

Modifizierte Chlorbestimmung für die Abwasserdesinfektion mittels Chlorkalk.

(Mitteilung aus dem Hygienischen Institut zu Hamburg.)

Von R. Schultz, Assistent am Institut.

Wenngleich zu erwarten steht, daß nur in seltenen Fällen die Desinfektion der gesamten Abwassermenge ganzer Städte sich notwendig erweisen wird, so gewinnt doch die Desinfektion von Abwässern zunehmend an praktischer Bedeutung. Vorwiegend wird es sich allerdings für absehbare Zeit nur um die Desinfektion der Abflüsse von Krankenhäusern, Genesungsheimen, Invalidenheimen und ähnlichen Anstalten handeln.

Aus der großen Reihe der für diese Zwecke in Vorschlag gekommenen Desinfektionsmittel haben nur wenige dauernd Eingang in die Praxis gefunden, da man sich diese Desinfektionen sehr viel billiger vorgestellt hat, als sie tatsächlich sind. Auf Grund früher angestellter Versuche¹⁾ wurde z. B. die Schlußfolgerung gezogen, daß es gelingen werde, durch einen Zusatz von Ätzkalk zum Abwasser im Verhältnis von 1:1000 während 1—1½ stündiger Einwirkungsdauer eine sichere Desinfektion zu erzielen. Eingehende Kontrollversuche haben jedoch die Unhaltbarkeit dieser Behauptungen bewiesen, obgleich man zu noch höheren Konzentrationen und langer Einwirkungsdauer überging.

Nachweislich am rationellsten und wirksamsten gestaltet sich nach dem heutigen Stande unserer Erkenntnis die Desinfektion von Abwässern bei Benutzung von Chlorkalk, denn es gelingt bei relativ verdünnten Schmutzwässern mit bei weitem geringeren Mengen Chlorkalk, die schädlichen, nicht sporentragenden Bakterien abzutöten²⁾.

Die Kontrolle über diese Desinfektionsmethode geschieht seither noch auf bakteriologischem Wege. Da dieselbe jedoch wenigstens 48 Stunden in Anspruch nimmt, überdies eine gewisse bakteriologische Routine voraussetzt, schien es Herrn Prof. Dunbar wünschenswert, den Versuch zu machen, an Stelle der zeitraubenden bakteriologischen

Kontrolle eine einfachere und kürzere chemische Methode zu setzen.

Dieser Frage suchte ich im folgenden näher zu treten, indem ich mich ausschließlich auf die Desinfektion mit Chlorkalk beschränkte, welcher mit mindestens 30 Proz. wirksamen Chlors verwendet wurde³⁾.

Gestützt auf die Erkenntnis, daß frische Abwässer nach beendeter Desinfektion stets noch eine gewisse Menge wirksames Chlor aufweisen, mußte versucht werden, Beziehungen des letzteren zu den ursprünglich zugesetzten Chlorkalkmengen, bez. dessen wirksamem Chlor aufzufinden. Da jedoch vielfach nur Spuren an Chlor zurückbleiben, so waren hinsichtlich ihrer Zuverlässigkeit und Schärfe die höchsten Anforderungen an die verwendete Chlorbestimmungsmethode zu stellen.

Die seitherige Art der Bestimmung des wirksamen Chlors in Hypochloriten gestaltet sich am einfachsten auf jodometrischem Wege nach der bequem ausführbaren Methode von R. Wagner⁴⁾, welche auch im Arzneibuch für das Deutsche Reich Eingang gefunden hat. Nach dieser Methode wird das zu prüfende chlorhaltige Wasser mit einer Jodkaliumlösung versetzt, mit Salzsäure schwach angesäuert und das ausgeschiedene Jod mit einer $\frac{1}{10}$ N.-Thiosulfatlösung bis zum Verschwinden der Jodstärkefärbung titriert.

Diese Methode hat sich auch in geübter Hand für die Bestimmung des wirksamen Chlors in reinen Wässern stets bewährt. Anders liegen die Verhältnisse bei der Prüfung desinfizierter Abwässer und Schmutzwässer. Hier versagt in vielen Fällen die seitherige Bestimmungsart, da sich sowohl im Chlorkalk, als auch in den damit desinfizierten Abwässern Verunreinigungen vorfinden, welche bei Gegenwart von Salzsäure aus Jodkalium Jod in Freiheit setzen und daher eine größere Menge wirksames Chlor vortäuschen, als tatsächlich vorhanden ist⁵⁾.

³⁾ Da der Chlorkalk des Handels gewöhnlich 34 Proz. beträgt, so ist dies Postulat leicht zu erfüllen.

⁴⁾ Wagner, Dingl. polytechn. Journ. 154, 146 und 176, 131. Siehe auch O. Winkler, Maßanalyse 1898.

⁵⁾ lyotibhushan Bhaduri, Zeitschr. f. anorg. Ch. 13, 385/406.

¹⁾ Pfuhl, Zeitschr. f. Hygiene 1892, 12, 509.

²⁾ Dunbar und Zirn, Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Medizin 1898, 16, 137.

Nach der Wagnerschen Methode wurden im hiesigen Institut anfänglich sämtliche Chlortitrations ausgeführt. Doch gelang es nicht mit Sicherheit, den Endpunkt der Titration scharf zu erkennen, vielmehr trat stets nach Verlauf weniger Sekunden starke Nachbläuung ein, die, von störenden Verunreinigungen hervorgerufen, selbst bei erneutem Hinzufügen von Thiosulfatlösung nicht verschwand.

Die Art der Verunreinigungen ist unschwer in dem hohen Gehalt der desinfizierten Abwässer an oxydierenden Substanzen in Form von Eisenoxyd und Calciumchlorat⁶⁾ zu finden. Während aber in dem zur Desinfektion verwendeten technischen Chlorkalk beide Verunreinigungen nur in relativ geringen Mengen auftreten (bis zu 0,25 Proz.), wie später gezeigt werden soll, führen die Abwässer, besonders solche größerer Stadtteile, häufig sehr erhebliche Mengen von Eisensalzen in Form von Eisensulfid und Eisenbicarbonat mit sich, die, nach ihrer Oxydation durch Chlorkalk, einen integrierenden Bestandteil der schädlichen Gesamtverunreinigungen ausmachen. Aber selbst die an sich indifferente Kohlensäure, welche in Abwässern bekanntlich niemals fehlt und an dem Zerfall des Chlorkalks während der Desinfektion hervorragenden Anteil nimmt, gibt zum Entstehen von Verunreinigungen Anlaß, indem dieselbe unterchlorige Säure in Freiheit setzt, die sich bei Gegenwart von Carbonaten zu Chlorsäure bez. Calciumchlorat umsetzt⁷⁾.

