

dass das hexagonale Gitter ausschließlich mit Metallatomen besetzt ist, zwischen denen die Kohlenstoffatome eingesprengt sind. Die Struktur dieser festen Lösung ähnelt also der des Kohlenstoffs im  $\gamma$ -Eisen, d. h. dem Austenit.

In Weiterführung der Arbeiten mittels mikroskopischer und röntgenographischer Untersuchungen (59) ergab sich dann in Übereinstimmung mit den bisherigen Annahmen, dass das Molybdän-eisendoppelcarbid der Schnelldrehstähle die Zusammensetzung  $Fe_4Mo_2C$  hat, in dem wahrscheinlich ähnlich wie bei dem entsprechenden Wolframeisendoppelcarbid die Eisen- und Molybdänatome sich gegenseitig bis zu einem gewissen Grade ersetzen können, so dass die Formel nur die Grenze des Homogenitätsbereiches auf der Eisenseite angibt. [A. 207.]

#### Literatur.

1. Vgl. dazu Bräuer-d'Ans, Fortschritte in der anorganisch-chemischen Industrie.
2. Mineral Resources of the United States 1918.
3. Pokorny, „Molybdän“, Halle 1927, S. 7.
4. Svensson, Trans. Amer. electrochem. Soc. 51, 8 [1927].
5. Rideout, Amer. Pat. 1 562 125.
6. Pokorny, D. R. P. 425 364 u. 426 431.
7. Norske Mol. Prod. A. S., Norw. Pat. 41 615.
8. van Arsdale, R. T. u. H. A. Sill, Amer. Pat. 1 508 629.
9. Pokorny, „Molybdän“, S. 91.
10. Pokorny, D. R. P.-Anm. P. 49 853.
11. Pokorny, D. R. P.-Anm. P. 50 502.
12. Kissock, Engl. Pat. 280 240.
13. Wedekind u. Jochum, Ztschr. angew. Chem. 40, 434 [1927].
14. Fink, Amer. electrochem. Soc. 17, 232 [1919].
15. Wedekind, LIEBIGS Ann. 395, 116 [1912].
16. Landgraeber, Metallbörse 15, 2862 [1925].
17. Gewerkschaft Wallram, Engl. Pat. 253 161.
18. Skelley, Merson u. Continuous Reaction Co. Ltd., Engl. Pat. 184 843 (D. R. P. 421 153).
19. Metallbörse 18, 1099 [1928].
20. Metallbörse 18, 1155 [1928].
21. Vgl. Alterthum, wird demnächst erscheinen.
22. Laissus, Compt. rend. Acad. Sciences 182, 1152 [1926].
23. Weintraub u. Soc. Als. de Constr. mech., Franz. Pat. 600 744.
24. Lindemann u. Miller, Journ. Franklin Inst. 203, 713 [1927].
25. Heraus G. m. b. H., D. R. P. 457 516.
26. Davis u. Burch, Nature 117, 342 [1926].
27. Eppley, Journ. Franklin Inst. 201, 333 [1926].
28. Langmuir, Phys. Rev. 22, 357 [1923].
29. Kurtz u. Schwarzkopf, Engl. Pat. 234 435.
30. Gehrtz, Helios 33, 471 [1928].
31. Rohn, Ztschr. Metallkunde 16, 297 [1924].
32. Pirani u. Alterthum, Ztschr. Elektrochem. 29, 5 [1923].
33. Pirani u. v. Wangenheim, Ztschr. techn. Physik 6, 358 [1925].
34. Fehse, ebenda 5, 473 [1924].
35. Morugina, ebenda 7, 486 [1926].
36. Fontès u. Thivolle, Bull. Soc. Chim. biol. 8, 982 [1926].
37. Holynski, Mem. de L'Inst. Nat. Pol. d'écon. rur. à Pulavy 6, A, 2133 [1925].
38. Brauer, Chem.-Ztg. 50, 371 [1926].
39. Brauer, ebenda 50, 553 [1926].
40. Spitalsky u. Funck, Ztschr. physikal. Chem. 126, 1 [1927].
41. Ledig, Amer. Pat. 1 647 301.
42. Pfautsch, Ztschr. Metallkunde 17, 48 [1925].
43. Siedschlag, ebenda 17, 53 [1925].
44. Guertler u. Liepus, ebenda 17, 310 [1925].
45. Rohn, ebenda 18, 387 [1926].
46. Kelly, Engl. Pat. 277 170.
47. Kurt, Österr. Pat. 106 973.
48. Climax Molybdenum Co., „Molybdenum in 1928“.
49. Ges. f. Elektrometallurgie, „Über Molybdän im Stahl“.
50. Centr. Alloy Steel Corp., „Toncan“.
51. F. u. M. Becket, Amer. Pat. 1 615 501.
52. Pokorny, „Molybdän“, S. 178.
53. Walter, D. R. P. 340 067.
54. Oertel u. Würth, Stahl u. Eisen 47, 742 [1927].
55. Weitzenkorn, Amer. Pat. 1 601 787.
56. Hohage u. Grützner, Stahl u. Eisen 45, 1126 [1925].
57. Jones, Chem. Age, monthly met. Sect., 16, 17—19 [1927].
58. Westgren u. Phragmen, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 156, 27 [1926].
59. Westgren u. Phragmen, Trans. Amer. Soc. Steel Treating 13, 539 [1928].

