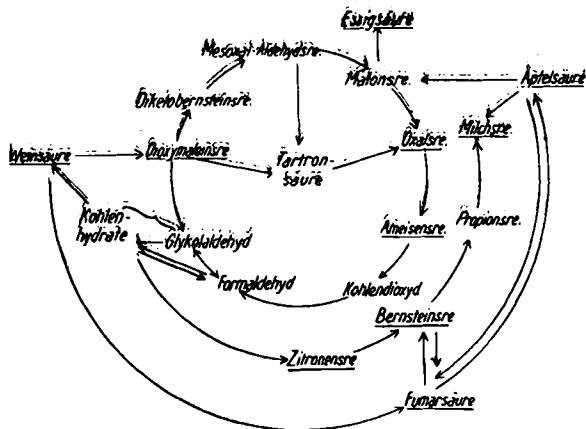


straßen im Stoffwechsel mancher Pflanzen in Frage kommt. Wir entwickelten eine solche Möglichkeit am Beispiel des Hornmohns, *Glaucium luteum* Scop. im nebenstehenden Schema.



Dort finden wir zugleich Zusammenhänge zwischen Pflanzensäuren, Zuckern und Formaldehyd, sowie weitere Umwandlungen auf Grund der geschilderten Modellversuche, die im Zusammenhang mit Assimilation oder Atmung wahrscheinlich sind. Die unterstrichenen Säuren wurden von mir, in Gemeinschaft mit Rundshagen und Keitel, bisher aus dem Hornmohn gewonnen und auf drei verschiedenen, zum Teil neuartigen Wegen (32, 33), nachgewiesen. Wir untersuchten Wurzel und Sproß sowie verschiedene Altersstadien der Pflanze gesondert, fanden hier aber keine nennenswerten Unterschiede. Auffällig ist es, daß Maleinsäure in dem Schema fehlt, obwohl große Mengen Fumarsäure aus dem Hornmohn gewonnen werden können, wie schon Probst (28) zeigte. Es ist eine alte Streitfrage, ob Maleinsäure im Organismenreich fehlt (6) oder nur zu schwierig nachzuweisen ist. Selbst in größeren Mengen Hornmohn war Maleinsäure nicht aufzufinden, obwohl wir den Nachweis sehr verfeinert hatten. Ist Weinsäure Mutter-substanz für Fumarsäure, so ist die einfachste Annahme, daß sich im Pflanzenreich aus sterischen Gründen keine Maleinsäure bildet, weil die zugehörige Meso-Weinsäure im Pflanzenreich ebenfalls fehlt.

Zum Schluß danke ich meinen Mitarbeitern Barthmeyer, Brandes, Congehl, Kalle, Keitel und Rundshagen, ferner für materielle Unterstützung Prof. Winkler, Dr. Jorre sowie der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft. [A. 32.]

Literatur:

1. A. v. Bayer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 3, 68 [1870].
2. E. C. C. Baly, I. M. Heilbron und W. E. Barker, Journ. chem. Soc. 119, 1025 [1921]; siehe auch I. Irvine, Ind. Engin. Chem. 16, 1019 [1924].
3. H. Barthmeyer, Dissertation S. 27, Hamburg 1927.
4. I. Bodnar, L. Roth und C. Bernauer, Biochem. Ztschr. 190, 304 [1927].

