petroläther, so erhält man im Winter und Frühjahr ein braun gefärbtes, im Sommer und Herbst meist dunkelgrünes, etwas übelriechendes festes Fett, von dem eine Probe den Schmelzpunkt  $62,5^{\circ}$  aufwies; das Fett ist leicht und zum grossen Theil verseifbar und besteht aus einem Gemisch von Fetten, freien Fettsäuren sowie einigen sonstigen Verunreinigungen. Es konnten geringe Mengen Schwefel und Cholesterin nachgewiesen werden. — Die grüne Färbung im Sommer dürfte im Wesentlichen durch Chlorophyll bedingt sein. — Wird der Schlamm vorher mit einer Säure (ich benutzte stets Schwefelsäure) versetzt und nach dem Auswaschen und Trocknen extrahirt, so erhält man ein Fett, das sich äuseerlich von dem früher gewonnenen kaum unterscheidet, es ist noch etwas härter. Aus seiner Gewinnungsweise geht hervor, dass es einen noch grösseren Gehalt an freien Fettsäuren aufweist.

**Fettgehalt des Schlammes.** Zur Beurtheilung der folgenden Daten sei auf die grossen Zufälligkeiten hingewiesen, denen der Fettgehalt des Klärbeckenschlamms unterworfen sein muss. Die Fette und fettsauren Verbindungen gehören zu den specifisch leichtesten festen Bestandtheilen der Abwässer; je nach den Witterungsverhältnissen (Regenmengen) wird der Fettabsatz wechseln müssen, da bei starker Strömung mehr leichte Partikelchen in der Schwebe bleiben und weggeschwemmt werden. Trockne Witterung würde somit die Fettanreicherung im Klärbecken begünstigen. Die grossen Waschtage vor den Festen im Frühjahr und die im Herbst, bei denen erhebliche Seifenmengen verbraucht werden, dürfen ihren Einfluss nicht verfehlten. — Auch die Verhältnisse im Klärbecken selbst können zuweilen einen Einfluss auf die Fettablagerung haben. Zeitweise muss z. B. von einer chemischen Klärung abgesehen werden (Nachts und bei Hochwasser).

Es sei dies erwähnt, um falsche Schlüsse aus den nachfolgenden Zahlen zu verhindern.

Auch möchte ich das Nachstehende mehr als einen Vorversuch angesehen wissen, denn nur systematische, regelmässig und jahrelang erfolgende Probenahmen dürften feste Gesetzmässigkeiten ergeben.

Der Schlamm wurde, wenn überstehendes Wasser vorhanden war, durch Filtration davon befreit, die feuchte Masse dann bei mässiger Wärme ( $40$  bis  $50^{\circ}$ ) getrocknet und lufttrocken gewogen<sup>2)</sup>. In abweichenden Fällen ist es besonders bemerkt. In den Fällen, wo Zusatz von Schwefelsäure erfolgte, geschah es in der Weise, dass die abgemessene oder überschüssige Schwefelsäuremenge in starker Wasserverdünnung dem Schlamm zugesetzt wurde und etwa einen Tag damit in Berührung blieb. Dann wurde der Schlamm so lange mit Wasser ausgewaschen, als das Filtrat noch auf Lackmus reagirte. Der Filterrückstand wurde in der vorigen Weise getrocknet. — In den Fällen, wo Schwefelsäure zugesetzt wurde, ist es besonders bemerkt.

Die Extraction erfolgte im Soxhlet'schen Apparat. Zur Extraction kam anfangs Äther, einmal Schwefelkohlenstoff, später Petroläther<sup>3)</sup> zur Verwendung; es wird dies noch näher bezeichnet. — Das Extract wurde bei  $100^{\circ}$  bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

Unter „Fett“ sei im Folgenden stets die Gesamtheit der durch Äther bez. Petroläther extrahirbaren Bestandtheile bezeichnet.

Für das Folgende sei auch besonders auf den Unterschied zwischen dem frischen Schlamm aus den Kammern des Klärbeckens und dem alten, meist längere Zeit gelagerten Schlamm des Schlammlagers hingewiesen.