## Studien über die Abwässer der Cellulosefabriken.

Von Prof. Dr. A. HEIDUSCHKA und Dr. E. MUNDS.

Laboratorium für Lebensmittel- und Gärungskemie der Sächsischen Technischen Hochschule Dresden.

(Eingeg. 7. Sept. 1928.)

Die Abwasserfrage in der Zellstoffindustrie kann auch heute trotz vieler darauf verwendeter Mühe und Arbeit nicht als gelöst bezeichnet werden. Das beweisen mancherlei Mißstände, die sich auch jetzt noch in den Vorflutern unterhalb der verschiedenen Betriebe bemerkbar machen und häufig zu langwierigen Klagen und Einsprüchen der Unterlieger Veranlassung geben.

Die Schädlichkeit dieser Abwässer beruht in der Hauptsache auf den darin mitgeführten Kocherablaugen. Diese gehen leicht in Zersetzung und Fäulnis über und rufen dann typisches Pilzwachstum von Leptomitus lacteus und Sphaerotilus natans hervor. Diese weitverbreiteten Pilze entwickeln sich auf Kosten der in den Kocherablaugen und Waschwässern enthaltenen Zuckerarten und organischen Verbindungen und rufen in den Vorflutgewässern all die unliebsamen Begleiterscheinungen hervor, mit ihren lästigen Folgen wie Pilztreiben, Schlammbildung, Fäulnis und Gärung und dadurch Schädigung des gesamten Gemeinverbrauches des betroffenen Wassers, insbesondere für die Fischerei und Fischzucht. Alle bisher aufgewendeten Mühen, diesen

Pilzwucherungen Einhalt zu tun, sind leider vergeblich gewesen.

Es war daher von Interesse, diese Fragen erneut zu bearbeiten, um zu ihrer Klärung beizutragen.

Als Rohstoff für die Fabrikation des Sulfit-Zellstoffes kommt bis jetzt fast ausschließlich Fichten- und teilweise in geringem Ausmaße Tannenholz zur Verwendung. Der Verbrauch an Laubholz ist ganz minimal. Das aus den Wäldern kommende Holz, welches bei uns in Deutschland fast durchgängig in ein oder zwei Meter langen Stämmen abgeliefert wird, durchläuft in den Zellstofffabriken folgende Fabrikationsstufen:

1. Die mechanische Vorbereitung des Holzes zum Kochprozeß in der Holzputzerei,
2. durch den Kochprozeß die chemische Aufschließung des Holzes,
3. die mechanische Aufbereitung des dadurch gewonnenen Zellstoffes in der Separation und Sortierung,
4. die Entwässerung und Trocknung des stark mit Wasser verdünnten Zellstoffbreies auf der Entwässerungsmaschine zur versandfertigen Cellulose.

In bezug auf die Abwasserfrage interessiert hier nur die chemische Aufschließung des Holzes. Diese erfolgt in geschlossenen Kochgefäßen von 50-310 cbm Nettovolumen.

Das Wesen der Kochung beruht darauf, daß die unter Druck erwärmede Calcium-Bisulfit-Lauge von etwa 106<sup>1)</sup> an die inkrustierenden Bestandteile des Holzes löst und dadurch die reine Faser freilegt.

Für 1 kg lufttrockenen Zellstoff werden acht Liter Kochsäure benötigt, diese müssen natürlich nach Beendigung der Kochung acht Liter Ablauge ergeben. Diese Zahlen stimmen mit den Ergebnissen in der Praxis vollkommen überein. Als direkte Ablauge fallen jedoch nur fünf Liter für je 1 kg Zellstoff lufttrocken an, während drei Liter mit dem Stoff in die Entleerungsgruben gehen. Dieses Quantum gelangt jedoch später mit dem Waschwasser ebenfalls restlos in die Vorfluter. Welche ungeheuren Mengen nutzlos in die Flüsse gelangen und dort mehr oder weniger großen Schaden anrichten, zeigen die statistischen Zahlen mit erschreckender Deutlichkeit. Allein in Deutschland gehen jährlich rund 1 Million Tonnen organische Substanz bei der Zellstofffabrikation in die Ablauge und mit dieser fast ausnahmslos in die Flüsse. Es sind das etwa 50% des Gesamtgewichtes des in Deutschland in den Sulfit-Zellstofffabriken verarbeiteten Holzes. (Für die Angaben ist die Produktionszahl des Jahres 1927 zugrunde gelegt worden.) Die Weltproduktion des Jahres 1926 kann auf 6 Millionen Tonnen geschätzt werden. Es ist mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß auch hier die 6 Millionen Tonnen Rückstände in Form von gelöster Substanz mit der Ablauge fast ausnahmslos in die Flüsse geschickt werden. Diese Menge in Holz ausgedrückt, ergibt die ungeheure Summe von 17 Millionen Raummetern.