5. H. Butlerow, LIEBIGS Ann. 120, 295 [1861].
6. F. Czapek, Biochemie der Pflanzen 3, 87, II. Aufl., Jena 1921.
7. H. u. A. v. Euler, Ber. Dtsch. chem. Ges. 39, 44, Anm. 1 [1906].
8. H. Fenton, Journ. chem. Soc. 67, 774 [1895].
9. Derselbe, ebenda 81, 434 [1902].
10. E. Fischer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 21, 990 [1888].
11. R. Fittig, C. Daimler und H. Keller, ebenda 20, 202 [1887]. Dieselben, LIEBIGS Ann. 249, 182 [1888].
12. H. Franzen und F. Schmitt, Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 222 [1925].
13. K. Grube, PFLÜGERS Arch. Physiol. 121, 636 [1908].
14. A. L. Hagedoorn, Votr. u. Aufs. über Entw.-Mech. d. Org. Herausgegeb. v. C. Roux, Heft 12 [1911].
15. I. Holluta, Ahrendsche Sammlg. Chem. u. Chem.-techn. Votr. 28, 422 [1926].
16. Ebenda, S. 460.
17. Ebenda, S. 416, 432.
18. M. Jakobi, Biochem. Ztschr. 101, 1 [1919]; 128, 119 [1922].
19. G. Klein, Naturwiss. 13, 21 [1925], und O. Werner, Biochem. Ztschr. 168, 361 [1926].
20. G. Klein, Biochem. Ztschr. 169, 132 [1926].
21. F. Kingsbury, Journ. biol. Chemistry 75, 242 [1927].
22. O. Löw, Ber. Dtsch. chem. Ges. 21, 272 [1888]; 22, 471 [1889]; 39, 1593 [1906].
23. Moore und Webster, Proceed. Roy. Soc., London (B) 90, 168 [1918].
24. C. Neuberg, Ber. Dtsch. chem. Ges. 35, 2632 [1902].
25. Derselbe u. K. Kuroko, Biochem. Ztschr. 151, 168 [1924].
26. C. van Niel, A. Kluyver und H. Derx, ebenda 210, 234 [1929].
27. A. v. Pechmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. 21, 1417 [1888], und E. Wedekind, ebenda 28, 1845 [1895].
28. I. Probst, LIEBIGS Ann. 31, 248 [1839].
29. Th. Sabalitschka, Ber. d. Pharm. Ges. 32, 278 [1922]; Ztschr. angew. Chem. 35, 684 [1922].
30. Th. Sabalitschka und Ch. Harnisch, Apoth.-Ztg. 41, 782 [1926].
31. Ber. Schimmel, April 1901, S. 12.
32. H. Schmalfuß, Ztschr. Physiol. Chem. 131, 166 [1923].
33. H. Schmalfuß und K. Keitel, ebenda 138, 156 [1924].
34. H. Schmalfuß, Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 2101 [1924].
35. H. Schmalfuß, Ztschr. f. indukt. Abstammungs- u. Vererbungslehre 41, 292 [1926].
36. H. Schmalfuß und H. Werner, ebenda 41, 285 [1926].
37. H. Schmalfuß und H. Barthmeyer, Ztschr. physiol. Chem. 160, 196 [1926].
38. H. Schmalfuß, Biochem. Ztschr. 178, 224 [1926].
39. H. Schmalfuß und H. Barthmeyer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1035 [1927]. Schon J. Johlin, Journ. Am. Soc. 37, 892 [1915], behauptete, daß aus Kohlenhydraten pyrogen Diacetyl entstehe. Doch teilt er keine diesbezüglichen Versuche mit.
40. H. Schmalfuß, ebenda 60, 1045 [1927].
41. H. Schmalfuß, Biochem. Ztschr. 185, 70 [1927].
42. H. Schmalfuß, Naturwiss. 15, 453 [1927].
43. H. Schmalfuß und H. Barthmeyer, Ztschr. physiol. Chem. 176, 282 [1928].
44. H. Schmalfuß, Naturwiss. 16, 209 [1928].
45. H. Schmalfuß u. H. Barthmeyer, Biochem. Ztschr. 216, 330 [1929].
46. A. Trillat, Compt. rend. Acad. Sciences 142, 454 [1906].
47. Th. Weevers, Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, wisk. natk. Afd. 32, 917 [1923].
48. E. Wieland u. W. Francke, Ann. d. Chem. 464, 101 [1928].
49. G. Woker, PFLÜGERS Arch. Physiol. 176, 11 [1919].

Untersuchungen über den Jodgehalt des Abwassers.

Von Dr. R. KÖHLER,

Preußische Geologische Landesanstalt, Berlin.

(Eingeg. 16 Januar 1930.)

Die städtischen Abwässer sind meines Wissens auf ihren Jodgehalt hin noch nicht näher untersucht worden, weshalb es notwendig erscheint, festzustellen, wieviel Jod in ihnen enthalten ist, was aus dem Jod im Verlauf der Abwasserreinigung wird, und ob vielleicht eine Ausnutzung des durch die Abwässer mitgeführten

Jodes in landwirtschaftlicher Hinsicht irgendwie ermöglicht werden kann.

Die gesamte Abwasserreinigung von Groß-Berlin, auf welche sich die folgenden Untersuchungen beziehen, ist heute auf Entschlammung und nachfolgender Riesung aufgebaut. Die zur Entschlammung des Ab-

wassers dienenden Klär- oder Absatzbecken sind entweder wie z. B. in Malchow gewöhnliche Erdbecken, oder wie in Karolinenhöhe geneigte Betonbecken; in Waßmannsdorf, der modernsten und größten Reinigungsanlage Berlins, verwendet man vorteilhaft die wirksameren Emscherbrunnen (1).

Zur Untersuchung der Jodverhältnisse wurden sowohl Wasserproben in den verschiedenen Stadien der Abwasserreinigung entnommen als auch Schlammproben aus in Betrieb befindlichen Absatzbecken und von den Lagerplätzen des Schlammes im Freien. Um eine gewisse Übersicht und bessere Durchschnittswerte zu erlangen, wurden die oben erwähnten Kläranlagen herangezogen, gleichzeitig konnte ein eventueller Einfluß dieser verschiedenen technischen Verfahren der Entschlammung auf die Jodverhältnisse des Wassers gestreift werden. Zuerst wurde Abwasser aus dem Schieber entnommen, wie es aus Berlin herausgedrückt wird, vor der Entschlammung; die zweite Probeentnahme fand im Anschluß an die Entschlammung direkt hinter dem Klärbecken statt, die dritte Entnahme nach der Rieselung des Abwassers direkt aus den Drains.