#### Fettgehalt des Schlammes aus dem Schlammlager.

Durchschnittsprobe (Sommer 1891):

- a) 1,72 Proc. Fettgehalt
- b) 1,59
- c) 1,61

Durchschnitt 1,64 Proc.

Durchschnittsprobe (Sommer 1891) (mit überschüssiger  $H_2SO_4$  versetzt):

- a) 2,25 Proc. Fettgehalt
- b) 2,30

Durchschnitt 2,27 Proc.

Durchschnittsprobe (Herbst 1891) (mit überschüssiger  $H_2SO_4$  versetzt):

- a) 2,35 Proc. Fettgehalt
- b) 2,20

Durchschnitt 2,27 Proc.

Es waren somit 27,8 Proc. an Basen gebundene Fettsäuren im Gesamtfett des Schlammes enthalten.

<sup>2)</sup> Vgl. Wassergehalt des lufttrocknen Schlamms.

<sup>3)</sup> Vgl. Lösungsvermögen von Äther, Schwefelkohlenstoff und Petroläther auf Schlammbestandtheile.

Fettgehalt des frischen Schlamms aus den Kammern. Die Probenahme erfolgte entweder 1. in der Weise, dass an der Schlammpumpe, welche behufs Entleerung einer Kammer die Masse in das Schlammbassin pumpte, in regelmässigen Zwischenräumen eine Probe genommen und in ein Fass gegossen wurde; im Fass wurde dann tüchtig durchgerührt und die erforderliche Menge geschöpft. Auf diese Weise wurde die Durchschnittsprobe aus einer ganzen Kammer erhalten, oder 2. indem mittels eines von mir construirten Schöpfers, der sich geschlossen in den Schlamm einführen, öffnen, füllen und geschlossen wieder herausziehen lässt, an bestimmten Stellen Proben genommen waren. — Die besondere Form des Schöpfers war auch deshalb erforderlich, weil in jeder Kammer auf dem durchfliessenden Wasser eine Fettschicht flottirt; diese setzt sich bei Ablassen des Wassers behufs Entleerung einer Kammer auf die Oberfläche der Schlammschicht, und man würde bei Verwendung eines gewöhnlichen Schöpfers, ob man die Probe oben oder unten nähme, stets einen erheblichen Theil dieser oberen Fettschicht mitbekommen.

Durchschnittsprobe aus der 3. Kammer (16. Januar 1890):

7,70 Proc. Fettgehalt.

Durchschnittsprobe aus der 3. Kammer (16. Januar 1890) (mit überschüssiger  $H_2SO_4$  versetzt):

- a) 17,08 Proc. Fettgehalt
- b) 16,98

Durchschnitt 17,03 Proc.

Durchschnittsprobe aus der 3. Kammer (24. Juli 1893) (mit überschüssiger  $H_2SO_4$  versetzt):

14,68 Proc. Fettgehalt.

Durchschnittsprobe aus der 3. Kammer (24. Nov. 1893) (mit überschüssiger  $H_2SO_4$  versetzt):

25,08 Proc. Fettgehalt.

Fettgehalt an den verschiedenen Punkten des Klärbeckens. In der nachstehenden Skizze bezeichnen die Kreuze (\*) die Stellen der Kammern, an welchen die Proben mit dem Schöpfer der ganzen Breite nach entnommen wurden. — Es wurde überall der Gesamtgehalt bestimmt, d. h. der Schlamm wurde vor der Untersuchung mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt (vgl. Fig. 234).