Es erscheint nach dem bereits Gesagten sehr verständlich, daß es schon seit drei Jahrzehnten der lebhafte Wunsch aller an der Sulfit-Zellstoff-Industrie beteiligten Kreise ist, eine Lösung dafür zu finden, wie diese enormen Ablaugemengen weggeschafft oder noch möglichst nutzbringend verwertet werden könnten. Unzählige haben sich schon mit dieser Aufgabe befaßt, doch von keinem ist eine befriedigende Lösung gefunden worden. Die meisten haben sich in erster Linie das Ziel gesetzt, neue, wertvolle Stoffe aus diesem industriellen Abfallprodukt zu schaffen. Dabei ist aber fast immer vergessen worden, daß diejenigen Produkte, welche für die praktische Lösung in Frage kommen könnten, eine Massenverwertung finden müssen, und daß die hierfür in Betracht kommenden Wege dadurch leider recht eng begrenzt sind. Eine Unmenge Verfahren sind vorgeschlagen worden, die aber alle in Anbetracht der zu bewältigenden Flüssigkeitsmengen niemals ernstlich in Frage kommen können.

Außer der Fabrikation des Sulfitspiritus aus Ablauge hat sich im Fabrikationsbetrieb noch keine Verwertungsart allgemein durchsetzen können. Leider krankt auch diese an dem Übelstand, daß die entgeistete Ablauge, nun Maische oder Sulfitschlempe genannt, keine weitere Verwendungsart finden kann, sondern mit allen anderen Abfallwässern dem Flußwasser ebenfalls zugesetzt werden muß.

Die einzelnen Versuche, die Ablaugen nutzbringend zu verwenden, hier aufzuführen, liegt nicht im Rahmen der Arbeit. Wir hoffen bestimmt, daß noch Verfahren gefunden werden, die diese Frage lösen. Vielleicht liegt die Lösung des Problems der nutzbaren Verbrennung

<sup>1)</sup> Es ist bisher noch nicht gelungen, die Temperatur, bei welcher der Aufschluß des Holzes beginnt, genau festzustellen.

der Trockenrückstände am nächsten, wenn erst einmal die Verfahren wärmetechnisch so gestaltet sein werden, daß ein Nutzeffekt heraußpringt, und sei er auch noch so gering.

Solange aber ein solches Verfahren nicht gefunden ist, wird die Schädigung der Wasserläufe durch die Sulfitablauge noch immer im Brennpunkt des Interesses stehen.

Die Ablage, die aus dem Kocher kommt, ist dünnflüssig, sie hat 10-12,5 Gew.% Trockensubstanz.

Untersuchungen über eingedickte Sulfitablauge in Form von Zellpech ergaben folgende Zusammensetzung:

	%	%
Wasser . . . . .	11,32	—
Asche . . . . .	15,03	—
Kohlenstoff . . . . .	36,21	49,17
Wasserstoff . . . . .	4,44	6,03
Schwefel . . . . .	3,32	4,51
Stickstoff . . . . .	0,43	0,58
Sauerstoff . . . . .	29,25	39,71

Über die einzelnen Bestandteile gibt uns die Chemie des Holzes am besten Auskunft.

Wir finden darin an erster Stelle Cellulose, dann Lignin, geringe Mengen Harze, wasserlösliche Stickstoffsubstanzen und Hemicellulosen. Der in der Ablage enthaltene Zucker bildet sich jedenfalls aus dem Holzgummi. Cellulose selbst ist an dieser Zuckerbildung nur ganz unwesentlich beteiligt, wie durch eigene Versuche wiederum festgestellt werden konnte. Bei diesen Versuchen wurde im Höchstfalle gerade 1% der Cellulose in Zucker umgewandelt, und es geht daraus hervor, daß beim Sulfit-Kochprozeß — die Bedingungen wurden bei diesen Versuchen demselben angepaßt — höchstens 1% der Cellulose in Zucker übergeführt werden kann.

Die Zuckerbestandteile der Sulfitablauge sind mehrfach untersucht worden. Die ausführlichste Untersuchung stammt von Krause<sup>2)</sup>. Er ermittelte nachstehende Werte:

	Nach Ritter - Kellner	Nach Mitscherlich
	%	%
Gesamtzucker . . . . .	1,47	1,48
Pentosen . . . . .	0,41	0,47
Nannose . . . . .	0,48	0,48
Galactose . . . . .	0,01	0,01
Fructose . . . . .	0,25	0,28
Dextrose . . . . .	nichts	Spuren

Auf die Menge des vergärbaren Zuckers in der Ablage spielt die Zusammensetzung der Kocherlauge und die Führung des Kochprozesses eine nicht unbedeutende Rolle. Bei hoher Konzentration der schwefligen Säure wird die erhaltene Zuckermenge schneller wieder zerstört. Die verbleibende Zuckerquantität ist in hohem Maße davon abhängig, wann die Kochung beendet wird, da die vergärbaren Zuckerarten dabei leichter zerstört werden als die Pentosen.