Als Arbeitsmethode zur Untersuchung von Abwasser und Schlamm auf ihren Jodgehalt hin wurde die von mir an anderer Stelle (2) genauer beschriebene, etwas modifizierte Methode der Behandlung mit Pottasche nach v. Fellenberg (3) herangezogen. Die anfänglich gewählte Röhrchenform zum Ausschütteln des Jodes wurde nach den mir von R. Wache freundlichst übermittelten Angaben aus Zweckmäßigkeitsgründen etwas abgeändert. Um ein kräftigeres Durchschütteln und besseres Mischen zu erreichen, hatten die 7,5 cm langen Röhrchen in ihrem 4,5 cm messenden oberen Teile einen Durchmesser von 9 bis 10 mm, während das untere Ende nur 4 bis 5 mm Querschnitt besaß. An die colorimetrische Bestimmung des Jodes schloß sich nach der Oxydation mit Chlorwasser stets noch eine titrimetrische Bestimmung nach Winkler (4), so daß immer eine gewisse Kontrolle vorhanden war.

Die Untersuchungen lassen erkennen, daß der Jodgehalt des Abwassers verhältnismäßig hoch ist und sich über den in normalen Wässern gefundenen Werten bewegt, wenn man von den Jodgehalten absieht, die z. B. von Matthes und Wallrahe (5) für einige alkalische und gleichzeitig stark chloridhaltige ostpreußische Wässer angegeben werden. Mit fortschreitender Entschlam-

mung und Reinigung werden die Jodmengen stets geringer und kommen schließlich im gerieselten Abwasser den Jodgehalten normaler Wässer gleich.

Das am besten wirkende Emscherbrunnen-Verfahren, bei welchem eine Entschlammung bis zu 80% erzielt wird, zeigt den größten Unterschied im Jodgehalt des Abwassers vor und nach der Klärung, während bei den einfacheren Beton- und Erdabsatzbecken, bei denen die Entschlammung bis zu 20% und mehr niedriger zu veranschlagen ist, die Joddifferenz bedeutend geringer erscheint. Unter allem Vorbehalt kann somit gesagt werden, je besser ein Klärverfahren arbeitet, um so größer ist auch der Jodentzug. Dies entspricht den Erwartungen, denn durch die tieferen und wirksameren Emscherbrunnen wird bedeutend mehr Ungelöstes aus dem Abwasser entfernt; gleichzeitig wird während dieses langsamen Sedimentationsprozesses ein größerer Teil des im Abwasser in gelöstem Zustande befindlichen Jodes und desjenigen Jodanteiles, der durch die in langsamer Zersetzung begriffenen organischen Stoffe in Freiheit gesetzt wird, mitgerissen und vielleicht in adsorptiver Bindung festgehalten.

Setzt man die im Verlaufe der Reinigung des Abwassers enthaltenen Jodzahlen in Beziehung zu den jeweiligen Gehalten des Wassers an organischer Substanz — der durchschnittliche Gehalt an organischer Substanz des Trockenrückstandes pro Liter beläuft sich im frischen Abwasser auf 720 mg, nach der Entschlammung auf 390 mg und nach der Rieselung auf 100 mg —, so ist hier eine gewisse Parallelität unverkennbar, was wiederum damit übereinstimmt, daß in Böden bei Anwesenheit wesentlich größerer Mengen organischer Substanz im allgemeinen ein höherer Jodgehalt zu erwarten ist (2).

Wenn man von dem Abwasser vor der Entschlammung eine bestimmte Menge nach kräftigem Durchschütteln an der Saugpumpe filtrierte und Jodbestimmungen sowohl im Filtrat als auch im Filtrationsrückstand vornahm, wodurch gleichzeitig der Gesamtjodgehalt des Abwassers einer Kontrolle unterzogen wer-

Tabelle 1.

1 Nr.	2 Herkunft der Proben (Kläranlage)	3 Bezeichnung des Materials	4 Angewandte Menge	5 P _H	6 γ Jod/kg*) bzw. 1000 cm ³	
					trocken	feucht
1	Waßmannsdorf 1	Abwasser vor Entschlammung	500 cm ³	7,1	30	
2	Waßmannsdorf 2	Abwasser nach Entschlammung	500 cm ³	7,1	6	
3	Waßmannsdorf 3	Abwasser nach Rieselung	2000 cm ³	6,7	3,4	
4	Waßmannsdorf 1	Filtrat von Nr. 1	1000 cm ³		25	
5	Waßmannsdorf 1	Filtrationsrückstand von Nr. 4	1000 cm ³		4	
6	Waßmannsdorf I	Schlamm aus Emscherbrunnen	20 g	7,2	500	3810
7	Waßmannsdorf II	Schlamm, luftgetrocknet**)	10 g		1900	2512
8	Waßmannsdorf III	Schlamm, im Freien gelagert	25 g		648	1682
9	Malchow 1	Abwasser vor Entschlammung	500 cm ³	6,5	60	
10	Malchow 2	Abwasser nach Entschlammung	1000 cm ³	6,9	26,6	
11	Malchow 3	Abwasser nach Rieselung	2000 cm ³	7,1	2	
12	Malchow 1	Filtrat von Nr. 9	500 cm ³		54	
13	Malchow 1	Filtrationsrückstand von Nr. 12	500 cm ³		8	
14	Malchow I	Schlamm aus Erdbecken	25 g		390	1066
15	Malchow II	Schlamm, im Freien gelagert	20 g		648,5	958,5
16	Malchow III	Schlamm, im Freien gelagert***)	25 g	8,3	560	1920
17	Karolinenhöhe 1	Abwasser vor Entschlammung	500 cm ³	8,0	52	
18	Karolinenhöhe 2	Abwasser nach Entschlammung	1000 cm ³	7,95	21,2	
19	Karolinenhöhe 3	Abwasser nach Rieselung	2000 cm ³	7,9	8	
20	Karolinenhöhe 1	Filtrat von Nr. 17	500 cm ³		50	
21	Karolinenhöhe 1	Filtrationsrückstand von Nr. 20	500 cm ³		4	
22	Karolinenhöhe I	Schlamm aus Betonbecken	25 g		520	5890
23	Karolinenhöhe II	Schlamm, im Freien gelagert	25 g		648	2780