1. Kammer: Probenahme am 8. Mai 1893. Die Kammer war zuletzt am 29. April gereinigt (also nach 9 tägigem Betrieb).

Höhe der Schlammschicht am Einlauf (Mitte) 0,61 m - - - - Auslauf - 1,60 -

Am Einlauf 7,79 Proc. Gesamtfett

20 m vom Einlauf 16,69

Mitte 19,65

20 m vom Auslauf 26,42

Auslauf 26,04

2. Kammer: Probenahme am 20. Juni 1893  
(nach 4 täg. Betrieb).

Höhe der Schlammschicht am Einlauf (Mitte) 0,30 m  
- - - Auslauf - - - 1,03 -

Am Einlauf	9,85 Proc. Gesamt fett
20 m vom Einlauf	16,73
Mitte	19,69
20 m vom Auslauf	20,18
Auslauf	26,79

2. Kammer: Probenahme am 1. Mai 1893  
(nach 14 täg. Betrieb).

Höhe der Schlammschicht am Einlauf (Mitte) 0,78 m  
- - - Auslauf - - - 1,80 -

Am Einlauf	11,26 Proc. Gesamt fett
Am Auslauf*)	37,46

3. Kammer: Probenahme am 17. Juni 1893  
(nach 4 täg. Betrieb).

Stand der Schlammschicht am Einlauf (Mitte) 0,35 m  
- - - Auslauf - - - 1,20 -

Am Einlauf	12,60 Proc. Gesamt fett
20 m vom Einlauf	16,32
Mitte	20,05
20 m vom Auslauf	25,35

4. Kammer: Probenahme am 14. Juni 1893  
(nach 4 täg. Betrieb) mit Tag- und Nachtklärung;  
davon 14 Stunden mit Chemikalien, 10 Stunden  
ohne solche.

Stand der Schlammschicht am Einlauf (Mitte) 0,00 m  
- - - Auslauf - - - 0,90 -

Am Einlauf	14,35 Proc. Gesamt fett
20 m vom Einlauf	21,41
Mitte	21,68
20 m vom Auslauf	23,76
Auslauf	22,81

Einlaufgallerie: Probenahme am 13. Juli  
1893.

Vor der 1. Kammer	3,38 Proc. Gesamt fett
- - - 2. - -	5,69
- - - 3. - -	7,20
- - - 4. - -	8,21

Fettgehalt des an der Oberfläche schwimmenden Schaums, geschöpft an verschiedenen Stellen der Einlaufgallerie am 1. Mai 1893.

I. Probe (ohne Zusatz von $H_2SO_4$ )	: 76,14 Proc. Fett
II. - - - - -	: 77,86
I. - mit - - -	: 79,27
II. - - - - -	: 80,29

Die Resultate dieser Untersuchung stimmen mit den Annahmen, die man a priori machen kann. Ein Theil des zugeführten Fetts, und zwar die reineren Theile, ist specifisch leichter als Wasser und schwimmt oben als Schaum. Durch Verunreinigungen, auch dadurch, dass die Fettsäuren an Basen gebunden werden, können die Fettbestandtheile specifisch schwerer als Wasser werden und sich absetzen. Man kann erwarten, dass der grösste Theil, der nur sehr wenig schwerer als Wasser, zu den sich erst zuletzt absetzenden Bestandtheilen des Sielwassers gehört. Dies ist in der That der Fall. Der Fettgehalt in der Einlaufgallerie

\*) Diese Probe ist zweifellos fehlerhaft; der Fettgehalt übersteigt die höchsten sonst gefundenen Werthe um fast 11 Proc.

und am Eingang der verschiedenen Kammern ist relativ niedrig. Er steigt dann rasch, später langsamer bis zur Mitte, wo er in allen Kammern den nahezu gleichen Werth von etwa 20 Proc. hat, und verläuft dann nicht ganz gleichmässig, meist aufsteigend.

Auch die Qualität des Fets ist je nach der Schöpfstelle verschieden. Das aus der Gegend des Auslaufs gewonnene ist leichter flüssig als am Einlauf und nähert sich in dieser Beziehung dem aus dem schwimmenden Schaum gewonnenen.

Die vorgefundenen Zahlen können zu der Berechnung dienen, wie viel unzerstörtes Fett für 1 Jahr und Kopf der Bevölkerung Frankfurt verlässt.