Genau so gut, wie diejenigen Cellulosefabriken, denen eine Spiritusfabrik angegliedert ist, bestrebt sind, in der Ablage ein Maximum von Zucker zu erhalten, so ist es für diejenigen Betriebe, welche nur kleine Vorfluter zur Verfügung haben, in gewissen Grenzen möglich, auf das Gegenteil hinzuarbeiten.

Die Sulfitablauge hat auch noch einen nachweisbaren Säuregehalt, und zwar 0,10-0,80% SO<sub>2</sub>, Spuren von SO<sub>3</sub> und beträchtliche Mengen organischer Säuren in freier Form, besonders Essig- und Ameisensäure. Der Anteil der schwefligen Säure richtet sich nach der Dauer

<sup>2)</sup> Schwalbe, Die Chemie der Cellulose, S. 419.

des Kochens bzw. nach dem Zellstoff, der erzeugt werden soll. Bei extra hartem Zellstoff beendet man die Kochung bei 0,7—0,5% SO<sub>2</sub>, bei festem oder zähem Stoff bei 0,5—0,4% SO<sub>2</sub>, bei Ware für feitdichte Papiere bei 0,34—0,21% und bei bleichfähigem Zellstoff bei 0,25 bis 0,10% SO<sub>2</sub>.

Der Anteil der organischen Säuren ist sehr schwankend, für Essigsäure 0,16—0,81% und bei Ameisensäure 0,009—0,018%. Die Ursache dieser Schwankungen findet durch Cross<sup>3)</sup> eine gute Erklärung. Cross geht davon aus, daß die organischen Säuren nicht von der Cellulose und nicht von dem Holzgummi herrühren, sondern daß sie Spaltungsprodukte des Lignins sind, welches auch Formyl- und Acetylgruppen enthält. Die Schwankungen erklärt er damit, daß die Hydrolyse, je nach dem Verlauf und der Handhabung des Kochprozesses, mehr oder weniger vollständig verläuft. Im Verlaufe der Kochung bildet sich auch Ligninsulfosäure aus den Ligninsubstanzen des Holzes, es findet sich diese ebenfalls in der Sulfitablauge.

Freie Schwefelsäure tritt nur in ganz geringen Mengen auf.

Bei erneuten Untersuchungen von Sulfitablauge wurden bei 25 verschiedenen Proben die Werte für schweflige Säure gefunden, und zwar wurde die gesamte schweflige Säure mittels Jodlösung bestimmt. Außerdem wurde die freie Säure durch Natronlauge (Methylrot als Indikator) festgestellt. Alle Titrationen mußten wegen der dunklen Färbung der Sulfitablauge in starker Verdünnung vorgenommen werden.

Die Werte der freien schwefligen Säure liegen bei sämtlichen Untersuchungen um ein Mehrfaches höher als die gesamte schweflige Säure, da mit dem Titrationswert außer der freien schwefligen Säure auch die in der Ablauge befindlichen organischen Säuren zum Ausdruck gebracht werden.

Für die späteren Versuche wurde nur eine Mischablauge verwendet von folgender Zusammensetzung:

Gesamt-SO <sub>2</sub>	0,17%
Gesamt-freie Säure, ausgedrückt als SO <sub>2</sub>	0,53%
Bé-Grade	7,1°
Spez. Gewicht	1,053

Um das Auftreten von Leptomitus genau festzulegen, haben wir in jedem Monat mehrmals einen kleineren Flußlauf ober- und unterhalb des Einlaufs der Abwässer einer Cellulosefabrik genau untersucht. Oberhalb des Einlaufs der Fabrikwässer konnten wir hier niemals Leptomitusflocken auffinden, auch direkt unterhalb des Einlaufs der Abwässer in den Vorfluter waren keine Abwasserpilze der Familie der Saprolegniaceen aufzufinden. Erst etwa 100 m unterhalb der Einmündung traten die Pilze vereinzelt auf, 3—400 m stromab, nachdem eine gründliche Durchmischung und Verdünnung der Abwässer eingetreten war, erschien der Pilz häufiger, um dann nach etwa 1000 m und mehr Entfernung in üppigem Maße aufzutreten. Dieses starke Wachstum nahm auch auf größere Entfernung hin, nachdem schon eine gewisse Selbstreinigung des Vorfluters eingetreten war, kaum ab. Ungefähr 7000 m unterhalb des Abwassereinlaufes mündete der Fluß in einen großen Vorfluter, bis hierher zeigte sich noch an vielen Stellen üppiges Wachstum, und selbst beim Zusammenfluß beider Flüsse, wo eine sehr erhebliche Verdünnung eingetreten war, der größere Vorfluter führt bis zur fünf-fachen Wassermenge des kleinen Flusses, trat Lepto-

mitus noch an vielen Stellen in größerer Menge auf. Diese Erscheinungen gelten für die Monate Januar bis April.