Modifizierte Chlorbestimmung.

Die Abänderung der Wagnerschen Methode bestand darin, daß an Stelle der starken Salzsäure die schwächere Essigsäure gesetzt wurde. Der Erfolg war ein über Erwarten günstiger. Während in salzsaurer Lösung bereits wenige Sekunden nach beendeter Titration eine schnell fortschreitende Nachbläuung beobachtet wird, die auch durch wiederholtes Hinzufügen neuer Mengen von Thiosulfatlösung nicht zum Verschwinden gebracht werden kann, ist die essigsäure Jodlösung von diesem Übelstande eine viel längere Zeit frei, so daß selbst beim längeren Stehen, bis zu ca. $\frac{1}{2}$ Stunde, aus-titrierte Lösungen keine Nachbläuung zeigen. Dabei hat die Essigsäure den Vorzug, den störenden Einfluß des Eisenoxyds⁸⁾ und des Calciumchlorats gänzlich auszuschalten. An

der Hand zahlreicher Versuche habe ich feststellen können, daß die eben beschriebene Modifikation der Wagnerschen Methode genügt, um für alle Fälle anwendbar zu sein, vorausgesetzt, daß stark färbende Beimengungen ausgeschlossen sind.

Da in Verfolg dieser Untersuchungen mehrere 100 Chlorbestimmungen in Abwässern ganz verschiedener Beschaffenheit auszuführen waren, erschien es zweckmäßig, auf 1 g Chlor im multiplen Verhältnis eingestellte Thiosulfatlösungen nachstehender Konzentration zu verwenden:

Thiosulfatlösung a: 1 ccm

$$= 0,0350287 \text{ g Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{aq} = 0,0050 \text{ g Chlor}$$

Thiosulfatlösung b: 1 ccm

$$= 0,0070057 \text{ g Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{aq} = 0,0010 \text{ g Chlor}$$

Thiosulfatlösung c: 1 ccm

$$= 0,0035029 \text{ g Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{aq} = 0,0005 \text{ g Chlor}$$

Thiosulfatlösung d: 1 ccm

$$= 0,0007006 \text{ g Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{aq} = 0,0001 \text{ g Chlor}$$

und diese mittels korrespondierender Bichromatlösungen von folgendem Wirkungs-wert nach Salkowsky⁹⁾ einzustellen:

$$\text{a: } 1 \text{ ccm} = 0,0069235 \text{ g H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$$

$$= 1 \text{ ccm Thiosulfatlösung a}$$

$$\text{b: } 1 \text{ ccm} = 0,0013847 \text{ g H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$$

$$= 1 \text{ ccm Thiosulfatlösung b}$$

$$\text{c: } 1 \text{ ccm} = 0,0006924 \text{ g H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$$

$$= 1 \text{ ccm Thiosulfatlösung c}$$

$$\text{d: } 1 \text{ ccm} = 0,0001385 \text{ g H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$$

$$= 1 \text{ ccm Thiosulfatlösung d}$$

Unter Verwendung oben angeführter Thiosulfatlösungen, einer im Verhältnis von 1:1 verdünnten konz. Essigsäure (spez. Gew. 1,064) einer 5-proz. Jodkaliumlösung und einer 1-proz. Lösung von „löslicher Stärke“, gestaltet sich vorerst die Chlorkalkbestimmung wie folgt:

1. 5 g Chlorkalk werden genau abgewogen in einer Porzellanreibschale mit ca. 5 ccm dest. Wasser angerieben und in einem 1 l-Meßkolben bis zur Marke aufgefüllt.

2. 100 ccm der sub 1. hergestellten Chlorkalklösung (entsprechend 0,5 g Chlorkalk) werden einem Gemisch von 25 ccm Jodkaliumlösung und 25 ccm Essigsäure zugefügt und zuerst mit Thiosulfatlösung a bis zur schwachen Gelbfärbung, sodann unter Zusatz von 1 ccm Stärkelösung mit Thiosulfatlösung c bis zum Verschwinden der Blaufärbung titriert.

Als Beleg für die Anwendbarkeit der Essigsäure für die Bestimmung des wirk-samen Chlors habe ich mehrere Proben Chlorkalk aus den hiesigen Krankenhäusern und Desinfektionsanstalten, sowohl nach der Wagnerschen, als auch nach der modifi-zierten Methode untersucht.

⁶⁾ Treadwell, Analyt. Chemie 1902, II, 446.

⁷⁾ Winteler, Zeitschr. f. angewandte Chemie 1902, XV, 778.

⁸⁾ Topf, Zeitschr. f. analyt. Chemie 1887, 26, 300.

⁹⁾ Journ. f. prakt. Chemie 103, 351. Zeitschr. f. analyt. Chem. 8, 74.

Nachstehende Tabelle zeigt die erhaltenen Resultate.

wirksamen Chlors nach Wagner. Andererseits ergaben mehrere Chlorbestimmungen in

Tabelle I.

| Probe No. | Modifizierte Methode | | | Wagnersche Methode | | | Differenz der modifizierten Methode gegen die Wagner- sche Methode Chlor Proz. |
|------------------|---------------------------------|--------------------------------|--|---------------------------------|-----------------|--|--|
| | Natriumthiosulfat verbraucht | | Chlorkalk enthält Chlor Proz. | Natriumthiosulfat verbraucht | | Chlorkalk enthält Chlor Proz. | |
| | Lösung ¹⁰⁾ a ccm | Lösung ¹¹⁾ c ccm | | Lösung a ccm | Lösung c ccm | | |
| 1 | 31,50 | 3,55 | 31,855 | 31,50 | 4,45 | 31,945 | — 0,090 |
| 2 | 32,00 | 5,00 | 32,500 | 32,00 | 6,70 | 32,670 | — 0,170 |
| 3 | 33,00 | 4,20 | 33,420 | 33,00 | 6,50 | 33,650 | — 0,230 |
| 4 | 30,00 | 12,45 | 31,245 | 30,00 | 13,95 | 31,395 | — 0,150 |
| 5 | 28,95 | 11,28 | 30,078 | 28,95 | 12,35 | 30,185 | — 0,107 |