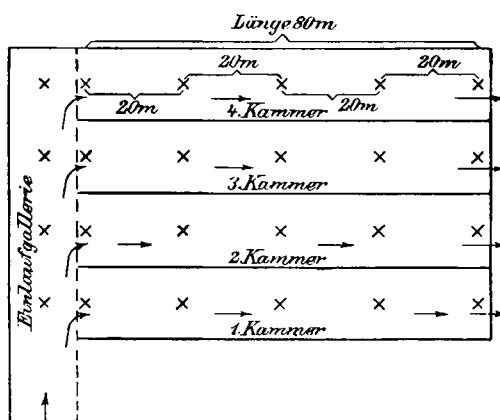


Fig. 234.

Nach Angabe von Herrn Baurath Lindley wurden in 1 Jahr etwa 30000 cbm Schlamm von 1,05 spec. Gew. mit 91 Proc. Wassergehalt producirt. Das sind 2700 cbm von 1,55 spec. Gew. oder 4185 t Trockenschlamm. Nimmt man nach den vorigen Zahlen einen Durchschnittsgehalt von 16,69 Proc. Fett an, so ergibt dies 698 476 k Fett für 1 Jahr. Frankfurt hatte damals 195 000 Einwohner. Es kamen also für 1 Jahr auf den Kopf etwa 3,58 k Fett. Besonders interessant erscheinen diese Zahlen, wenn man berücksichtigt, dass der allergrösste Theil, wahrscheinlich sogar die Gesamtmenge, während dieser Zeit von den Mikroorganismen wieder zerstört wird. Ich brauche nicht zu betonen, dass obige Rechnung eine etwas hypothetische ist, zumal der damalige Fettgehalt sich als ein ungewöhnlich hoher erwies. Immerhin aber dürfte der Durchschnittsfettgehalt im allgemeinen nicht unter 12 Proc. sinken, obige Zahlen also im ungünstigsten Fall um ein Viertel zu reduciren sein. Diese Zahlen bieten daher einen gewissen Anhalt, mit welchen Mengen man es hier zu thun hat.

Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Klärbeckenschlamm. Der

Klärbeckenschlamm ist, wenn man von Kalk und Gyps absieht, in Wasser unlöslich. Durch die Einwirkung verdünnter Schwefelsäure wird Kalk und kohlensaurer Kalk in schwefelsauren Kalk und hauptsächlich Aluminium- und Eisenverbindungen in wasserlösliche Verbindungen übergeführt. Ein Theil der Fettsäuren ist im Schlamm an Basen gebunden und wird successive entsprechend der Menge zugesetzter Säure in Äther bez. Petroläther löslich, wie aus nachstehenden Versuchsreihen ersichtlich.

1. Durchschnittsprobe der 4. Kammer vom 22. Juli 1897 (bei 100° getrocknet, mit Petroläther extrahirt).

Zugesetzte Schwefelsäuremenge (67° Bé.)	Extrahirbarer Fettgehalt bezogen auf das Gewicht des ursprünglichen Schlamms	Proc.
Vol.-Proc. = Gew.-Proc.	des mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> versetzten und ausgewaschenen Schlamms	Proc.
0 = 0	1,36	1,36
10 = 18,4	1,27	1,36
15 = 27,6	1,46	1,69
20 = 36,8	1,78	2,22
25 = 46,0	1,55	2,00
30 = 55,2	1,70	2,33

2. Durchschnittsprobe aus der 4. Kammer vom 29. September 1898 (bei 100° getrocknet und mit Petroläther extrahirt).

Zugesetzte Schwefelsäuremenge (67° Bé.)	Extrahirbarer Fettgehalt, bezogen auf das Gewicht des ursprünglichen Schlamms	Proc.
Vol.-Proc. = Gew.-Proc.	des ursprünglichen Schlamms	Proc.
15 = 27,6		9,87
20 = 36,8		10,97
25 = 46		12,11
bedeutender Überschuss		13,36

1. war die Schlammprobe, welche 7 Monate feucht aufbewahrt und in der das Fett von den Mikroben aufgezehrt worden war. Sie hatte bei sofortiger Untersuchung (Juli 1897) bei Zusatz von 10 Volum-Proc. = 18,4 Gewichts-Proc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> einem Fettgehalt von 10,04 Proc. aufgewiesen.