An anderen Flüssen haben wir ähnliche Beobachtungen machen können, selbst Flüsse wie die Elbe verhielten sich gleich.

Nachdem wir den Leptomituspilz durch jahrelange Beobachtung in der Natur näher studiert hatten, suchten wir nun durch Laboratoriumsversuche den Einfluß der verschiedenen Sulfitablauen auf ihn zu untersuchen.

Nach vielen Vorversuchen gelang es, die sorgfältig gezüchteten Reinkulturen<sup>4)</sup> mit Hilfe folgender geklärter und sterilisierten Nährlösung, 50 g Fleischextrakt + 50 g Pepton + 500 g destilliertes Wasser in der Anwendung 1 : 100, in den verschiedenen Versuchslösungen gut zur Entwicklung zu bringen.

Zuerst wurde der Einfluß von Säuren auf Leptomitus geprüft. Den höchsten Anteil hat die schweflige Säure mit einem Gehalt von 0,04—0,8% SO<sub>2</sub> in der Sulfitablauge. Aus diesem Grunde wurde deren Einfluß auf Leptomitus zuerst untersucht. Die Kulturen wurden wie in der vorher beschriebenen Nährlösung zur Entwicklung gebracht und nach Verlauf einiger Tage schweflige Säure zugesetzt. Bis zur Zugabe von 0,8% SO<sub>2</sub> zeigten sich weder nachteilige noch günstige Folgen, bei weiterer Erhöhung der SO<sub>2</sub>-Zugabe traten Wachstumsverzögerungen auf, bei einer Konzentration von 0,2% waren die letzten kümmerlichen Wachstumserscheinungen wahrzunehmen, und bis 0,42% erhielt sich der Pilz noch lebensfähig, höhere Konzentrationen führten ein rasches Absterben herbei.

Diese Zahlenwerte bringen eine Erklärung dafür, warum in der nächsten Nähe des Einlaufes der Cellulosewässer in die Vorfluter keine Leptomitusflocken zu finden sind, und weiter eine Erklärung dafür, warum sich in den Absitzfiltern oder Schlägel- und Filterteichen, von denen eins oder das andere in jeder Zellstofffabrik vorhanden ist, niemals Leptomitus einstellt.

Mit Schwefelsäure wurden keine ausführlichen Versuche angestellt, da Schwefelsäure in der Ablauge nur in äußerst geringen Mengen vorkommt.

Für Essigsäure wurden nachstehende Werte ermittelt. Zur Verwendung gelangte  $\frac{1}{10}$ -normale Essigsäure.

Ohne irgendwelche nachteilige Einflüsse	0,04%
Wachstumsgrenze bei	0,3 %
Existenzgrenze bei	1,4 %

Ameisensäure konnte nur in wesentlich geringen Mengen vertragen werden. Diese Säure wurde als  $\frac{1}{10}$ -Lösung verwandt, und nachstehende Werte wurden ermittelt:

Ohne irgendwelche nachteilige Einflüsse	0,03%
Wachstumsgrenze bei	0,1 %
Existenzgrenze bei	0,9 %

Leptomitus wächst in der Natur in schwach sauren, seltener dagegen in Wässern mit alkalischem Charakter, und dann nur in Wässern mit äußerst schwacher Alkalität. Nach dem diesbezüglichen Verhalten des Leptomitus in der freien Natur zu urteilen, scheint er gegen Alkalien empfindlicher zu sein als gegen Säuren. Durch Versuche wurden diese Vermutungen bestätigt.

Für Natronlauge, welche  $\frac{1}{10}$ -normal eingestellt verwendet wurde, fanden wir nachstehende Werte:

Ohne irgendwelche nachteilige Einflüsse	0,001%
Wachstumsgrenze bei	0,05 %
Existenzgrenze bei	0,20 %

<sup>4)</sup> Vgl. Kolkwitz: „Mitt. aus der Prüfungsanstalt für Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung, Berlin, Heft 2, Seite 51.

