

Verdünnung von der Konzentration, insbesondere dem Gehalt an Phenolen abhängt, in jedem Falle aber ganz beträchtlich geringer ist, als beim Fowler'schen Verfahren. Zur Verdünnung wird das gereinigte Ablaufwasser, von dem der erforderliche Teil im Kreislaufe erhalten wird, verwendet. Das verdünnte Abwasser durchläuft das Mischgerinne und tritt dann in das mit wallnußgroßer Kesselschlacke gefüllte Becken ein, das es in horizontaler Richtung durchfließt. Zwecks besserer Ausnutzung des durchflossenen Raumes können auch

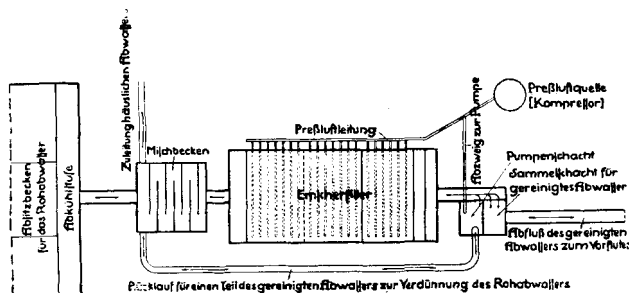


Fig. 1.

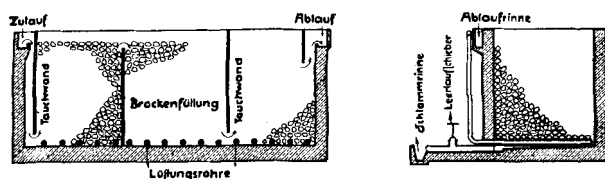


Fig. 2.

Einbauten vorgesehen werden. Während des Durchganges des Abwassers durch das Becken tritt von der Sohle desselben mittels eines aus gelochten Rohren bestehenden Rostes ununterbrochen Luft ein, die den für das Bakterienleben erforderlichen Sauerstoff liefert. Am anderen Ende des Beckens wird die Flüssigkeit abgenommen und gelangt in einen Sammelschacht, aus dem mittels Mampumpen, zu deren Betrieb ebenfalls Preßluft dient, das Verdünnungswasser entnommen und in das Mischgerinne zurückgepumpt wird, während der Rest in die Vorflut fließt.

Vor Inbetriebnahme mit Abwasser der Ammoniakabtreibeapparate muß das Emscherfilter, wie jeder andere biologische Körper, mit bakterienhaltigem Material „eingearbeitet“, „gereift“ werden, d. i., es muß so lange häusliches Abwasser, Jauche, Bodenauszüge u. dgl. zugeleitet werden, bis sich auf den Oberflächen der Kesselschlacke der wirksame „biologische Rasen“ gebildet hat. Als dann fängt man mit zunächst kleinen Zusätzen des zu reinigenden Abwassers an und steigert diese nach und nach bis zur vollen Leistungsfähigkeit des Emscherfilters. Zweckmäßig ist es, wenn man, um Eintönigkeit der Bakteriennahrung zu vermeiden, außer dem eigentlichen Abwasser der Abtreibeapparate dem Emscherfilter noch einen geringen Bruchteil eines anderen, „häuslichen“ Abwassers, z. B. von Arbeiterbedürfnisanstalten, Arbeiterkolonien, Kantinen u. dgl., zuführt. Ist dies nicht ausführbar, so ist es erforderlich, um einer „Ermüdung“ des Filters vorzubeugen, diesem in gewissen Zeitabständen Bakteriensubstrate in Form von Bodenausätzen, Kuhdung, Jauche u. dgl. zuzuführen.