Aus den Versuchen in Verbindung mit denen auf S. 850 geht hervor, dass die Schwefelsäure sich zunächst mit den nicht an Fettsäuren gebundenen Basen verbindet, wahrscheinlich zunächst an Calcium-, dann an Aluminiumhydroxyd und Eisenhydroxyd, und erst bei Zusatz grösserer Mengen die Fettsäuren frei macht. Es geht ferner daraus hervor, dass die Mikroben nicht nur die freien Fette und Fettsäuren, sondern auch die an Basen gebundenen Fettsäuren aufzehren und zwar ohne erhebliche Bevorzugung der einen oder der andern.

Gewichtsverlust des Schlamms durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure. Durchschnittsprobe aus der 4. Kammer (22. Juli 1897). Das Auswaschen der Schwefelsäure erfolgte nur so lange, bis blaues Lackmuspapier eben nicht mehr geröthet wurde. Durch ausgedehntes Auswaschen könnte man sonst nach und nach sämtlichen schwefelsauren Kalk entfernen. Der Schlamm war bei 100° getrocknet.

Schwefelsäuremenge 67 Proc. Bé. Vol.-Proc. = Gew.-Proc.	Gewichtsverlust in Proc.
10 = 18,4	6,38
15 = 27,6	13,69
20 = 36,8	19,94
25 = 46,0	22,64
30 = 55,2	23,70

Es geht hieraus hervor, dass (in runden Zahlen) von den ersten 18 Proc. Schwefelsäure ein erheblicher Theil festgehalten wird<sup>5)</sup> (wohl hauptsächlich durch Kalk), die nächsten 18 Proc. hauptsächlich zum Lösen dienen (Aluminium, Eisen), während die weiteren Schwefelsäuremengen keinen bedeutenden Einfluss mehr ausüben.

Die in Schwefelsäure löslichen Bestandtheile des Schlamms. Untersucht man das Filtrat von mit Schwefelsäure übersättigtem Schlamm, so findet man neben organischer Substanz, Aluminium, Eisen, Calcium etwas Magnesium (auf Kalium, Natrium und etwaige Säuren wurde keine Rücksicht genommen). Die Metalle röhren in der Hauptsache aus den zugesetzten chemischen Klärmitteln her.

Von besonderem Interesse ist, dass das Eisen in dem Schlamm fast ausschliesslich als Oxydul vorkommt. Löst man eine Schlammprobe unter Vermeidung von Luftzutritt in verdünnter Schwefelsäure, so gibt das Filtrat mit Kalilauge einen schwach hellgrünen, mit gelbem Blutlaugensalz einen fast ungefärbten Niederschlag. Die Reduktionsvorgänge, verbunden mit dem Nachweis von Schwefel in dem extrahirten Fett weisen insbesondere auf die Thätigkeit der Mikroorganismen bei der Cellulosegärung<sup>6)</sup> hin, wobei aus Ferriverbindingen und Gyps Ferrocarbonat, Calciumcarbonat und Schwefelwasserstoff gebildet wird, aus welch letzterem wieder theilweise durch Schwefelbakterien Schwefel abgeschieden wird.

Wassergehalt des lufttrocknen Schlamms. Eine Probe frischen Kammerschlamm wurde durch Filtration von dem überschüssigen Wasser befreit und in offener Schale bei einer Durchschnittstemperatur von 12° bei nicht bewegter Luft in kleine Bröckchen vertheilt zum Trocknen hingestellt.

Das Gewicht betrug:

13. October 1898	37,1172 g
14. -	37,1200
15. -	37,1134

Beim Trocknen dieser lufttrocknen Probe ergab sich ein weiterer Wasserverlust von 6,65 Proc.

<sup>5)</sup> Man muss dabei auch berücksichtigen, dass bei Zusatz der Säure eine lebhafte Gasentwicklung (hauptsächlich CO<sub>2</sub>) stattfindet, die einen erheblichen Gewichtsverlust bedeutet.