Kalilauge konnte in etwas höherer Konzentration vertragen werden:

Ohne irgendwelche nachteilige Einflüsse	0,002%
Wachstumsgrenze bei . . . . .	0,070%
Existenzgrenze bei . . . . .	0,30 %

Ammoniak ergab:

Ohne irgendwelche nachteilige Einflüsse	0,01%
Wachstumsgrenze bei . . . . .	0,06%
Existenzgrenze bei . . . . .	0,20—0,25%

Die Einwirkung von Soda wurde von Kolkwitz<sup>5)</sup> untersucht. Er schreibt: „Bei einem Gehalt von 0,15% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 10 aqua liegt die maximale Grenze; bei 0,05% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 10 aqua beobachtete ich ein ziemlich gutes Wachstum.“

Alle bisherigen Versuche haben gezeigt, daß für Leptomyces kein fließendes Wasser nötig ist. Das Verhalten des Pilzes aber in der freien Natur widerspricht dieser Behauptung, denn dort ist er in stagnierenden Wässern kaum im Zustand guten oder üppigen Gedeihens anzutreffen. Wenn Leptomyces in stagnierenden Wässern überhaupt auftritt, so trifft man ihn entweder in stark schleimigem oder fast leder- bis hornartig festem Zustand. Diese festen Strähnen zeigen kein Wachstum mehr, doch gelang es im Laboratorium, auch diese Teile wieder zum Wachstum zu bringen. Daraus darf der Schluß gezogen werden, daß auch in der freien Natur diese rückgebildeten Teile wieder gut gedeihen, sobald sie in Gebiete mit besseren Lebensbedingungen gelangen.

Folgende Versuche ergeben einen ungefähren Einblick in das Verhalten des Pilzes gegen Sauerstoff.

18 Kolben von je 300 ccm wurden mit den schon erwähnten Nährösungen und Leptomycespilzen gleichzeitig angesetzt und zunächst sechs Tage, bis alle Kulturen gut angewachsen waren, sich selbst überlassen. Sechs davon wurden als Vergleichstypen zurückgestellt. Drei Erlenmeyer-Kolben wurden durch Stöpsel luftdicht verschlossen. Bei weiteren drei wurde die Oberfläche durch eine 40 mm starke Ölschicht von der äußeren Luft abgeschlossen, die nächsten drei wurden mit Rührwerk versehen, und bei den letzten drei wurde kontinuierlich ein schwacher Luftstrom durchgeleitet. Die Beobachtungszeit betrug 21 Tage. Nach Ablauf dieser Zeit hatten die Kulturen, in die Luft eingeleitet worden war, sich am besten entwickelt. Geruch und Aussehen der Kulturen waren normal. Die Kulturen mit Rührwerk hatten sich gut entwickelt. In kurzem Abstand kamen die sechs Vergleichskulturen. Dann folgten in verhältnismäßig größerem Abstand die Kulturen mit Stöpselverschluß und darauf diejenigen unter Ölverschluß. Diese letztgenannten sechs Kulturen hatten im Wachstum mit den anderen erst gleichen Schritt gehalten, waren aber schon nach neun Tagen etwas zurückgeblieben. Der Unterschied wurde dann im Verlauf der darauffolgenden zwölf Tage viel schärfer und gegen Ende recht erheblich. Das Wasser zeigte beim Öffnen der Stöpsel bzw. beim Entfernen des Öles einen stark fauligen Geruch und die Kulturen ein unangenehmes, schleimiges Aussehen. Alle sechs Kulturen waren jedoch voll lebensfähig. Aus diesen Resultaten läßt sich folgendes ersehen.

Ein schnelles und üppiges Wachstum des Leptomyces ist nur bei Sauerstoffzufuhr möglich, mit ganz kleinen Mengen gelösten Sauerstoffs kommt der Pilz jedoch aus und zeigt dabei noch gutes Wachstum. Ohne Sauerstoffzufuhr wächst Leptomyces nur ganz langsam, bleibt aber trotzdem noch lange lebensfähig.

<sup>5)</sup> Mitt. aus der Prüfungsanstalt für Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung, Berlin. Heft 2.

Gewisse Mengen Sauerstoff, wie sie z. B. im fließenden Wasser vorhanden sind, sind daher zum üppigen Wachstum dieses Pilzes nötig.

Über die Wachstumstemperatur gehen, wie schon erwähnt wurde, die Ansichten noch auseinander. In der Literatur befinden sich als optimale Temperaturen Angaben über solche von 25—37°. Allgemein einig sind sich jedoch alle Forscher darüber, daß in der freien Natur die Massenentwicklungen von Leptomyces, das gleiche gilt übrigens auch für Spaerotilus, nur in den Wintermonaten auftreten.

Laboratoriumsversuche ergaben folgendes: Als Ausgangspunkt für diese Versuche wurde die Temperatur von 20° gewählt, da die bisherigen Versuche fast alle bei dieser Temperatur vorgenommen worden waren. Die Temperatur wurde dann langsam gesteigert, bei 29° wurde kein Wachstum mehr beobachtet, die Kulturen blieben aber noch lebensfähig und wuchsen bei Senkung der Temperatur auf 20° normal weiter. Bei 32° begann das vollständige Absterben der Kulturen.

Das obere Temperaturminimum für Leptomyces liegt demnach bei 31°.

Die Temperaturen unter 20° zeigen ein noch bedeutend günstigeres Bild. Sogar bei 0° wurden noch Wachstumserscheinungen festgestellt. Längeres Aussetzen der Kulturen-Temperaturen unter 0° (—4° bis —6°) scheint eine dauernde Schädigung zu bedingen; es gelang nicht, Leptomycesfäden, die dieser Temperatur ausgesetzt waren, wieder zum Wachstum zu bringen.