Hieraus ist ersichtlich, daß die modifizierte Methode gegen die Wagnersche Methode durchgehend einen geringeren Betrag wirksames Chlor ergibt, und zwar um 0,09 bis 0,23 Proz. weniger Cl_2 , d. h. also bei der neuen Methode kommt der störende Einfluß der oben genannten Verunreinigungen nicht mehr zur Geltung. Diese Voraussetzung, daß der störende Einfluß der Verunreinigungen lediglich durch die Verwendung der Salzsäure hervorgerufen wird, d. h. letztere für den Mehrbefund an wirksamem Chlor heranzuziehen ist, zeigt Versuch No. 5 der Tabelle. Es wurde hier bei der modifizierten Methode ein Minusbetrag von — 0,107 Proz. wirksamen Chlors gegen die Wagnersche Methode erhalten. Als jedoch die von der Chlorbestimmung nach der modifizierten Methode rückständige essigsäure Lösung mit 20 ccm konz. Salzsäure (spez. Gew. 1,124) versetzt, abermals bis zum Verschwinden der nunmehr wieder eingetretenen Bläuung mit Thiosulfatlösung c titriert wurde, lieferte ein Verbrauch derselben von 1,00 ccm noch + 0,100 Proz. wirksames Chlor, ein Wert, welcher sich nahezu vollständig mit dem oben erhaltenen Fehlbetrag deckt.

Um nun ferner einen Anhalt für die Höhe der auf Eisenoxyd und Calciumchlorat entfallenden Einzelbeträge an wirksamem Chlor bei der Wagnerschen Methode zu erlangen, wurde der gleiche Versuch No. 5 herangezogen.

Zu dem Zweck wurde einerseits in 100 ccm der ursprünglichen Chlorkalklösung (= 0,5 gr Chlorkalk) durch wiederholtes Eindampfen mit überschüssiger Salzsäure bis zur Trockene das darin enthaltene Eisenoxyd kolorimetrisch bestimmt und zu 0,004 g Fe_2O_3 gefunden; dies entspricht 0,08 Proz. Fe_2O_3 im angewendeten Chlorkalk oder einem Mehrbefund von + 0,036 Proz.

dem durch Cellulose eisenfrei erhaltenen Filtrat, bezogen auf Chlorkalk, in Substanz als Mittelwert aus mehreren Bestimmungen nach der

Wagnerschen Methode . . 29,83 Proz. Cl_2
Modifizierten Methode . . 29,75 Proz. Cl_2
Differenz + 0,08 Proz. Cl_2

und die von der modifizierten Chlorbestimmung rückständige Lösung nach dem Hinzufügen von konz. Salzsäure (20 ccm) einen Mehrbefund von + 0,050 Proz. wirksamen Chlors, also im Mittel eine Differenz der Wagnerschen Methode gegen die modifizierte Methode von + 0,065 Proz. wirksamen Chlors. Da durch den Titrierprozeß der Einfluß des Eisenoxyds ausgeschaltet ist, so kann die noch bestehende Differenz von + 0,065 Proz. Cl_2 , bezogen auf Chlorkalk, nur auf die Anwesenheit von Calciumchlorat zurückgeführt werden, welches als verunreinigender Bestandteil des Chlorkalks bis zu 0,2 Proz. des wirksamen Chlors ausmachen kann¹²⁾.

Demnach entfallen auf das durch Filtration beseitigte Eisenoxyd noch + 0,042 Proz. des gesamten nach der Wagnerschen Methode überschüssig gefundenen wirksamen Chlors, ein Betrag, welcher mit dem für das oben gefundene Eisenoxyd (0,08 Proz.) berechneten von + 0,036 Proz. Cl_2 recht gut übereinstimmt.

Der Rückgang der Chlorkalklösung an Gesamtchlor, durch die in der Cellulose während der Filtration stattfindende Oxydation, ist ohne Einfluß auf die gewonnenen Resultate, da der Reaktionsverlauf bei beiden Methoden der gleiche ist.

Wenn alle diese Momente praktisch auch keine große Rolle spielen, so mußten sie doch des theoretischen Interesses wegen ausführlicher mitgeteilt werden.

¹²⁾ Lunge u. Schoch, Berichte 1887, 1477.
Böckmann, Chem.-techn. Untersuch. Bd. I. 468.

¹⁰⁾ 1 ccm = 1 Proz. wirksames Chlor.

¹¹⁾ 1 ccm = 0,1 - - -

Chlorbestimmung in desinfizierten Abwässern nach der Wagnerschen und modifizierten Methode.

Die Untersuchung der Abwässer auf wirksames Chlor nach erfolgter Desinfektion wurde in nachstehender Weise ausgeführt.

100 ccm desinfiziertes Abwasser werden einem Gemisch von 5 ccm Jodkaliumlösung und 2 ccm Essigsäure zugefügt; das ausgeschiedene Jod wird erst mit Thiosulfatlösung c bis zur schwachen kanariengelben Färbung und sodann unter Zufügung von 1 ccm Stärkelösung mit Thiosulfatlösung d bis zum Verschwinden der Jodstärkereaktion titriert. Es genügt in vielen Fällen auch ein Titrieren mit Thiosulfatlösung c allein. Aus dem 10-fachen Produkt der verbrauchten Anzahl ccm Thiosulfatlösung c und d erfährt man durch Multiplikation mit dem zugehörigen Chlorfaktor den Gehalt von 1 l desinfiziertem Abwasser an wirksamen Chlor.

Stark verunreinigte Abwässer bez. solche mit färbenden Verunreinigungen titriert man auf Farbgleichheit. Die Titration gilt als beendet, wenn 5 Minuten nach Eintritt der Entfärbung bez. Farbgleichheit kein Farberückschlag mehr stattfindet.

Tabelle IIa.