<sup>6)</sup> Vgl. Lafar, Technische Mykologie (Fischer, Jena 1897) S. 177 u. S. 325.

Lösungsvermögen von Äther,  
Schwefelkohlenstoff und Petroläther  
auf Schlammbestandtheile.

	Äther Proc.	Schwefel- kohlenstoff Proc.	Petrol- äther Proc.
Schlamm a. d. 3. Kammer (gesch. am 16. 1. 1890) ungesäuert	7,70	9,23	—
Schlamm (mit $H_2SO_4$ ) ver- setzt	20,18	—	19,65
Schlamm (mit $H_2SO_4$ ) ver- setzt	26,79	—	24,05

Die Auszüge mit Petroläther sind weniger gefärbt als die mit Äther; da Harze in Petroläther wenig löslich sind, so dürfte die Differenz zwischen Äther- und Petrolätherauszug wesentlich auf solche zurückzuführen sein.

Auch aus dem nassen Schlamm lässt sich das Fett durch Ausschütteln mit Petroläther fast vollständig gewinnen. Es ergab eine mit Schwefelsäure übersättigte Durchschnittsprobe aus der 4. Kammer

	Proc.		Gesamt- fettgehalt Proc.
bei Extraction des trocknen Schlamms	13,36	Fett	14,68
- Ausschütteln - nassen	-	12,46	5,82

Lösungszeit. Um ein Urtheil über die Zeit zu gewinnen, welche zur vollständigen Extraction mit Petroläther erforderlich ist, wurde nachstehender Versuch angestellt.

Schlammprobe aus der 4. Kammer mit 10 Vol.-Proc. Schwefelsäure versetzt.

	Proc.		
Nach d. 1. Stunde	10,04	Fett bei etwa 24 Entleerungen	
- - 2. -	10,81	- - - 15	-
- - 3. -	11,06	- - - 17	-
- - 4. -	11,08	- - - 9	-

Veränderung des Fettgehalts bei der Aufbewahrung. Es musste sofort der grosse Unterschied im Fettgehalt zwischen dem abgelagerten Schlamm der Schlammlager und dem frisch geschöpften Schlamm auffallen; ersterer betrug nicht über 2,27 Proc., letzterer, ausser in der Eingangsgallerie, nicht unter 7,70 Proc., meist jedoch viel mehr.

Die nachstehenden Versuche galten der Ergründung der Ursachen dieser Fettabnahme. Es enthielt

Schlamm aus der 3. Kammer (ungesäuert) geschöpft am 16. Januar 1890 7,70 Proc. Fett.

Schlamm aus der 3. Kammer trocken in geschlossener Flasche aufbewahrt, untersucht März 1893 7,08 Proc. Fett.

Eine erwähnenswerthe Abnahme des Fettgehalts bei trocken aufbewahrtem Schlamm hatte somit nicht stattgefunden.

Es wurden nun Fässer ohne Boden neben dem Schlammlager so weit eingegraben, dass der obere Rand gerade bis zur Erdoberfläche reichte, während der untere Theil des Fasses auf der gleichen Erdschicht aufstand, auf der auch der Schlamm in den Becken lagerte. Diese

Fässer wurden am 24. Juli 1893, ein anderes am 24. Nov. 1893 mit frischen Schlammproben aus verschiedenen Theilen der dritten Kammer gefüllt. Es sollte nun verfolgt werden, ob und welchen Einfluss die Atmosphärierlien auf die Fettabnahme haben. Da die Ursachen der Fettabnahme sich später in ganz anderer Richtung zeigten, so sehe ich davon ab, all die Cautelen zu beschreiben, die ich zur Sicherung der Untersuchung vornahm, und gebe im Folgenden nur die Resultate wieder:

	Gesamt- fettgehalt Proc.
Fass A) 1. Probe entn. am 24. 7. 1893	14,68
- - 2. - - - 9. 11. 1893	5,82
Fass B) 1. - - - 24. 11. 1893	25,08
- - 2. - - - 9. 4. 1894	21,84

Eine erhebliche Fettabnahme hatte somit stattgefunden, und zwar im Sommer stärker als im Winter.