Nach den Vorversuchen mit Alkalien, Essigsäure, Ameisensäure und schwefliger Säure wurden nun die Versuche mit Sulfatblauge vorgenommen. Es wurde hierbei Sulfatblauge als Nährsubstanz verwendet. Die Reinkulturen wurden vorher dafür nach dem bisherigen Verfahren mit Pepton und Fleischextrakt zur kräftigen Entfaltung gebracht und dann in Wasser mit verdünnter Sulfatblauge gegeben. Um wie in den Flüssen ein bewegtes Wasser zu haben, wurden die Versuchsflüssigkeiten durch Einblasen filtrierter Luft in leichter Bewegung gehalten.

Die eingehende Analyse der verwendeten Sulfatblauge war folgende:

Spezifisches Gewicht . . . . .	1,060
Bé-Grade . . . . .	7,1°
Gesamtrockenrückstand . . . . .	12,61 Gew.-%
Davon organisch . . . . .	11,04 Gew.-%
Davon anorganisch . . . . .	1,57 Gew.-%
Gesamt-Stickstoff . . . . .	0,079 Gew.-%
Gesamt-SO <sub>3</sub> . . . . .	0,17 Vol.-%
Gesamt freie Säure . . . . .	0,53 Vol.-%
Gesamt-Zucker . . . . .	2,74 Gew.-%
Gärfähiger Zucker . . . . .	1,71 Gew.-%

Von dieser Lauge wurde in die mit destilliertem Wasser gefüllten Gläser 0,0001—5,8 Gew.-% dieser Sulfatblauge gegeben. Die Versuche wurden bei 18° ausgeführt. Die wesentlichsten Resultate der in großer Zahl vorgenommenen Versuche waren folgende:

Sulfatblauge in %	Wachstumserscheinungen
0,0001	äußerst geringes Wachstum
0,001	geringes Wachstum
0,008	mittleres Wachstum
0,04	gutes Wachstum
0,08	sehr gutes Wachstum
0,10	üppiges Wachstum
0,7	sehr gutes Wachstum
0,9	gutes Wachstum
1,4	mittleres Wachstum

Sulfitablaage in %	Wachstumserscheinungen
2,9	geringes Wachstum
3,6	kaum merkbares Wachstum
4,5	kein Wachstum
5,8	tötende Wirkung.

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß bei größter Verdünnung der Sulfitablaage von 0,0001%, also einer Verdünnung von 1 : 1000000, für Leptomitus noch immer eine Existenzmöglichkeit vorhanden ist.

Diese Verdünnung muß allerdings als Existenzminimum für Leptomitus in bezug auf Sulfitablaage angesprochen werden. Der Pilz vermag sich selbst bei dieser Verdünnung noch schwach weiter zu entwickeln, wenn auch nur in ganz beschränktem Maße. Bei einer Verdünnung von 1 : 100000 zeigt er normale Wachstumserscheinungen, wenn auch nur in mittlerem Ausmaße. Bei einer Verdünnung von 1 : 10000 vermag er sich ganz außerordentlich gut weiter zu entwickeln und beginnt bereits hier mit dem üppigen Wachstum, das sich bis zu einer Verdünnung von 1 : 1000 fortsetzt. Diese Periode kann somit als Wachstumsoptimum bezeichnet werden. Eine hundertfache Verdünnung bringt kaum noch gutes Wachstum hervor. Von hier ab nimmt die Wachstumsintensität sehr schnell ab. In 4,5%iger Lösung hört jedes Wachstum auf, und bei 5,8% vermag sich der Pilz nicht mehr lebensfähig zu erhalten.

Sulfitschlempe nennt man die Sulfitablaage, nachdem sie auf Sulfitspiritus verarbeitet ist. Ihre Zusammensetzung zeigt keine großen Abweichungen gegen diese der Sulfitablaage. Die Unterschiede beruhen nur auf der Neutralisation und Entziehung fast allen vergärbaren Zuckers. Durch den Gärprozeß kommen noch Stickstoffverbindungen in Form von Aminosäuren und Ammoniumsalzen und außerdem Phosphorsäure in geringem Maße hinein.

Die Analyse dieser Sulfitschlempe ergab folgende Werte:

Spezifisches Gewicht . . . . .	1,13
Gesamtrockenkörper . . . . .	12,06 Gew.-%
Anorganische Substanzen . . . . .	1,67 Gew.-%
Organische Substanz . . . . .	10,39 Gew.-%
Gesamtstickstoff . . . . .	0,092 Gew.-%
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	Spuren

Der Gehalt an organischen Stoffen ist der Menge nach der gleiche geblieben, er hat nur eine gewisse Veränderung erfahren, die sogenannten gärfähigen Zucker sind verschwunden, dafür sind jetzt geringe Mengen Aminosäuren und andere immer noch assimilierbare organische Stoffe hinzugekommen.