Titrierung der Abwasserproben nach der Wagnerschen Methode.

| Journ.-No. | Chlorkalk ¹³⁾ : Abwasser | | mg Chlor pro 1 l | | Chlor gefunden Proz. |
|------------|-------------------------------------|------------------------------|------------------|----------|-------------------------|
| | angewendet | nach 2stünd. Stehen gefunden | angewendet | gefunden | |
| 432 | 1:4000 | 1:21 000 | 74,1 | 14,2 | 19,1 |
| - | 1:5000 | 1:28 000 | 59,3 | 10,6 | 17,9 |
| - | 1:6000 | 1:30 000 | 49,4 | 9,9 | 19,9 |
| - | 1:7000 | 1:39 000 | 42,4 | 7,8 | 18,4 |
| - | 1:8000 | 1:42 000 | 37,1 | 7,1 | 19,1 |
| - | 1:9000 | - | 32,9 | 7,1 | 21,5 |
| - | 1:10 000 | 1:47 000 | 29,7 | 6,4 | 21,5 |
| 455 | 1:7000 | 1:15 000 | 46,7 | 19,6 | 42,0 |
| - | 1:10 000 | 1:19 000 | 32,7 | 15,7 | 48,1 |
| - | 1:15 000 | 1:49 000 | 21,8 | 6,1 | 28,0 |
| - | 1:20 000 | 1:70 000 | 16,4 | 4,3 | 25,7 |
| 517 | 1:7000 | 1:32 000 | 42,9 | 9,4 | 21,9 |
| - | - | 1:40 000 | - | 7,5 | 17,5 |
| - | - | 1:46 000 | - | 6,5 | 15,2 |
| 518 | - | 1:15 000 | - | 20,0 | 46,7 |
| 521 | - | 1:12 000 | - | 25,5 | 62,7 |
| 531 | - | 1:10 000 | - | 29,0 | 67,6 |

Die Titrierungen fanden 2 Stunden nach erfolgter Desinfektion statt. Darnach ergibt die am Ende eines jeden Versuchs ausgeführte Titrierung, daß sowohl die Chlorkalkkonzentration (Verhältnis von Chlorkalk zu Abwasser) als auch das in mg Cl₂ pro 1 l ausgedrückte wirksame Chlor sprunghaft abnehmen, und zwar entspricht der geringsten Chlorkalkkonzentration der niedrigste Betrag an wirksamem Chlor. Das Prozentverhältnis

des letzteren zeigt im Gegensatz hierzu keinerlei Regelmäßigkeit, sondern steigt und fällt ohne mit der Chlorkalkkonzentration in Beziehung zu stehen. Besonders markant ist das Beispiel No. 517, welches ein im Chlorkalkverhältnis 1:7000 desinfiziertes faulendes Abwasser wiedergibt. Bei drei nebeneinander ausgeführten Titrationen desselben wurden gänzlich abweichende Werte bis zu 2,9 mg Cl₂ entsprechend 6,7 Proz. Cl₂ gefunden, trotzdem Gleichheit der Beträge an wirksamem Chlor zu erwarten war. Diese Befunde stehen offenbar in Widerspruch mit den an reinen Chlorkalklösungen gemachten Erfahrungen, nach welchen verdünnte Chlorkalklösungen einen schnelleren Zerfall erleiden, als konzentriertere.

Ganz anders verhielt es sich, wenn an Stelle der Wagnerschen die modifizierte Methode angewendet wurde.

Tabelle IIb.

Titrierung der Abwässer nach der modifizierten Methode.

| Journ.-No. | Chlorkalk: Abwasser | | Zeit der Desinfektion Std. | mg Chlor pro 1 l | | Proz. Chlor |
|------------|---------------------|------------|----------------------------|------------------|------|-------------|
| | Angew. | Gef. | | Angew. | Gef. | |
| 657 | 1: 6 000 | 1: 75 000 | 1/2 | 50,0 | 4,0 | 8,0 |
| - | - | 1: 80 000 | 1 | - | 3,6 | 7,3 |
| - | - | 1: 85 000 | 1 1/2 | - | 3,5 | 6,9 |
| - | - | 1: 90 000 | 2 | - | 3,3 | 6,6 |
| - | 1: 7 000 | 1: 95 000 | 1/2 | 42,9 | 3,2 | 7,5 |
| - | - | über | - | - | - | - |
| - | - | 1: 100 000 | 1 | - | 2,8 | 6,5 |
| - | - | 1: 110 000 | 1 1/2 | - | 2,7 | 6,2 |
| - | - | 1: 120 000 | 2 | - | 2,5 | 5,9 |
| - | 1: 8 000 | 1: 120 000 | 1/2 | 37,5 | 2,6 | 7,0 |
| - | - | 1: 130 000 | 1 | - | 2,4 | 6,3 |
| - | - | 1: 140 000 | 1 1/2 | - | 2,1 | 5,6 |
| - | - | 1: 160 000 | 2 | - | 1,9 | 5,0 |
| 658 | 1: 7 000 | 1: 28 000 | 1/2 | 42,9 | 10,8 | 25,2 |
| - | - | 1: 31 000 | 1 | - | 9,6 | 22,3 |
| - | - | 1: 34 000 | 1 1/2 | - | 8,9 | 20,7 |
| - | - | 1: 36 000 | 2 | - | 8,4 | 19,5 |
| - | 1: 8 000 | 1: 40 000 | 1/2 | 37,5 | 7,5 | 19,9 |
| - | - | 1: 46 000 | 1 | - | 6,5 | 17,3 |
| - | - | 1: 47 000 | 1 1/2 | - | 6,3 | 16,8 |
| - | - | 1: 50 000 | 2 | - | 6,0 | 16,0 |
| - | 1: 9 000 | 1: 80 000 | 1/2 | 33,3 | 3,8 | 11,4 |
| - | - | 1: 100 000 | 1 | - | 3,0 | 9,0 |
| - | - | 1: 120 000 | 1 1/2 | - | 2,5 | 7,7 |
| - | - | 1: 130 000 | 2 | - | 2,3 | 7,0 |
| 1 | 1: 7 000 | 1: 11 000 | 1/2 | 42,9 | 26,2 | 61,1 |
| - | - | 1: 13 000 | 1 | - | 23,9 | 55,6 |
| - | - | 1: 14 000 | 2 | - | 21,1 | 49,2 |
| - | - | 1: 28 000 | 18 | - | 10,6 | 24,7 |
| - | 1: 9 000 | 1: 15 000 | 1/2 | 33,3 | 19,6 | 59,2 |
| - | - | 1: 17 000 | 1 | - | 17,5 | 53,1 |
| - | - | 1: 21 000 | 2 | - | 14,3 | 43,2 |
| - | - | 1: 50 000 | 18 | - | 5,9 | 17,7 |
| - | 1: 12 000 | 1: 22 000 | 1/2 | 25,0 | 13,9 | 52,6 |
| - | - | 1: 27 000 | 1 | - | 11,3 | 45,2 |
| - | - | 1: 34 000 | 2 | - | 8,8 | 35,2 |
| - | - | 1: 111 000 | 18 | - | 2,7 | 10,6 |