Eine am 22. Juli 1897 der 4. Kammer entnommene Durchschnittsprobe zeigte bei Zusatz von 10 Vol.-Proc.  $H_2SO_4$  (auf Trockensubstanz berechnet) bei zweistündiger Extraction einen Fettgehalt von 10,81 Proc. Die gleiche Probe zeigte, feucht in einer geschlossenen Glasflasche aufbewahrt, nach etwa 7 Monaten bei Zusatz von 10 Vol.-Proc.  $H_2SO_4$  einen Fettgehalt von 1,27 Proc.

Der Schlamm war von einem gelblich-weissen, schimmelartigen Gewebe überwuchert, er ist reichlich von Mikroorganismen durchsät. (Herr Sanitätsrath Dr. Libbertz fand in dem den Klärbecken aus den Sielen zufließenden Abwasser etwa 3 Millionen entwicklungsfähige Keime<sup>7)</sup>.) Es dürfte demgemäß kaum einem Zweifel unterworfen sein, dass die Vernichtung des Fettes Mikroorganismen zuzuschreiben ist. In der Litteratur ist wenig über diese Thätigkeit der Mikroorganismen zu finden. Nur Ritthausen und Baumann beschreiben einen Fall der Zerstörung von Fett an Rübseinkuchenproben durch Schimmelpilze<sup>8)</sup>). Die Arbeit von Sommaruga<sup>9)</sup> über die fettspaltenden Fähigkeiten einiger, besonders pathogener Bakterien dürfte, für den vorliegenden Fall erst in zweiter Linie in Betracht kommen. Wie wenig dieses Gebiet noch bearbeitet ist, geht am besten aus „Lafar's Technischer Mykologie“<sup>10)</sup> hervor, wo in § 120 sämtliche Arbeiten über die Einwirkung von Mikroorganismen auf Fette zusammengestellt sind.

<sup>7)</sup> Vgl. Vierteljahrsschr. f. öff. Gesundheitspflege XXI Heft 1.

<sup>8)</sup> Landw. Vers.-Stat. 47, 389 bis 390.

<sup>9)</sup> Z. Hyg. 18, 441; Chem. Centralbl. 1895, 1, 96,

<sup>10)</sup> Jena 1897.

Um dem von mir rein zufällig gefundenen Ergebniss eine wissenschaftliche Unterlage zu geben, wurde am 29. Sept. 1898 der 4. Kammer eine Durchschnittsprobe entnommen; hiervon

1. eine Probe 2 Stunden nach Entnahme aus dem Klärbecken mit überschüssiger Schwefelsäure und Carbonsäure versetzt,

2. eine Probe mit ursprünglichem Wasser-gehalt in einem mit Watte verstopften Glase, dem diffusen Tageslicht ausgesetzt, bis zum 12. April 1899 aufgehoben,

3. eine Probe durch Filtration von der Hauptmenge Wasser befreit, feucht in einem verkorkten Glase im Dunkeln bis Mitte April 1899 aufgehoben.

2. und 3. wurden zur Untersuchung mit 25 Vol-Proc.  $H_2SO_4$  versetzt.

Es zeigten:

1. 13,36 Proc. Fett
2. 3,99
3. 1,85

Wie vorauszusehen, war die Wirkung der Mikroorganismen im Dunkeln eine intensivere als im Tageslicht. Auch der Unterschied in der Fettabnahme bei den Versuchen mit den Fässern ist leicht erklärlisch, da die Lebenstähigkeit der Mikroorganismen im Sommer eine intensivere als im Winter bei theilweise gefrorenem Boden ist.

In der Annahme, dass die Mikroorganismen die Fette bez. höheren Fettsäuren zu niederen Fettsäuren gespalten und oxydirt haben könnten, wurde das schwefelsäure-haltige Filtrat von Probe 2 und 3 auf Essigsäure und Buttersäure geprüft, doch konnte weder durch die Schwefelsäure-Alkoholreac-tion, noch durch Eisenchlorid etwas nachgewiesen werden. Die Fette und Fettsäuren dürften wohl bis zur Kohlensäure oxydirt werden, wofür auch die besonders heftige Kohlensäureentwicklung der Proben 2 und 3 bei Säurezusatz spricht.