*) 1 γ = 0,000001 g Jod.

**) Ein Teil des Schlammes I wurde unter öfterem Umrühren durch mehrere Tage langes Stehen im Zimmer zur Lufttrockene gebracht.

***) Dieser Schlamm wurde zu einem späteren Zeitpunkte an anderer Stelle der gleichen Kläranlage entnommen.

den konnte, da ja die Summe bei diesen beiden Einzelbestimmungen dem Gesamtjod entsprechen muß, so zeigte sich, daß diese Forderung innerhalb der Fehlergrenzen sehr gut zutrifft (vgl. die Zusammenstellung in Tabelle 1).

Der größte Teil des im Abwasser vorhandenen Jodes ist den gelösten bzw. feiner dispersen Anteilen zuzuschreiben und findet sich im Filtrat vor, das durch kolloide Teilchen noch schmutzig-trübe und grünlich gefärbt erscheint. In dem verhältnismäßig geringen Filtrationsrückstand — der aber bei dem Abwasser von Malchow den beiden anderen Wasserproben gegenüber ungefähr die dreifache Menge betrug — ist zwar dem Filtrat gegenüber bedeutend weniger Jod vorhanden, aber man erkennt sofort, daß der Jodgehalt des Filtrationsrückstandes und somit der größeren Anteile des Abwassers an sich absolut genommen höher sein muß, da ja diese geringen Jodmengen sich nur auf wenige Kubikzentimeter Unlösliches beziehen.

Tabelle 2.

Nr. (Tab. 1)	Abwasserschlam (Kläranlage)	γJod/kg Schlamm		Gehalt d. Schlammes in %		
		feucht	trocken	H ₂ O	Glüh- verlust*	Asche
6	Waßmannsdorf I	500	3810	86,88	8,17	4,95
7	Waßmannsdorf II	1900	2512	24,38	44,04	31,58
8	Waßmannsdorf III	648	1682	61,48	16,63	21,89
14	Malchow I	390	1066	63,43	11,03	25,54
15	Malchow** II	648,5	958,5	32,34	24,60	43,06
16	Malchow III	560	1920	70,79	15,63	13,58
22	Karolinenhöhe I	520	5890	91,17	6,85	1,98
23	Karolinenhöhe II	648	2780	76,69	14,99	8,32

*) Der Glühverlust kommt im wesentlichen dem Gehalt an organischer Substanz gleich; der Stickstoffgehalt der Trockensubstanz beträgt i. M. 1,5%.

**) Schlamm Malchow II hatte mehrere Monate gelagert, Malchow III nur 2 Wochen.

Trotz der teilweise großen Unterschiede im Jodgehalt des frischen und des gelagerten Schlammes der verschiedenen Kläranlagen lassen die in Tabelle 2 zusammengefaßten Untersuchungsergebnisse doch erkennen, daß eine merkliche Jodanreicherung im Frischschlamm zu verzeichnen ist. Als mittlere Jodgehalte, bezogen auf Trockensubstanz, kann man für Frischschlamm etwa 3580 γ/kg, für gelagerten Schlamm etwa 1840 γ/kg annehmen.

Daß der Jodgehalt des im Freien gelagerten Schlammes dem Frischschlamm gegenüber niedriger gefunden wurde, ist bei der großen Flüchtigkeit des Jodes nicht zu verwundern, denn auch im gelagerten Schlamm geht die langsame Zersetzung der organischen Substanz, wenn auch jetzt mehr oder weniger geruchlos weiter, das in Freiheit gesetzte Jod entweicht. Mit der Abnahme des Wassergehaltes des Schlammes beim Lagern im Freien werden selbstverständlich die mineralischen Aschenbestandteile angereichert. Die Untersuchungen des Glührückstandes der verschiedenen Schlammproben zeigten unter dem Mikroskop Quarzteilechen und toniges Material und ergaben für die Proben von Waßmannsdorf und Karolinenhöhe die Beschaffenheit eines feinsandigen Lehm, für Malchow eines lehmigen Feinsandes.

Rechnet man mit einem durchschnittlichen Gehalt von 45 γ Jod im Liter Abwasser, einer Zahl, die sicherlich nicht zu hoch gegriffen ist, so würde dies bei der heute gewiß 250 Millionen¹⁾ m³ betragenden jährlichen Abwassermenge Berlins bedeuten, daß allein hierdurch in einem Jahre die gewaltige Menge von etwa 11 250 kg

Jod aus Berlin herausbefördert würde. Davon entweichen gut 7000 kg in die Luft, 3200 kg finden sich im entschlammten Abwasser, und davon noch etwa 1000 kg im gerieselten, während 800—1000 kg im Schlamm zurückgehalten werden.