¹³⁾ 30,00 Proz. wirksames Chlor.

Hier findet nunmehr mit abnehmender Chlorkalkkonzentration ein regelmäßiger Abfall in den Mengen des resultierenden Chlors statt; die vorstehende Tabelle IIb bedarf daher keiner besonderen Erläuterung.

Bemerkenswert ist, daß der Chlorverbrauch innerhalb der ersten Minuten nach Zusatz des Chlorkalkes viel erheblicher ist, als in späteren Zeitabschnitten.

Faulendes Abwasser No. 657 aus Krankenhaus A.

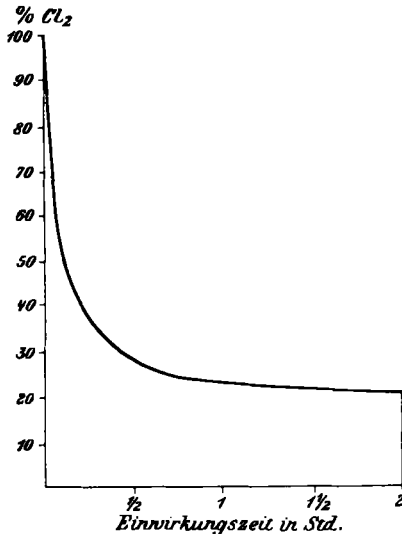


Fig. 1.

Beistehende Kurven (Fig. 1 u. 2) mögen dies veranschaulichen.

Am deutlichsten treten die Vorzüge der modifizierten Methode vor der Original-Wagnerschen hervor, wenn die Resultate beider Methoden an ein und denselben Abwässern verglichen werden.

Beistehende Tabellen IIc No. 1—3 sind nach den vorausgegangenen Erläuterungen

ohne weiteres verständlich. Es ergibt sich, daß bei dem Abwasser Krankenhaus A (Tabelle IIc 1) mit abnehmender Chlorkalkkonzentration die Differenz der Wagnerschen Methode gegen die modifizierte Methode zunimmt und zwar insofern, als bei der Wagnerschen Methode stets relativ mehr Chlor gefunden wurde. Deutlicher spricht sich dies noch in Tabelle IIc 2 und IIc 3

Faulendes Abwasser No. 658 aus Krankenhaus B.

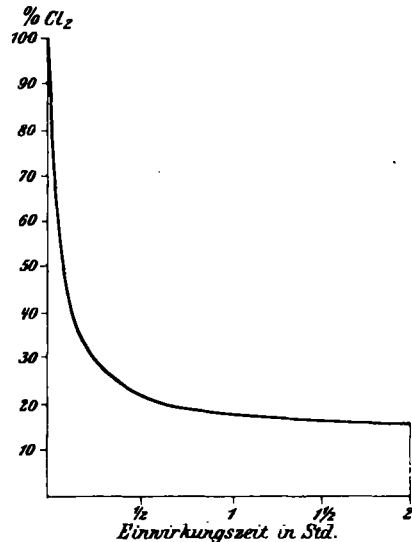


Fig. 2.

aus, wo die Differenz beider Methoden bis + 21,67 steigt. Allgemein ausgedrückt ist der Methodenfehler nach Wagner um so größer, je geringer die zu titrierende Menge wirksamen Chlors ist. Aus dem letzten Versuch ergibt sich auch, daß im wesentlichen die Einwirkung des Chlors auf das Abwasser nach 2 Stunden zu Ende ist, die gefundenen Chlormengen sich wenig oder gar nicht mehr ändern.

Tabelle IIc1.

1. Frisches Abwasser aus Krankenhaus A.

| Laufende No. | Verhältnis der Desinfektion Chlorkalk : Abwasser | | Zeit der Desinfektion Std. | mg Cl ₂ pro 1 l | | Proz. Chlor | |
|-------------------------------|---|-----------|-------------------------------|----------------------------|----------|-------------|-----------|
| | Angewendet | Gefunden | | Angew. | Gefunden | Gefunden | Differenz |
| 1 _M ¹⁴⁾ | 1: 5 000 | 1: 7 000 | 1/4 | 60,00 | 43,75 | 72,92 | |
| 1 _W | - | - | - | - | 45,00 | 75,00 | + 2,08 |
| 2 _M | - | 1: 8 000 | 2 | - | 37,50 | 62,50 | |
| 2 _W | - | - | - | - | 38,75 | 64,58 | + 2,08 |
| 1 _M | 1: 7 000 | 1: 10 000 | 1/4 | 42,86 | 31,00 | 72,35 | |
| 1 _W | - | 1: 9 000 | - | - | 32,00 | 74,67 | + 2,32 |
| 2 _M | - | 1: 12 000 | 2 | - | 25,75 | 60,08 | |
| 2 _W | - | 1: 11 000 | - | - | 27,50 | 64,17 | + 4,09 |
| 1 _M | 1: 10 000 | 1: 14 000 | 1/4 | 30,00 | 20,75 | 69,17 | |
| 1 _W | - | 1: 13 000 | - | - | 22,75 | 75,83 | + 6,66 |
| 2 _M | - | 1: 19 000 | 2 | - | 16,00 | 53,33 | |
| 2 _W | - | 1: 17 000 | - | - | 17,75 | 59,17 | + 5,84 |

¹⁴⁾ Der Index W bedeutet Wagnersche Methode, der Index M bedeutet modifizierte Methode.