Die gegenüber dem älteren Fowler'schen Verfahren etwa zehnfach erhöhte Leistungsfähigkeit des Emscherfilters beruht im wesentlichen darauf, daß während der ganzen, beliebig einstellbaren Aufenthaltszeit des Abwassers im biologischen Körper, diesem ununter-

brochen Luft zugeführt, die beim Abbau der organischen Stoffe, insbesondere der Phenole, gebildete Kohlensäure, die als Ausscheidungsprodukt den Bakterien schädlich ist, ebenso ununterbrochen ausgeblasen und der Ätzkalk als kohlensaurer Kalk ausgefällt wird. Außerdem scheinen gewisse noch nicht aufgeklärte Vorgänge katalytischer Sauerstoffübertragung durch das Kontaktmaterial eine, wenn auch nur untergeordnete Rolle zu spielen. Was insbesondere die Phenole anbelangt, so wird der größte Teil derselben biochemisch zu Kohlensäure verbrannt, ein geringer Bruchteil jedoch, scheinbar durch Polymerisation in Harze verwandelt, die mit dem Schaum auf die Oberfläche gespült und hier leicht entfernt werden können. Verschammung des Filters tritt infolge der ständigen Durchspülung mit Luft nur sehr langsam ein; es genügt eine kurze Waschung etwa zweimal im Monate, um das Porenvolum auf gleicher Höhe zu erhalten. Die Beseitigung der geringen Schlammengen bietet keine Schwierigkeiten.

Auch in der verbesserten Form als Emscherfilter sind die Kosten¹²⁾ der biologischen Reinigung des Kokereinebenproduktenabwassers nicht unerheblich. Um eine ungefähre Zahl zu nennen, würden die Verzinsung und Tilgung der Baukosten, sowie die Betriebskosten einer Reinigungsanlage für Kokereinebenproduktenabwasser mit einem Gehalte von 2 g Phenol/l je nach den örtlichen Verhältnissen 30–45 Pfg. für je 1 ccm Abwasser erfordern. Es sind eben zur Reinigung dieses hochkonzentrierten, mit giftigen Stoffen beladenen Abwassers weit höhere Energieaufwendungen erforderlich, als für die Reinigung städtischer Abwässer, und in welcher Form auch die betreffenden Energien angewendet werden, die Kosten für dieselben lassen sich nicht unter eine gewisse Grenze herunterdrücken. Die Kosten werden jedoch sofort erheblich geringer, wenn das zu reinigende Abwasser weniger schädliche Stoffe, insbesondere Phenole, enthält. Daher wird die Phenolgewinnung aus Gaswasser in jedem Falle, auch wenn eine schließliche Reinigung des Abwassers in biologischen Körpern sich als notwendig erweisen sollte, diese letzteren in Bau und Betrieb verbilligen. Die Frage, ob die Entphenolung des Gaswassers die nachherige Reinigung des Abwassers entbehrlich macht, oder ob beide Verfahren in Kombination miteinander anzuwenden sind, kann nur von Fall zu Fall nach sorgfältigster Prüfung aller in Betracht kommenden örtlichen Verhältnisse, sowie gegebenenfalls nach Anstellung der erforderlichen Versuche entschieden werden. Soviel kann nur schon heute gesagt werden, daß man der Aufgabe der Beseitigung der phenolhaltigen Abwässer aus der Zersetzungsdestillation nicht mehr so hilflos gegenübersteht, wie noch vor wenigen Jahren, daß vielmehr bereits eine Grundlage vorhanden ist, auf der die Lösung der Frage zuversichtlich gewärtigt werden darf.

[A. 133.]

Zur Methodik der Jodbestimmung in Trinkwasser.

Von W. STEFFENS, Bautzen.

(Eingeg. 29. Mai 1926.)

Wenn auch das Fehlen von Jod im Trinkwasser nicht als der einzige Grund für die Entstehung der Kropfkrankheit anzusehen ist, so ist doch die Bedeutung des Jods bei Bekämpfung dieser Krankheit außer Zweifel.

¹²⁾ Kostenvergleich verschiedener Abwasserreinigungsverfahren s. Imhoff, „Taschenbuch der Stadtentwässerung“, S. 68. München 1925. Verlag Oldenbourg.