Die Kläranlage Waßmannsdorf, die ungefähr $\frac{1}{8}$ der Berliner Abwässer mit einer täglichen mittleren Belastung von 77 400 m³ verarbeitet, erzeugte im Jahre 1928 etwa 25 000 m³ an gelagertem Schlamm, der durchweg als Dünger abgefahren wurde. Da nun 1 m³ gelagerter Schlamm ein durchschnittliches Gewicht von 0,9 t aufweist, würde bei einem angenommenen Jodgehalt des Schlammes von 648 γ/kg die den Pflanzen zugeführte Jodmenge ungefähr 14,58 kg betragen haben.

Wenn auch diese rohe Aufstellung keinerlei Anspruch auf absolute Gültigkeit beanspruchen kann, so geht aus den Untersuchungen dennoch klar hervor, daß nur ein kleinerer Jodanteil im Schlamm selbst verbleibt.

Auf die Tatsache, daß durch natürliche oder künstliche Filtration Verluste des im Wasser gelösten Jodes eintreten, hat namentlich Gonzenbach (6) bei seinen Untersuchungen über die Ursachen des Kropfauftritts in Holland hingewiesen. Um die Richtigkeit dieser Ansicht zu prüfen, stellte Don (7) Versuche mit Filtersanden und künstlichen Filtermaterialien an, aus denen ein gewisser, wenn auch nur geringer Jodverlust durch Filtration klar hervorgeht. Aus unseren Untersuchungen über den Jodgehalt des Abwassers vor und nach der Rieselung durch die mehrere Meter tiefen Bodenschichten ergibt sich, daß ein gewisser Teil des Jodes auch durch die stark adsorptiven Kräfte dieses Bodens festgehalten wird. Da diese Untersuchungen in der vegetationsfreien, kälteren Jahreszeit vorgenommen wurden, kommt ein Jodentzug durch die Pflanzen in Fortfall, so daß die Unterschiede im Jodgehalt vor und nach der Bodenfiltration noch schärfer hervortreten.

Um nun festzustellen, ob der Abwasserschlamm als Joddünger angesehen werden kann, wurde lediglich der Jodgehalt der Pflanzen verfolgt, während die übrigen im Abwasserschlamm vorhandenen eigentlichen Pflanzennährstoffe unberücksichtigt bleiben mußten. Bei den angestellten Gefäßversuchen wurde, um in möglichst kurzer Zeit bereits greifbare Resultate erhalten zu können, die von Neubauer (8) angegebene Keimpflanzenmethode herangezogen, auf deren Brauchbarkeit für Untersuchungen über die Aufnahmefähigkeit von Jod durch Roggen schon an anderer Stelle (2) von mir hingewiesen wurde.

Der Abwasserschlamm wurde mit nährstofffreiem Glassand und zum Teil mit einer bestimmten Bodenmenge gut verrieben und vermengt, der im gelagerten und auch im lufttrockenen Schlamm noch vorhandene Wassergehalt bei den einzelnen Versuchsgruppen zu etwa 60 bis 80% mit in Rechnung gesetzt und namentlich bei der ersten Wassergabe berücksichtigt. Um genügend Ausgangsmaterial für die Joduntersuchungen zu erhalten, wurden stets vier Gefäße mit Original Petkuser Roggen vollkommen gleichmäßig angesetzt und dann zusammen analysiert, so daß zu jeder einzelnen Untersuchung ungefähr 10 g pflanzliches Trockenmaterial vorlag. In Tabelle 3 finden sich die Versuchsanordnung und die Ergebnisse der Joduntersuchungen zusammengestellt. Der zu diesen Versuchen angewandte kalkhaltige Lössboden, Kartoffelacker von Tackau, zeigte nachstehende Analysenzahlen:

H₂O = 2,40%; CaCO₃ = 4,73%; Humus = 4,31%; P₂O₅ = 0,09%; K₂O = 0,22%; N = 0,53%; pH = 6,85%; Jod = 84 γ %.

¹⁾ Die im Jahre 1927 gereinigte Abwassermenge von Groß-Berlin betrug 240 Mill. m³; der Schlammgehalt des Abwassers beträgt ungefähr 7,6 cm³ bzw. 340 mg Trockensubstanz pro Liter. Die Rieselfelder Berlins umfassen etwa 11 000 ha Land.

Tabelle 3.

Gruppe	Versuchsanordnung	γ Jod je Gefäß	γ Jod je Gruppe	Gefunden γ Jod je Gruppe 4 Gefäße
I	Nur Sand (Blindversuch)	—	—	6,5
II	100 g Boden (Grundversuch)	84 + 0 = 84,0	336,0	11,0
III	75 g Boden 25 g Schlamm Nr. 8*)	63 + 16,2 = 79,2	316,8	9,0
IV	50 g Boden 50 g Schlamm Nr. 8	42 + 32,4 = 74,4	297,6	8,0
V	100 g Schlamm Nr. 8	0 + 64,8 = 64,8	259,2	11,5
VI	75 g Boden 25 g Schlamm Nr. 7	63 + 47,5 = 110,5	442,0	13,5
VII	12,5 g Schlamm Nr. 16	7	28	8,0
VIII	25 g Schlamm Nr. 16	14	56	9,4
IX	50 g Schlamm Nr. 16	28	112	10,6
X	100 g Schlamm Nr. 16	56	224	11,2

*) Schlamm Nr. 7, 8 u. 16 vergleiche Tabellen 1 u. 2.