#### Zusammenstellung der Resultate.

1. Der Klärbeckenschlamm enthält ein leicht verseifbares Gemisch von Fetten und freien Fettsäuren; ein Theil der letzteren ist an Basen gebunden.

2. Abgelagerte Schlammproben aus dem Schlammbecken wiesen einen Fettgehalt von 2,27 Proc. auf, von denen 27,8 Proc. an Basen gebundene Fettsäuren waren.

3. Der frische, den Kammern entnommene Schlamm zeigt einen Gesamtfettgehalt (einschl. gebundener Fettsäuren), der je nach der Entnahmestelle und der Zeit der Entnahme 3,38 bis 26,79 Proc. beträgt.

4. Der an der Wasseroberfläche der Kammern flottirende Schaum enthält bis 80,29 Proc. Fett (einschl. gebundener Fettsäuren).

5. Die grösste Menge des von den Sielwässern mitgeführten Fettes setzt sich von der Mitte bis

zum Ende der Klärkammern nieder, während der Schlamm der Einlaufgallerie einen relativ geringen Fettgehalt aufweist.

6. Unter Zugrundelegung der Probenahmeergebnisse von Mai bis Juli 1893 wurden im Jahre 1893 etwa 698 476 k Fett von den Frankfurter Sielwässern weggeschwemmt; das ergibt auf den Kopf der Bevölkerung etwa 3,58 k pro Jahr (aus Seife, unverdautem Fett, Spülicht u. s. w.).

7. Die an Basen gebundenen Fettsäuren werden successives und erst bei Zusatz grösserer Säremengen (35 bis 50 Gewichtsproc.) vollständig frei. Die zugesetzte Schwefelsäure dürfte sich zunächst mit dem Kalk, weitere Mengen mit Aluminium und Eisen verbinden.

8. Das Eisen ist in dem Schlamm als Oxydul enthalten.

9. Das in dem Klärbeckenschlamm aufgehäu-fte Fett wird binnen wenigen Monaten bis auf einen kleinen Bruchtheil durch die Thätigkeit von Mikro-organismen vernichtet (wahrscheinlich zu Kohlen-säure oxydirt), und zwar findet diese Aufzehrung vollständiger im Dunkeln und bei Sommertemperatur als im Hellen und bei Wintertemperatur statt.

Es ist mir ein Bedürfniss, den Herren vom Frankfurter Tiefbauamt, insbesondere Herrn Baurath Lindley, für ihr stetes Entgegenkommen und ihre werthvolle Unterstützung, sowie Herrn Prof. Dr. Lafar (in Wien) für seine Litteraturnachweise meinen besten Dank auszusprechen.

#### Über die Methode von Stutzer und Hartleb zur Bestimmung der gebundenen Kohlen-säure bez. des in der Ackererde enthaltenen kohlensauren Kalks.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Moor-Versuchsstation.)

Von  
Dr. H. Schütte.

Das Bestreben des Verbandes der land-wirtschaftlichen Versuchsstationen geht schon seit einiger Zeit dahin, auch die kalkhaltigen Düngemittel einer ständigen Controle zu unterwerfen. Ermöglicht wird dies nur dann, wenn die Untersuchungsmethode eine einfache, möglichst wenig zeitraubende, dabei aber doch genaue ist, und deren Kosten ausserdem in einem angemessenen Verhältniss zu dem relativ niedrigen Preise der kalk-haltigen Meliorationsmittel stehen.

Die von der letzten Hauptversammlung des Verbandes landw. Vers.-Stationen nach dem Vorschlage von Tacke angenommene Methode für die Werthermittlung von Ge-mischen von Kalkdüngemitteln verschiedener Art (Ätzkalk, gelöschter Kalk mit Mergel) dürfte diesen Anforderungen in genügender Weise entsprechen; von den Methoden zur