Schon vor etwa 70 Jahren empfiehlt der Franzose A. Chatin zur Kropfprophylaxe die Verabreichung kleiner Jodmengen. Zur Bekämpfung von Kropferkrankungen wird stellenweise in Amerika Jodkalium oder Jodnatrium dem Trinkwasser zugesetzt. In Rochester wird z. B. dem Wasser im Frühling und Herbst je drei Wochen lang Jodnatrium in einer Menge von etwa 0,015 mg pro Liter zugesetzt. Nach den bisherigen Beobachtungen soll eine günstige Wirkung unverkennbar sein. Auch in einigen Städten Englands hat man zur Kropfbekämpfung die Zugabe von Jodnatrium zum Wasser gewählt; man nimmt dort etwa 1 g Jodnatrium auf 60 ccm Wasser, also auch etwa 0,015 mg pro Liter und fügt die Jodnatriumlösung dem Wasser beim Pumpen tropfenweise zu. In Deutschland und auch in der Schweiz verwendet man meist andere Verabreichungsformen, so neuerdings häufiger einen Zusatz von Jodiden zum Kochsalz. In der Schweiz hat man durch Zugabe von 0,5 g Jodkalium auf 100 kg Kochsalz gute Erfolge erzielt. Eggenberger berichtet in der Münchener Medizinischen Wochenschrift, daß beispielsweise im Krankenhaus in Herisau die Zahl der jährlichen Kropfoperationen infolge dieser Maßnahme von 40 auf 10 heruntergegangen sei. Wenn dem menschlichen Organismus auch nicht allein durch das Trinkwasser, sondern auch durch pflanzliche und tierische Nahrungsmittel Jod zugeführt wird, so hängt deren Jodgehalt doch wesentlich von dem der örtlichen Wässer ab, so daß die Notwendigkeit der Verabreichung von Jod sich doch aus der Jodarmut des Trinkwassers ergibt. Daher ist die Jodbestimmung in Wasser von höherer praktischer Bedeutung geworden.

Gelegentlich der Ermittlung des Jodgehaltes verschiedener Trinkwässer der Lausitz wurde neben den bekannten Methoden zur Bestimmung kleiner Jodmengen auch das etwas abgeänderte Verfahren von Eldridge, wie es im amerikanischen Journal für öffentliche Gesundheitspflege (Sept. 1924) angegeben ist, vergleichend geprüft. Alle Verfahren gehen von größeren Wassermengen aus, was der Genauigkeit wegen unbedingt erforderlich ist. In der Regel wird man etwa 50 l Wasser anwenden müssen, um den Jodnachweis führen zu können. Findet man auch dann noch kein Jod, so kann man die doch etwa im Wasser vorhandenen Spuren von Jod als bedeutungslos ansprechen.

Nach dem Verfahren von Fresenius werden etwa 50 l Wasser bis auf einige Liter eingedampft. Ist das Wasser nicht alkalisch, so ist ein Sodazusatz erforderlich, um Jodverluste zu vermeiden. Dann wird das Wasser durch Filtration von den entstandenen Ausscheidungen befreit und das Filtrat soweit eingeeengt, bis es noch eine feuchte Salzmasse darstellt. Diese verreibt man sorgfältig mit 96 %igem Alkohol; hierbei gehen die Jodide und Bromide in Lösung. Das Ausziehen mit Alkohol wiederholt man mehrere Male und destilliert aus den vereinigten Auszügen nach Zugabe von zwei Tropfen Kalilauge den Alkohol ab. Die dann zurückbleibende Salzmasse zieht man eventuell nochmals mit Alkohol aus und erhält so schließlich eine alkalische Lösung, die kaum noch Chloride enthält. Jetzt dampft man wiederum unter Zugabe von zwei Tropfen Kalilauge völlig zur Trockne ein und glüht den Rückstand schwach. Sollte beim Aufnehmen mit Wasser noch eine gefärbte Lösung resultieren, so muß man nochmals eindampfen und eventuell unter Zusatz von Kaliumnitrat gelinde glühen. Man erhält dann beim Ausziehen mit kochendem Wasser eine wasserhelle Flüssigkeit. Diese Lösung versetzt man in einem Scheidetrichter mit Schwefelkohlenstoff und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure, setzt vorsichtig eine Auflösung von Natriumnitrit in Schwefelsäure hinzu und bringt das dabei freiwerdende Jod durch Umschütteln im Schwefelkohlenstoff zur Lösung. Die Ausschüttelung mit Schwefelkohlenstoff wiederholt man, bis dieser nicht mehr gefärbt wird und wäscht die vereinigten Schwefelkohlenstofflösungen mittels Wassers säurefrei, bringt sie in eine Glasstöpselflasche, gibt 30 ccm