Tabelle IIc2.
2. Frisches Abwasser aus Krankenhaus B.

| Laufende No. | Verhältnis der Desinfektion Chlorkalk : Abwasser | | Zeit der Desinfektion Std. | mg Cl ₂ pro 1 l | | Proz. Chlor | |
|----------------|---|------------|-------------------------------|----------------------------|----------|-------------|-----------|
| | Angewendet | Gefunden | | Angew. | Gefunden | Gefunden | Differenz |
| 1 _M | 1: 2 000 | 1: 2 000 | 1/4 | 150,00 | 126,25 | 84,17 | |
| 1 _W | - | - | - | - | 128,25 | 85,48 | + 1,31 |
| 2 _M | - | 1: 3 000 | 1/2 | - | 123,75 | 82,50 | |
| 2 _W | - | 1: 2 000 | - | - | 125,75 | 83,80 | + 1,30 |
| 3 _M | - | 1: 3 000 | 1 | - | 118,00 | 78,67 | |
| 3 _W | - | - | - | - | 121,50 | 81,00 | + 2,33 |
| 4 _M | - | - | 2 | - | 112,50 | 75,00 | |
| 4 _W | - | - | - | - | 114,75 | 76,50 | + 1,50 |
| 1 _M | 1: 7 000 | 1: 10 000 | 1/4 | 42,86 | 28,75 | 67,07 | |
| 1 _W | - | - | - | - | 31,25 | 72,92 | + 5,85 |
| 2 _M | - | 1: 11 000 | 1/2 | - | 27,25 | 63,57 | |
| 2 _W | - | - | - | - | 28,25 | 65,92 | + 2,35 |
| 3 _M | - | 1: 12 000 | 1 | - | 24,25 | 56,60 | |
| 3 _W | - | 1: 11 000 | - | - | 27,25 | 63,57 | + 6,97 |
| 4 _M | - | 1: 15 000 | 2 | - | 20,00 | 46,67 | |
| 4 _W | - | 1: 14 000 | - | - | 22,00 | 51,32 | + 2,00 |
| 1 _M | 1: 20 000 | - | 1/4 | 15,00 | - | - | |
| 1 _W | - | - | - | - | - | - | |
| 2 _M | - | 1: 40 000 | 1/2 | - | 50,00 | 50,00 | + 21,67 |
| 2 _W | - | 1: 28 000 | - | - | 71,67 | 71,67 | |
| 3 _M | - | 1: 60 000 | 1 | - | 33,33 | 33,33 | + 16,67 |
| 3 _W | - | 1: 40 000 | - | - | 50,00 | 50,00 | |
| 4 _M | - | 1: 100 000 | 2 | - | 20,00 | 20,00 | + 10,00 |
| 4 _W | - | 1: 65 000 | - | - | 30,00 | 30,00 | |

Tabelle IIc3.
Frisches Abwasser aus Krankenhaus C.

| Laufende No. | Verhältnis der Desinfektion Chlorkalk : Abwasser | | Zeit der Desinfektion Std. | mg Cl ₂ pro 1 l | | Proz. Chlor. | |
|----------------|---|-----------|-------------------------------|----------------------------|----------|--------------|-----------|
| | Angewendet | Gefunden | | Angew. | Gefunden | Gefunden | Differenz |
| 1 _M | 1: 10 000 | 1: 15 000 | 1/2 | 30,00 | 20,00 | 66,66 | |
| 1 _W | - | 1: 14 000 | - | - | 22,25 | 74,17 | + 7,51 |
| 2 _M | - | 1: 16 000 | 1 | - | 19,25 | 64,13 | |
| 2 _W | - | 1: 14 000 | - | - | 21,25 | 70,84 | + 6,71 |
| 3 _M | - | 1: 17 000 | 1 1/2 | - | 18,00 | 60,00 | |
| 3 _W | - | 1: 15 000 | - | - | 20,50 | 68,33 | + 8,33 |
| 4 _M | - | 1: 17 000 | 2 | - | 17,25 | 57,60 | |
| 4 _W | - | 1: 15 000 | - | - | 19,75 | 65,83 | + 8,33 |
| 1 _M | 1: 15 000 | 1: 19 000 | 1/2 | 20,00 | 15,50 | 77,50 | |
| 1 _W | - | 1: 16 000 | - | - | 18,25 | 91,25 | + 13,75 |
| 2 _M | - | 1: 20 000 | 1 | - | 14,75 | 73,75 | |
| 2 _W | - | 1: 17 000 | - | - | 17,25 | 86,25 | + 12,50 |
| 3 _M | - | 1: 21 000 | 1 1/2 | - | 14,25 | 71,25 | |
| 3 _W | - | 1: 18 000 | - | - | 16,25 | 81,25 | + 10,00 |
| 4 _M | - | 1: 23 000 | 2 | - | 13,25 | 66,25 | |
| 4 _W | - | 1: 19 000 | - | - | 16,00 | 80,00 | + 13,75 |
| 1 _M | 1: 20 000 | 1: 27 000 | 1/2 | 15,00 | 11,00 | 73,33 | |
| 1 _W | - | 1: 23 000 | - | - | 13,00 | 86,67 | + 13,34 |
| 2 _M | - | 1: 29 000 | 1 | - | 10,25 | 68,33 | |
| 2 _W | - | 1: 24 000 | - | - | 12,75 | 85,00 | + 16,67 |
| 3 _M | - | 1: 30 000 | 1 1/2 | - | 10,00 | 66,67 | |
| 3 _W | - | 1: 25 000 | - | - | 12,00 | 80,00 | + 13,33 |
| 4 _M | - | 1: 32 000 | 2 | - | 9,50 | 63,33 | |
| 4 _W | - | 1: 27 000 | - | - | 11,00 | 73,33 | + 10,00 |

Hinsichtlich des Chlorverbrauchs in Abwässern ist aber noch auf einen anderen Punkt hinzuweisen. Das sind die reduzierenden bez. chlorbindenden Substanzen. In frischen Abwässern finden sich stets erhebliche Mengen Ammoniak (bis zu

100 mg) und ungesättigte organische Verbindungen, daneben in faulenden Abwässern, durch Zerfall der Eiweißkörper entstanden, Schwefelwasserstoff und Merkaptanverbindungen. Diese Substanzen sättigen sich, zufolge ihrer nahen chemischen Verwandtschaft

zu Oxydationsmitteln, offenbar zunächst mit dem Chlorkalk ab, ehe die eigentliche Desinfektion zur Wirkung kommt.