Die Keimfähigkeit des Blind- und Grundversuches sowie der Gruppen VII bis X ergab sich zu 97 bis 98%, während sie bei den restlichen schlammgedüngten Gruppen III bis VI durchschnittlich 2 bis 3% niedriger zu liegen kam. Alle schlammgedüngten Gruppen zeigten innerhalb dieser kurzen Wachstumsperiode den Gruppen I und II gegenüber eine bessere Entwicklung, die Sprosse waren etwas stärker im Halm, durchschnittlich 1 bis 2 cm höher, zeigten ein kräftigeres Grün und erschienen durch Entfaltung des zweiten Blattes buschiger; allein bei den hohen Schlammgehalten aufweisenden Versuchsgruppen V und X war zunächst ein ungleichmäßiges Auflaufen und eine bis zum Schluß nur sehr mäßige Wurzelentwicklung zu beobachten.

Folgerungen:

Einmal ist, abgesehen von der nur Schlamm enthaltenden Gruppe V, eine gewisse Parallelität zwischen den von den Pflanzen innerhalb dieser kurzen Vegetationsperiode aufgenommenen Jodmengen und den pro Gefäß bzw. pro Gruppe im Nährboden vorhandenen Jodgehalten trotz der teilweise recht geringen Unterschiede der einzelnen Versuchsgruppen unverkennbar. Andererseits erhellt aus diesen Gefäßversuchen, daß der Roggen stets nur einen geringeren Teil des ihm zur Verfügung stehenden Jodes aufzunehmen imstande ist, und daß der Jodentzug durch die Pflanzen mit steigendem vorliegendem Jodgehalt im Nährboden prozentual immer geringer wird, was namentlich aus den Ergebnissen der Versuchsgruppen VII bis X ersichtlich ist; obwohl die Differenzen im vorliegenden Jodgehalt von Gruppe zu Gruppe größer werden, werden die Unterschiede der durch Roggen aufgenommenen Jodmengen bei diesen letzteren Serien ständig kleiner. Daß hierbei keine genaue Gesetzmäßigkeit und scharfe Proportionalität zwischen vorliegendem und assimiliertem Jod erhalten wurde, stand von vornherein zu erwarten.

Was nun die Jodverhältnisse des in wechselnden Mengen gegebenen Abwasserschlamms anbelangt, so konnte durch stufenweisen Ersatz von Boden durch Schlamm keine bestimmte Gesetzmäßigkeit hinsichtlich des in die Pflanzen aus dem Schlamm selbst übergegangenen Jodes gefunden werden. Betrachtet man jedoch von diesem Gesichtspunkte aus die Gruppen VII bis X, bei denen nur Sand mit von Gruppe zu Gruppe steigenden Mengen des gleichen Schlamms angewandt wurden, so zeigen die Resultate deutlich, daß durch gesteigerte Schlammabgaben als Nährboden, wodurch die den Pflanzen zur Verfügung stehenden Jodmengen stetig vermehrt wurden, der Jodgehalt der geernteten Roggensprosse in gleicher Richtung erhöht wird. Daß

das Jod des gelagerten Abwasserschlamms, trotz der schlechten Wurzelentwicklung bei erhöhten Schlammabgaben, als den Pflanzen verhältnismäßig leichter zugänglich anzusehen ist, lassen namentlich die Ergebnisse der Gruppen V und X klar erkennen; obwohl der Jodgehalt im Nährboden bei diesen nur hohen Schlammgehalten aufweisenden Gruppen etwa 20–30% niedriger ist als derjenige des nur Boden enthaltenden Grundversuches (II), sind die seitens der Pflanzen innerhalb 18 Tagen aufgenommenen Jodmengen die gleichen. Die Jodaussnutzung berechnet sich beim Grundversuch zu 3,2%, bei den stark schlammhaltigen Gruppen V und X dagegen zu 4,4 bzw. 5%, d. h. zu etwa 40–50% mehr. Man kann somit den Abwasserschlamm in gewisser Hinsicht als Joddünger ansprechen.

Diese letzteren Untersuchungen tragen nur orientierenden Charakter und lassen sich nicht ohne weiteres auf die Praxis übertragen; zur Erlangung einwandfreier Resultate sind bis zur Ernte durchgeführte Untersuchungen mit Roggen und anderen geeigneten Pflanzen auf Versuchsfeldern unerlässlich. Um aber auch im Rahmen dieser Arbeit wenigstens einen gewissen Anhalt über diese praktischen Ausblicke zu erlangen, sollen zum Schluß noch einige Jodbestimmungen von im Freien gewachsenen Pflanzen angeführt werden.