Um nun die Frage zu klären, ob diese Schlempe sich anders verhält als die Sulfitablaage, wurden die gleichen Versuche wie vorher mit Ablaage jetzt mit Schlempe wiederholt; die hauptsächlichsten Resultate waren folgende:

Sulfitschlempe in %	Wachstumserscheinungen
0,0001	kein Wachstum
0,02	ganz geringes Wachstum
0,06	geringes Wachstum
0,3	gutes Wachstum
0,9	sehr gutes Wachstum
1,2	sehr gutes Wachstum
3,2	gutes Wachstum
3,8	mittleres Wachstum
4,5	geringes Wachstum
5,4	ganz geringes Wachstum
6,2	kein Wachstum
10,5	tötende Wirkung.

Bei einer Verdünnung von 1 : 1000000 bis 1 : 100000 besteht hier für Leptomitus noch gar keine Existenzmöglichkeit. Bei 1 : 100000 zeigten sich in einigen Fällen die ersten Wachstumsanzeichen. Von ungefähr 1 : 1000 ab konnte das Wachstum als gut bezeichnet werden. Die Verdünnung 1 : 100 brachte sehr gutes Wachstum hervor, darauf nahm die Wachstumsintensität schon wieder ab. Bis zur 3,7%igen Verdünnung wuchs Leptomitus noch ganz gut und bis 4,4% mittelmäßig, geringes Wachstum herrschte, allmählich abnehmend, bis zu 6%. Bei einer 10,5%igen Verdünnung wuchsen die Pilze nicht mehr, hielten sich aber noch lebensfähig, über 10,5% begann das Absterben der Pilze.

Der Vergleich beider Versuchsergebnisse hat gezeigt, daß die Sulfitablaage schon in allergrößter Verdünnung für Leptomitus ausreichend Nährstoffe liefert, wohingegen Sulfitschlempe erst in ungefähr 100fach stärkerer Konzentration gleich günstige Wachstumsbedingungen schafft. Ein ausgesprochen üppiges Wachstum tritt bei Sulfitschlempe überhaupt nicht ein. Die Zone, die für Sulfitschlempe als sehr gutes Wachstum bezeichnet werden kann, liegt ebenfalls bei höherer Konzentration wie bei Sulfitablaage. Dagegen vermag sich der Pilz in Sulfitschlempe in höheren Konzentrationen länger lebensfähig zu erhalten.

Wenn auch durch die Vergärung der Kocherlaugen immerhin eine Verbesserung der Abwässer erreicht wird, so kann doch damit die Abwasserfrage noch nicht als gelöst bezeichnet werden, denn wir müssen bedenken, daß für 1 kg lufttrockenen Zellstoff 8 Liter Kochsäure benötigt werden und nach Beendigung der Kochung 8 Liter Ablaage ergeben müssen. Von diesen 8 Litern können im günstigsten Falle jedoch nur 5 Liter aus dem Kocher abgelassen werden, die restlichen 3 Liter werden von der fertiggekochten Stoffmasse zurückgehalten. Diese Restmenge geht nun mit dem ersten und zweiten Waschwasser direkt in die Vorfluter. In vielen Fabriken liegt dieses Verhältnis sogar noch ungünstiger; da man nicht so lange Zeit auf das Leeren eines Kochers verwenden kann, bis alle Lauge abgelaufen ist, leert man die Kocher schon früher, also unter Druck, und legt den Vorgang des Auswaschens aus dem Kocher heraus in die Stoffgruben.

Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß besonders bei kleinen Vorflutern die Abwasserkalamität durch Leptomitus dadurch gemildert werden könnte, daß man das ganze Flußbett ausmauert und die Uferwände möglichst glatt gestaltet, denn dann vermag weder Leptomitus noch Sphaerotilus sich festzuhalten und die ausgedehnten Rasen zu bilden. Allerdings müßten in diesem Falle die Uferwände ganz frei von allem Pflanzenwuchs, wie Gras, Sträucher usw. gehalten werden, denn sonst wird das Ausmauern durch diese Pflanzen illusorisch gemacht. So einfach dieses Mittel einer Ausmauerung an sich erscheint, so scheitert es doch wohl meist daran, daß eine Ausmauerung oder Betonierung eines Flußbettes in den meisten Fällen aus wirtschaftlichen Gründen kaum durchzuführen sein wird, und außerdem nur dann Hilfe bringen kann, wenn diese auf einer Strecke von mindestens 20 Kilometer flußabwärts ohne die geringste Unterbrechung durchgeführt wird.

Zusätze von Kupfersulfat oder Chlor zu den Sulfitablauenabwässern sind insofern ohne bleibenden Erfolg, als Konzentrationen, die eine wirkliche Vernichtung der Abwässerpilze bewirken, auch alle anderen Planzen töten und den Fischen gefährlich werden. [A. 192.]