(Für frische und gefaulte Abwässer genügt es nach dem Geruche und der bekannten Schwefelwasserstoffreaktion auf Bleipapier zu unterscheiden; die gefaulten Abwässer kann man auch, falls sie stinkender Fäulnis anheimfallen, als stinkende Abwässer klassifizieren.)

Tabelle III.

| Laufende No. | Desinfektionsverhältnis Chlorkalk : Abwasser | Frische Abwässer Verbrauch | | Gefaulte Abwässer Verbrauch | |
|--------------|---|----------------------------|-----------------------|-----------------------------|-----------------------|
| | | mg Cl ₂ pro 1 l | Proz. Cl ₂ | mg Cl ₂ pro 1 l | Proz. Cl ₂ |
| 1 | 1 : 2 000 | 11,0 | 23,1 | 20,6 | 56,3 |
| 2 | 1 : 5 000 | 12,7 | 30,8 | 21,4 | 55,3 |
| 3 | 1 : 7 000 | 13,4 | 35,5 | 27,5 | 67,2 |
| 4 | 1 : 9 000 | 15,3 | 40,3 | 28,9 | 82,7 |
| 5 | 1 : 10 000 | 18,5 | 42,3 | 33,2 | 71,3 |
| 6 | 1 : 12 000 | 34,6 | 44,0 | 84,5 | 82,4 |

Als Beleg für den Mehrverbrauch an Chlor bei faulenden Abwässern mag Tabelle III dienen, welche Mittelwerte aus vielen Versuchen bei gleicher Chlorkalkkonzentration und 2-stündiger Desinfektionszeit darstellt.

dem Chlor und dem in seinem chemischen Verhalten dem Chlorkalk nahestehenden Permanganat. Möglicherweise ließen sich Beziehungen finden zwischen der Oxydierbarkeit des Abwassers und dem Verbrauch des Chlors bei der Chlorierung.

Die Oxydierbarkeit der Abwässer wurde nach der bekannten Kubelschen Methode ausgeführt. In der nachstehenden Tabelle IV sind frische, gefaulte und stinkende Abwässer nach diesen Gesichtspunkten aufgeführt und die Zahlenwerte für gleiche Chlorkalkkonzentration und gleiche Zeitdauer der Desinfektion nach aufsteigendem Kaliumpermanganatverbrauch geordnet.

Kurz zusammengefaßt ergibt die Tabelle, daß die Oxydierbarkeit im geraden Verhältnis steht zum Chlorverbrauch, dagegen im umgekehrten Verhältnis zu der Menge des vorhandenen wirksamen Chlors, ein Beweis dafür, daß tatsächlich die Oxydierbarkeit eines Abwassers in gewisser Weise einhergeht mit dem Verbrauch desselben an wirksamem Chlor.

Dies zeigt sich sowohl bei frischen wie gefaulten Wässern.

Sämtliche Versuche erstreckten sich auf die Abwässer von verschiedenen Kranken-

Tabelle IV.

| Beschaffen- heit der Abwässer | Lau- fende No. | Verhältnis der Desinfektion Chlorkalk : Abwasser | Zeitdauer der Desinfektion | Wirksames Chlor | | | Oxydierbar- keit in mg K Mn O ₄ pro 1 l |
|-------------------------------------|----------------------|--|----------------------------------|-----------------|------------|-------|---|
| | | | | vorhanden | verbraucht | | |
| | | | | mg pro 1 l | mg pro 1 l | Proz. | |
| A. Frische Abwässer | 1 | 1 : 5 000 | 2 Std. | 47,0 | 13,0 | 21,7 | 355,5 |
| | 2 | - | - | 39,5 | 20,5 | 34,1 | 869,0 |
| | 3 | 1 : 7 000 | sofort ¹⁵⁾ | 37,0 | 5,2 | 13,7 | 355,5 |
| | 4 | - | - | 27,0 | 15,9 | 37,0 | 882,0 |
| | 5 | - | 1/2 Std. | 35,1 | 10,8 | 23,6 | 280,4 |
| | 6 | - | - | 29,8 | 13,1 | 30,5 | 597,6 |
| | 7 | - | 1 Std. | 33,4 | 12,5 | 27,4 | 280,4 |
| | 8 | - | - | 23,9 | 19,0 | 44,4 | 616,0 |
| | 9 | - | 2 Std. | 30,1 | 12,8 | 29,8 | 324,8 |
| | 10 | - | - | 25,7 | 17,2 | 40,2 | 1093,5 |
| | 11 | 1 : 10 000 | - | 19,0 | 11,0 | 36,8 | 355,5 |
| | 12 | - | - | 15,7 | 14,3 | 51,9 | 689,5 |
| B. Gefaulte Abwässer | 1 | 1 : 5 000 | 2 Std. | 35,2 | 24,8 | 41,3 | 545,9 |
| | 2 | - | - | 21,8 | 38,2 | 63,8 | 2067,0 |
| | 3 | 1 : 7 000 | - | 31,8 | 11,1 | 37,8 | 470,8 |
| | 4 | - | - | 14,2 | 28,7 | 67,1 | 2067,0 |
| | 5 | 1 : 10 000 | - | 16,8 | 13,2 | 44,0 | 344,4 |
| | 6 | - | - | 10,0 | 20,0 | 66,7 | 847,0 |
| C. Stinkende Abwässer | 1 | 1 : 5 000 | 2 Std. | 28,0 | 21,0 | 35,0 | 271,2 |
| | 2 | - | - | 0,0 | 60,0 | 100,0 | 2863,2 |
| | 3 | 1 : 7 000 | - | 27,1 | 19,6 | 51,9 | 185,6 |
| | 4 | - | - | 11,0 | 31,9 | 74,4 | 533,0 |
| | 5 | 1 : 10 000 | - | 9,6 | 20,4 | 69,2 | 187,0 |
| | 6 | - | - | 1,6 | 28,4 | 94,8 | 331,0 |

Die sehr schwankenden Werte bei dem faulen Abwasser erklären sich durch die außerordentlich verschiedene Zusammensetzung desselben.