Die zur Untersuchung benutzten Pflanzen — Wiesengräser und Winterroggen — waren entweder auf seit zwei Jahren nicht mit gelagertem Abwasserschlamm oder anderen jodreicheren Materialien gedüngtem, oder aber auf schlammgedüngtem Naturland gewachsen. Die bei den Gefäßversuchen beobachteten und bereits beschriebenen Wachstumserscheinungen machten sich auch bei den im Freien wachsenden Pflanzen geltend; die auf schlammgedüngtem Boden stehenden Pflanzen zeigten einen üppigeren Wuchs und ein kräftigeres Grün. Es wäre aber verfehlt, diese Erscheinungen etwa nur auf den Jodgehalt des Abwasserschlamms zurückzuführen.

Die Joduntersuchungen der im Freien gewachsenen Pflanzen, von denen nur kurz über dem Boden abgeschnittene Halme zur Verwendung gelangten, wurden Anfang Mai vorgenommen; die Halme des Roggens hatten eine durchschnittliche Länge von 18 cm. Die Ergebnisse sind aus Tabelle 4 ersichtlich.

Tabelle 4.

Nr.	Entnahme	Bezeichnung des Materials	H ₂ O	Angew. Menge	γ Jod/kg	
			%		g	feucht trocken
1	Flur Malchow	Gras, Herbst 1928 gedüngt	66,70	25	320	961
2	"	Gras, nicht gedüngt	63,93	25	240	665,4
3	"	Roggen, nicht gedüngt	76,05	50	144	601,2
4	Flur Rudow	Roggen, nicht gedüngt	76,84	50	136	587,2
5	"	Roggen, gedüngt*)	75,76	50	180	742,6
6	"	Roggen, gedüngt**)	77,61	50	172	768,2

*) Herbst 1927 (Kartoffeln) und Herbst 1928 (Winterroggen) mit gelagertem Abwasserschlamm (Schlick) gedüngt.

**) Herbst 1928 gedüngt mit Schlick und Rieselwasser.

Bereits diese wenigen Untersuchungen führen einen Unterschied im Jodgehalt der auf gedüngtem und nicht gedüngtem Naturland gewachsenen Pflanzen deutlich vor Augen. Sowohl bei Gras als auch bei Roggen ist der stets höhere Jodgehalt der mit Abwasserschlamm gedüngten Pflanzen unverkennbar; beim Roggen beträgt der Unterschied einige 20%. Dieser erhöhte Jodgehalt dürfte auch beim längeren Stehen der Pflanzen bis zur Ernte wenigstens teilweise erhalten bleiben.

Zusammenfassend kann somit gesagt werden: Die städtischen Abwässer sind als verhältnismäßig jodreich anzusprechen und entführen alljährlich ganz beträchtliche Jodmengen aus den Siedlungen. Mit der Abnahme des Gehaltes an organischer Substanz im Verlaufe der Abwasserreinigung sinkt in gleicher Weise der Jodgehalt bis auf wenige γ/l im gerieselten Wasser. Das Jod des frischen Abwassers entweicht zum größten Teil in die Luft, teils wird es durch die Vorfluter den Flüssen zugeführt, während ein gewisser Teil sich im Abwasserschlamme ansammelt. Durch die Bodenfiltration bei der Rieselung des Abwassers konnte ein deutlicher Verlust an Jod festgestellt werden. Sowohl durch Gefäßversuche mit Roggen als auch durch Untersuchung im Freien gewachsener Pflanzen wurde ersichtlich, daß durch Düngung mit Abwasserschlamme sich eine gewisse Joderhöhung in den Pflanzen erzielen läßt. Allein diese Befunde berechtigen schon zu der Annahme, daß auch die auf den Rieselfeldern selbst gedeihenden Pflanzen jodreicher sein werden, da ja durch die mehrfache

Berieselung während einer Wachstumsperiode dem Boden größere Jodmengen zugeführt werden.

Der Stadt Berlin möchte ich auch an dieser Stelle für die mir freundlichst erteilten Auskünfte und die Unterstützung bei der Entnahme der Proben meinen Dank aussprechen.

[A. 34.]

Literatur:

1. H. Bach, Die Abwasserreinigung, 1927. — Hahn u. Langbein, 50 Jahre Berliner Stadtentwässerung, 1928.
2. R. Köhler, Ztschr. angew. Chem. 42, 192 [1929]; s. a. Mitt. a. d. Laborat. d. Preuß. Geolog. Landesanstalt, Berlin 1928, Heft 7.
3. Th. v. Fellenberg, Das Vorkommen, der Kreislauf und der Stoffwechsel des Jodes, München 1926.
4. L. W. Winkler, Ztschr. angew. Chem. 28, 496 [1915].
5. Matthes u. Wallrabe, Ztschr. Phys.-Ökonom. Ges. zu Königsberg, Band 66, 1 [1927].
6. Gonzenbach, Ztschr. angew. Chem. 38, 731 [1925].
7. Don, Ztschr. Kolloidchemie 38, 334 [1926].
8. Neubauer u. Schneider, Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. A 1923, 343.

Analytisch-technische Untersuchungen

Leitfähigkeitstitrationen mit visueller Beobachtung in siedenden Lösungen.