halbprozentige Natriumbicarbonatlösung hinzu und titriert das freie Jod mittels $\frac{1}{100} - \frac{1}{20}$ Natriumthiosulfatlösung. Diese Methode gibt bei großem Jodgehalt brauchbare Werte. Sind die Jodmengen aber sehr klein, wie sie meistens in Trinkwässern sind, so ist das colorimetrische Verfahren vorzuziehen.

Das colorimetrische Verfahren wurde zuerst von R. B. Bourdin im Jahre 1850 angegeben. Es benutzt die verschiedene Farbtiefe der violetten Schwefelkohlenstofflösung zur quantitativen Ermittlung des Jods. An Stelle von Schwefelkohlenstoff kann auch Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder Xylol verwendet werden. Als Vergleichslösungen stellt man sich geeignete Lösungen von Jodkalium her, bringt sie auf dasselbe Volumen, wie man es bei der eigentlichen Jodbestimmung hat, oxydiert in gleicher Weise und schüttelt mit derselben Menge Lösungsmittel aus wie bei der zu untersuchenden Probe. Auf diese Weise sind auch die Jodgehalte der Schweizer Wässer in dem Laboratorium des eidgenössischen Gesundheitsamtes in Bern von Th. v. Fellenberg ermittelt worden. Während Gautier, Winkler u. a. als kleinste Menge Lösungsmittel, in der das Jod zwecks Bestimmung gelöst wird, 0,5 ccm anwandten, benutzt v. Fellenberg nur 0,02 ccm Chloroform zur Ausschüttelung, wodurch der Nachweis erheblich empfindlicher wird.

Das uns jetzt bekannt gewordene Verfahren geht ebenfalls von 50 l Wasser aus und gestattet auch die Herauslösung der in dem Wasser enthaltenen Jodide durch Ausziehen mit Alkohol aus der fast zur Trockne eingedampften Salzmenge. Ist der Chloridgehalt niedriger als 70 Teile auf eine Million, so kann das Ausziehen mit Alkohol wegfallen. Die schließlich erhaltene Lösung, die etwa 100 ccm betragen kann, wird in einer 250 ccm fassenden Glasstöpselflasche tropfenweise mit übermangansaurem Kali versetzt, bis die Färbung des Permanganats bestehen bleibt. Man setzt dann noch 5 ccm der Kaliumpermanganatlösung hinzu, kühlt die Flasche gut, setzt 3 ccm Schwefelkohlenstoff und hierauf 5 ccm konzentrierte Schwefelsäure Tropfen nach Tropfen hinzu, wobei jedes Ansteigen der Temperatur zu verhindern ist. Während des Schwefelsäurezusatzes wird dauernd durchgeschüttelt. Nach Hinzufügen der gesamten Säuremenge wird der Überschuß von Permanganat zerstört, indem man sehr sorgsam Wasserstoffsuperoxyd hinzusetzt und dann den Schwefelkohlenstoff mit Hilfe eines Scheidetrichters abtrennt. Bei Vorhandensein größerer Jodmengen wird nochmals mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt und schließlich die Jodmenge im Schwefelkohlenstoff colorimetrisch durch Vergleich mit Schwefelkohlenstofflösungen ermittelt, die in derselben Weise aus einer Lösung hergestellt wurden, welche gewogene Mengen Jodkalium enthält.

Wenn Bromsalze zugegen sind, verhindern sie die Bildung von freiem Jod und erteilen dem Schwefelkohlenstoff eine braune Farbe. In diesem Fall fügt man tropfenweise unter beständigem Schütteln Rhodankaliumlösung hinzu, bis die braune Farbe verschwunden ist, und bei Gegenwart von Jod dessen violette Farbe erscheint. Chloride stören die Bestimmung nicht.