Es dürfte am Schluß noch interessant erscheinen, eine Parallele zu ziehen zwischen

häusern, staatlichen Instituten, technischen Betrieben, Auswandererhallen und der Versuchskläranlage.

¹⁵⁾ Bedeutet unmittelbar nach Chlorkalkzusatz titriert.

Betrachtet man die Gesamtergebnisse der Untersuchung, so darf die Modifizierung der Wagnerschen Methode insofern als wichtig sich erweisen, als nunmehr mit genügender Sicherheit in unreinen Wässern nach der Desinfektion mit Chlor der Chlorgehalt jederzeit bestimmt werden kann. Da bei einer gewissen Menge wirksamen Chlors alle pathogenen nicht sporenbildenden Bakterien abgetötet sind, wird die Möglichkeit eröffnet, mittels Chlorbestimmung diesen Punkt aufzufinden und damit eine stattgehabte Desinfektion nachweisen zu können.

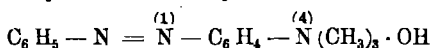
Im Hinblick auf diese Tatsachen wurde auch die vorliegende Arbeit auf Anregung des Herrn Prof. Dr. Dunbar unternommen und ausgeführt.

Azobenzoltrimethylammoniumhydroxyd als Farbstoff.

(Mitteilung aus dem Chemischen Institut
der Universität Halle a. S.)

Von D. Vorländer.

Die meisten der sog. basischen Farbstoffe (Aminoazofarbstoffe, Aminodiphenyl- und Aminotriphenylmethanderivate u. a.) sind aromatische Ammoniakabkömmlinge. Sie haben als solche nur äußerst schwach basische Eigenschaften und würden kaum ihren Namen als Basen verdienen, wenn der Name sich nicht durch langjährigen Gebrauch eingebürgert hätte. Mit Rücksicht darauf, daß diese basischen Eigenschaften in der Diskussion über die Färbetheorie eine große Rolle spielen, erscheinen mir einige Färbversuche mit einer wirklichen Farbbase, dem Hydroxyd des Trimethylammoniumazobenzols



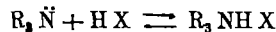
von Wert zu sein. Das orange gefärbte Ammoniumhydroxyd ist als Base fast so stark wie Kalium- oder Natriumhydroxyd, was durch Leitfähigkeitsbestimmungen festgestellt wurde. Wenn die Fähigkeit der sog. basischen Farbstoffe, sich mit der Wollfaser zu vereinigen, auf dem Charakter der Farbstoffe als Basen beruht, dann sollte das stark alkalische Ammoniumhydroxyd ein hervorragendes Färbvermögen haben.

Die Versuche hatten dagegen folgendes Resultat: Salze des Trimethylammoniumazobenzols färben Wolle und Seide in neutraler oder saurer, in heißer oder kalter wäßriger Lösung überhaupt nicht. Die freie Base (bez. Salz in Gegenwart von Alkali) wird in sehr kleiner Menge von der Faser festgehalten; der Farbstoff läßt sich durch kohlensäure- oder essigsäurehaltiges kaltes

Wasser, sowie durch verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure leicht ablösen¹⁾.

Da nun bei den Ammoniakderivaten (Aminoazobenzol, Dimethylaminoazobenzol) der Färbeprozess gerade umgekehrt wie bei der Ammoniumbase durch eine geringe Menge Säure eingeleitet und durch einen großen Säureüberschuß nicht rückläufig gemacht werden kann (Binz und Schroeter²⁾), so ergibt sich aus dem Vergleich, daß das charakteristische Färbvermögen der Ammoniakderivate nicht abhängt von deren basischen Eigenschaften.

Die Ammoniakderivate haben vielmehr, ebenso wie ungesättigte Verbindungen im allgemeinen für Wasserstoff, Halogene, Halogenwasserstoff, Schwefelsäure, Wasser, Alkohole, Phenole, Sauerstoff u. a., so hier im besonderen für die Carbonsäuren der Wolle und Seide ihr spezifisches Additionsvermögen, welches nicht identisch ist mit den „basischen Eigenschaften“ oder mit der „Salzbildung aus Base und Säure“³⁾. Salze können auf sehr verschiedenen Wegen dargestellt werden, z. B. Chlorkalium aus Kalium und Chlor, Chlorammonium aus Ammoniak und Chlorwasserstoff, ohne daß dabei „basische Eigenschaften“ in Frage kommen, denn weder Kalium noch Ammoniak sind Basen. Das Additionsvermögen der Ammoniakderivate



hängt ab von der Natur und Masse beider Addenden, vom Lösungsmittel, von der Temperatur, von Katalysatoren (Säuren bez. Alkalien), von der Löslichkeit des gebildeten Additionsproduktes, bei festen Substanzen auch von Adsorptionsvorgängen und anderen ähnlichen Umständen, welche alle miteinander zur Wirkung kommen⁴⁾, und welche für den Verlauf chemischer Reaktionen wie für den Färbeprozess seit langem als bedeutungsvoll erkannt worden sind.

Die Färbung der Wolle (bez. Seide) durch sogenannte basische Farbstoffe (aromatische Ammoniakderivate) beruht demnach auf einer normalen Additionsreaktion zwischen den Carboxylen der Wolle und dem Ammoniakderivat, und die Färbung durch Säurefarbstoffe muß in gleicher Weise als eine Additionsreaktion zwischen Sulfoxyl, Carboxyl

¹⁾ Man kann dieses Verhalten auf die basischen Eigenschaften des Ammoniumhydroxyds zurückführen.

²⁾ Berichte 35, 4225 (1902).

³⁾ Liebigs Ann. 320, 108 (1902); Berichte 36, 1485 (1903).

⁴⁾ Dadurch wird das Aufsuchen von bestimmten Beziehungen zwischen Färbvermögen und Konstitution der Farbstoffe erschwert, wenn nicht von vornherein unmöglich gemacht.