Von G. JANDER, O. PFUNDT und H. SCHORSTEIN.

Allgemeines chemisches Universitäts-Laboratorium, Göttingen.

(Eingeg. 14. Februar 1930.)

1. Allgemeines.

Viele Fällungsreaktionen ergeben bei Zimmertemperatur die gewünschte Endzusammensetzung des Niederschlages erst nach einigem Stehen. Konduktometrisch¹⁾ bemerkt man dabei, daß die nach jedem Zusatz eines Reagensanteiles sofort gemessene Leitfähigkeit der zu titrierenden Flüssigkeit noch veränderlich ist. Sie strebt im Laufe kürzerer oder längerer Zeit einem Endwert zu. Von den bekannteren Reaktionen dieser Art seien hier nur zwei genannt: einmal die direkte Fällung von Sulfation durch Bariumion²⁾ in verdünnter, wässriger Lösung, und ferner die Fällung von Calciumion durch Oxalation³⁾. Mitunter kann man eine schnellere Einstellung der Endleitfähigkeit durch Zugabe von mehr oder weniger Alkohol zu der zu titrierenden Flüssigkeit erreichen. Jedoch sind auch andere, neben der zu bestimmenden Stoffart etwa noch vorhandene Salze in den Wasser-Alkoholgemischen erheblich unlöslicher und können die beabsichtigte Fällungsreaktion stören. Das ist der Fall, wenn man das Sulfation neben verhältnismäßig viel Calciumionen in wässrig-alkoholischer Flüssigkeit durch Bariumacetatlösung konduktometrisch bestimmen will³⁾, eine Kombination, welche z. B. bei der Untersuchung von Trink- und Gebrauchswässern wohl sehr häufig vorkommen wird. Bei höheren Temperaturen aber stellen sich die erwähnten Endleitfähigkeiten auch in alkoholfreien, rein wässrigen Lösungen sehr schnell ein.

Leitfähigkeitstitrationen bei höheren Temperaturen schienen nun zunächst insofern etwas mißlich zu sein,

als man sich dabei wegen der starken Abhängigkeit des Leitvermögens von der Temperatur eines sicher arbeitenden Thermostaten bedienen mußte. Diese Unbequemlichkeit ließ sich aber in einigen Fällen auf ein sehr geringes Maß reduzieren, weil mitunter das konduktometrische Titrieren direkt mit der Flamme beheizter, siedender Flüssigkeiten nicht nur möglich war, sondern sogar zu sehr genauen und ausgezeichnet reproduzierbaren Leitfähigkeitswerten führte. Wenn allerdings die zu titrierenden Flüssigkeiten starke Neigung zum Siedeverzug zeigten, ließ sich in der angedeuteten Weise nicht arbeiten. Es mußte dann das Leitfähigkeitsgefäß von außen durch den Dampf einer konstant siedenden Flüssigkeit beheizt werden.

Voraussetzung für die hier gedachten Fällungsanalysen ist natürlich, daß die Löslichkeit des betreffenden Niederschlages bei Siedetemperatur nicht zu hoch ansteigt. Eine gewisse, gesteigerte Löslichkeit — gegenüber der bei Zimmertemperatur — kann aber durchaus in Kauf genommen werden. Bei der Auswertung konduktometrischer Titrations zeichnet man ja die jedesmal gemessene Leitfähigkeit der Lösung oder eine Proportionale davon in Abhängigkeit von der hinzugesetzten Menge Reagenslösung auf Koordinatenpapier auf, wobei sich der Äquivalenzpunkt als Schnittpunkt zweier gerader Linien ergibt. Den Äquivalenzpunkt selbst braucht man also gar nicht direkt durch eine Titration zu treffen, er ergibt sich in einfachster Weise durch das Verlängern zweier gerader Linien. Diese gradlinige Extrapolation geschieht nun über solche Abschnitte des Leitfähigkeitsverlaufes hinaus, in denen die Löslichkeit des Niederschlages entweder durch die noch vorhandenen, zu bestimmenden Ionen oder aber durch die des Reagensüberschusses bedeutend herabgesetzt ist.

2. Die Apparatur und die Arbeitsweise.

Zu unseren Versuchen benutzten wir die Apparaturen⁴⁾ für die Leitfähigkeitstitrationen mit visueller Beobachtung, über welche wir im Laufe ihrer Entwicklung verschiedentlich be-

⁴⁾ Siehe folgende Seite.

¹⁾ Wir denken in diesem Zusammenhange selbstverständlich nur an Reaktionen, welche sich wegen des Fehlens eines geeigneten Indikators nicht durch die üblichen Titrationsverfahren erfassen lassen, sondern erst bei Zuhilfenahme physikalisch-chemischer Messungen als Grundlage einer maßanalytischen Methode verwertet werden können.

²⁾ Vgl. hierzu z. B.: J. M. Kolthoff, Konduktometrische Titrations, Dresden und Leipzig 1923, Seite 69 und 77.

³⁾ H. Fehn, G. Jander u. O. Pfundt, Ztschr. angew. Chem. 42, 158 [1929]; vgl. auch J. M. Kolthoff, l. c.