Der Vorteil, den dieser Arbeitsgang bietet, liegt darin, daß man die organische Substanz, die in dem Trinkwasser enthalten ist, nicht durch Glühen zu zerstören braucht. Enthält das Wasser wenig Chloride, so ist auch das Ausziehen mit Alkohol nicht erforderlich, und man hat in diesem Falle nach dem Eindampfen und Abfiltrieren von unlöslichen Anteilen gleich die zur Vornahme der Jodbestimmung erforderliche Lösung. Da beim nicht vorsichtigen Wegglühen der organischen Substanz leicht ein Verlust an Jodiden eintreten kann, und auch wegen der Zeitersparnis beim Wegfallen des Glühens, ist in dem Ersatz der salpetrigen Säure durch Kaliumpermanganat zur Oxydation der Jodide eine Vereinfachung des Analysenganges zu erblicken. Die stärkere Oxydations-

wirkung des Kaliumpermanganats gegenüber der salpetrigen Säure macht sich aber insofern unliebsam bemerkbar, als ersteres auch oxydierend auf die Bromide wirkt und daher das Brom bei der colorimetrischen Bestimmung stören kann, während bei einer Oxydation mit salpetriger Säure lediglich das Jod in Freiheit gesetzt wird. Zur Beseitigung der Bromfarbe des Schwefelkohlenstoffes soll nach dem amerikanischen Verfahren tropfenweise Rhodankaliumlösung zugefügt werden, bis die braune Farbe des Schwefelkohlenstoffes verschwunden ist, und bei Anwesenheit von Jod eine violette Farbe auftritt. Dieser Zusatz hat natürlich mit sehr verdünnter Rhodankaliumlösung vorsichtig zu erfolgen, da ja auch das Jod durch Rhodanide unter Bildung von Bisulfat und Cyanwasserstoffsäure zu Jodwasserstoffsäure reduziert wird, d. h. bei unvorsichtigem Rhodankaliumzusatz erhält man auch bei Gegenwart von Jod keine Violettfärbung des Schwefelkohlenstoffes oder Chloroforms. Auf diesen Nachteil weist die amerikanische Arbeitsmethode nicht hin. Wir halten es aber für angebracht, auf den Nachteil des Verfahrens bei Gegenwart von Brom gegenüber den anderen aufgeführten Arbeitsgängen hinzuweisen, bei denen die Jodermittlung bei gleichzeitiger Anwesenheit von Bromiden keinerlei Störung erfährt.

Verbesserungsfähig ist die amerikanische Methode, die mit etwa 100 ccm Lösung und 3 ccm organischem Lösungsmittel arbeiten läßt, ferner durch weiteres Einengen der Lösung auf 5–10 ccm und Anwendung kleiner Mengen Lösungsmittel, und wir empfehlen nach den Angaben von Th. v. Fellenberg mit möglichst kleinen Mengen organischen Lösungsmittels zu arbeiten, wodurch die Brauchbarkeit und Genauigkeit des Verfahrens wesentlich gesteigert wird. Wir haben die schließlich erhaltene Jodidlösung auf etwa 5–10 ccm eingeengt, mit 0,2 ccm Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt und dabei wesentlich bessere Ergebnisse gehabt, als bei Einhaltung der in der amerikanischen Vorschrift von Eldridge angegebenen Mengen. Bei Anwendung der Jodausschüttelungsröhrchen sowie bei Anwendung des Zentrifugiermikrocolorimeters nach Th. v. Fellenberg kann man auch noch mit 0,02 ccm organischem Lösungsmittel arbeiten und dabei noch winzigere Jodmengen erkennen.

Nach den Untersuchungen, wie sie im Chemischen Untersuchungslaboratorium von Prof. Haupt in Bautzen vorgenommen wurden, besteht der Vorteil des Verfahrens nach Eldridge also lediglich darin, daß bei Vornahme der Oxydation mit Kaliumpermanganat

das Wegglühen der organischen Substanz unnötig geworden ist, liegt also lediglich in einer Zeitersparnis bei der Aufbereitung des nach Abdampfen des Wassers erhaltenen Rückstandes. Hingegen halten wir bei der nachfolgenden colorimetrischen Ermittlung des Jods das Arbeiten mit kleineren Flüssigkeitsmengen, wie sie von Th. v. Fellenberg in der biochemischen Zeitschrift (Band 139) angegeben sind, für zweckmäßiger. Bei Vorhandensein verhältnismäßig großer Jodmengen und Abwesenheit von Brom bedeutet das Verfahren von Eldridge allerdings eine Vereinfachung des bisher bekannten Analysenganges. [A. 135.]

Zur Schwefelsäurestatistik.

Von WOLF J. MÜLLER, Leverkusen.

(Eingeg. 9. Juli 1926.)

In meinem Vortrag über das Gips-Schwefelsäure-Verfahren der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.¹⁾ gab ich eine Tabelle über die Statistik der deutschen Schwefelsäureproduktion, welche ich dem Statistischen Jahrbuch für das Deutsche Reich 1923, 43. Jahrg., S. 72 entnommen habe. Nachträglich sei hierzu bemerkt: In der Tabelle sind die Jahre 1913 bis 1918 doppelt angeführt. Hierbei beziehen sich die ersten Zahlen, die in der nachfolgenden Wiedergabe unterstrichen sind, auf den damaligen Umfang des Reiches, die zweiten Zahlen auf den Umfang des Reiches ohne Elsaß-Lothringen und Polnisch-Posen, Saargebiet, Danzig und Memel. In dem seit der Zeit neuerschienenen Statistischen Jahrbuch 1925, S. 100, ist eine weitere Statistik veröffentlicht, in der auch noch die Produktion von Ober-Ostschlesien weggelassen ist, welche in der vorherigen Tabelle noch enthalten war. Dementsprechend beziehen sich die jeweils in zweiter Reihe angegebenen Zahlen auf den heutigen Umfang des Reiches, während die unterstrichenen Zahlen bis 1918 das ganze damalige Reich, seit 1918 dieses ohne Elsaß-Lothringen und die an Polen abgetretenen Gebiete der Provinz Posen, seit 1919 weiter ohne das Saargebiet, Danzig und Memel, seit 1922 ohne Ober-Ostschlesien umfassen.

Die Tabellen (S. 1100 und 1101) lassen die Verschiebung in der Schwefelsäureproduktion deutlich erkennen. Der Vollständigkeit wegen ist auch die Zahl der beschäftigten Personen angegeben, welche für den Vortrag damals nicht direkt in Betracht kam.

¹⁾ Z. ang. Ch. 39, 169 [1926].

Tabelle 1.
(Statistisches Jahrbuch 1923.)
Betriebe, die Schwefelsäure und verflüssigte schweflige Säure herstellen.

Jahr	Betriebe	Beschäftigte Personen	Verbrauch an Rohstoffen (1000 t)				Erzeugung (1000 t)		
			Schwefelkies	Zinkblende	Andere geschwefelte Erze und Steine	Sonstige schwefelhaltige Stoffe	Schwefelsäure (Monohydrat)	Kiesabbrände, Erze und Steine	Abgeröstete Zinkblende
1913	107	6785	1043,8	573,5	109,6	60,4	1727,4	822,2	479,3
1913	100	6559	974,5	573,5	109,6	60,4	1636,1	774,6	479,3
1917	83	6237	812,4	431,9	155,6	59,3	1104,3	754,0	357,1
1917	81	6162	804,0	431,9	155,6	59,3	1095,8	748,0	357,1
1918	81	5768	764,8	421,4	150,5	35,9	1009,2	715,7	345,5
1918	80	5728	761,0	421,4	150,5	35,9	1006,2	713,0	345,5
1919	71	4723	312,0	276,9	82,2	13,8	441,5	310,3	226,6
1920	75	5732	562,6	305,5	91,5	17,7	791,5	487,6	251,5
Wert der Jahresproduktion 1913							59468	1000 M	59949